



Case 2105+

320975

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE ANTRAQUINONA ACIDOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes de entraquinona ácidos, procedimiento para su preparación, su utilización para teñir y estampar material fibroso natural y sintético conteniendo poliamida, así como, como

5. producto industrial, el material fibroso teñido y estampado con ello.

Para el campo de aplicación deseado en la tintorería, existe una gran necesidad de colorantes, que tengan un buen poder de igualación y migración. Sin embargo estas propiedades son frecuentemente empíricas, enlazadas con solidez

10.

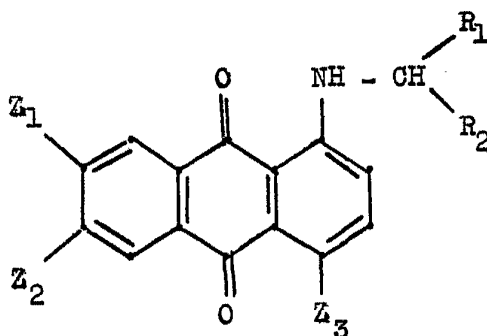
320975



a la humedad insatisfactoria; en especial una ausencia dominante hasta ahora en colorantes azul brillante de la serie de la antraquinona, que son sólidos a la humedad con buen poder de migración e igualación.

5. Ahora se ha hallado que colorantes, que son sólidos a la humedad, con buen poder de migración e igualación y además también sólidos a la luz en forma sorprendente y muy brillantes, se obtienen al hacer reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula I

10.



(I)

15.

en la que

20. R_1 y R_2 significan, cada una, un grupo alquílico inferior,

Z_1 y Z_2 significan, cada una, hidrógeno o halógeno y

Z_3 significa un sustituyente sustituible por un grupo fenilamínico,

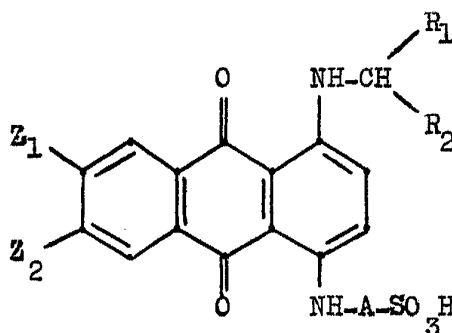
25. con una fenilamina que muestra por lo menos un átomo de hi-



320975

drógeno sustituible en posición nuclear, que puede ser sustituido en el núcleo mediante grupos alquilo, alcoxi, o alcancoilamino inferiores, el grupo trifluorometílico, y el compuesto obtenido se sulfona para llegar a un colorante entra-

5. quinónico ácido de la fórmula II



(II)

10.

en la que

15.

A significa un radical fenilénico, que puede estar sustituido mediante grupos alquilo, alcoxi, o alcancoilamino inferiores, el grupo trifluorometílico o halógenos y

R_1 , R_2 , Z_1 y Z_2 tienen la significación indicada bajo la fórmula I.

20.

Los grupos alquílicos inferiores en las posiciones de R_1 y R_2 muestran de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono.

25.

Si Z_1 y Z_2 significan halógenos, se trata en especial de cloro o bromo.

320975
320975



En los compuestos especialmente valiosos de la fórmula II, R_1 significa el grupo metílico, R_2 el grupo metílico o etílico y Z_1 y Z_2 significan, cada una, hidrógeno.

- Z_3 de la fórmula I significa por ejemplo halógeno, como cloro, bromo, el grupo hidroxílico o un grupo alcoxi inferior como el grupo metoxi, el grupo nitro o amino. Sin embargo, Z_3 representa de preferencia cloro o bromo.
- 5.

- Si el radical fenilénico A está sustituido en la fórmula II mediante grupos alquílicos o alcoxi inferiores, estos grupos muestran ventajosamente de 1 a 4 átomos de carbono; si está sustituido mediante halógeno, se trata aquí en especial de fluor, cloro o bromo. Como grupos alcancilamínicos inferiores cuyo radical alcancilo muestra de preferencia de 2 a 4 átomos de carbono, pueden entrar en consideración por ejemplo, el grupo propionilamino o en especial el grupo acetilamino. Los sustituyentes citados en el radical fenilénico A pueden estar presentes unitariamente o en cualquier combinación de 2 o, en casos especiales en combinación de 3.
- 10.
- 15.

- Los materiales de partida de la fórmula I, se obtienen, según procedimiento conocido, por ejemplo mediante cloración o bien bromación o bien nitración del compuesto 1-N-alquil secundario-amino-antraquinónico correspondiente e intercambio a lo sumo del cloro o bromo en posición 4 mediante el grupo hidroxilo o un grupo alcoxi inferior o bien mediante reducción a lo sumo del grupo nitro a grupo amino.
- 20.
- 25.



320975

Los compuestos de partida de la fórmula I, en los que Z_3 significa el grupo hidroxílico, pueden obtenerse asimismo mediante reacción de 1,4-dihidroxi-antraquinona, eventualmente en mezcla con su compuesto leuco, con la alquilamina secundaria correspondiente. También se puede hacer reaccionar directamente al producto intermedio sin aislación, cuya sulfonación da el producto final de acuerdo con la fórmula II.

- 5.
- La reacción del compuesto antraquinónico de la fórmula I con la fenilamina, de acuerdo con la definición,
10. se efectúa por ejemplo en solución o bien en la fusión de la fenilamina excedente de acuerdo con la definición, o en un disolvente orgánico no cooperante en la reacción. Como disolventes son aquí apropiados, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, como tolueno, xilenos o naftalina o hidrocarburos aromáticos, halogenados o nitrados, como clorobenceno, diclorobencenos y triclorobencenos o bien nitrobenceno, o hidrocarburos alifáticos halogenados, como tricloroetileno, además
15. alcoholes, por ejemplo alcanoles inferiores, como n-butanol, butanol secundario o monoalquiléter de etilenglicol, por ejemplo mono-metiléter o monoetiléter de etilenglicol, además
20. compuestos hidroxí aromáticos, por ejemplo fenol y sus homólogos o bases de nitrógeno terciarias, como piridina.

- En caso de que se utilice como material de partida, un compuesto antraquinónico de la fórmula I, en la que Z_3
25. signifique halógeno, en especial cloro o bromo, se trabaja

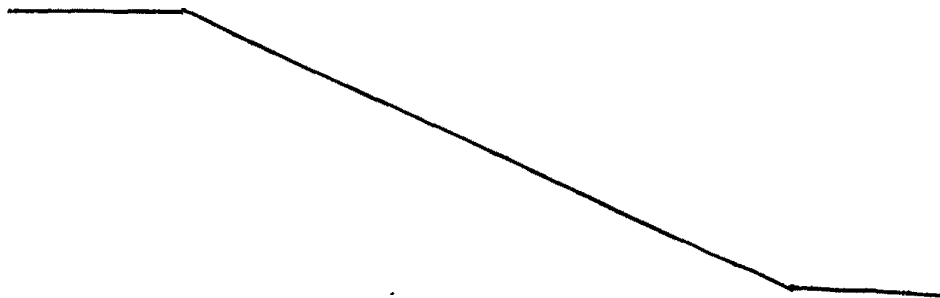


convenientemente en presencia de cobre o un compuesto de cobre como cloruro de cobre (I), así como un agente neutralizador de ácido y ventajosamente a temperatura elevada.

- Como agente neutralizador de ácido se utiliza en especial, un exceso de la fenilamina de acuerdo con la invención, eventualmente junto con una sal alcalina de un ácido graso inferior o del ácido carbónico como acetato sódico o potásico o bien bicarbonato sódico o carbonato sódico, o con un hidróxido alcalino, como hidróxido sódico o potásico, o también óxido de magnesio.
- 5.
- 10.

- La sulfonación del compuesto 1-N-alkil secundario-amino-4-fenilamino-antraquinónico obtenido, se efectúa según métodos usuales, por ejemplo en ácido sulfúrico concentrado o en oleum bajo condiciones medias por ejemplo a temperatura ambiente o con ácido clorosulfónico en un disolvente no cooperante en la reacción.
- 15.

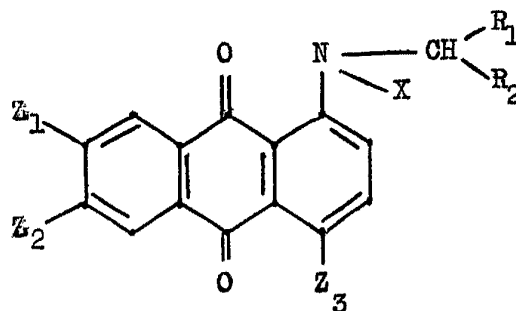
Una primera modificación del procedimiento, de acuerdo con la invención, consiste en que un compuesto antraquinónico de la fórmula III



320975



5.



(III)

en la que

X significa un radical acílico y

10. R_1 , R_2 , Z_1 , Z_2 y Z_3 tienen la significación indicada precedentemente bajo la fórmula I,

se hace reaccionar con una fenilamina que muestra por lo menos un átomo de hidrógeno de posición nuclear, reemplazable, que puede estar sustituido mediante grupos alquílico, alcoxi o alcanoilamínico inferiores, el grupo trifluorometílico o mediante halógenos, y el compuesto 1-(N-acil-N-alquil-amino secundario)-4-fenilamino-antreaquinónico obtenido se sulfona y saponifica en cualquier sucesión para llegar a un colorante de la fórmula II.

- 15.
20. X significa por ejemplo un radical carbacílico, en especial un radical alcanoilico, por ejemplo el radical formílico, acetílico o propionílico; un radical aroílico, como el radical benzoílico; un radical alquilsulfonílico, como el radical metilsulfónico; o un radical arilsulfonílico, como el radical fenilsulfonílico o p-metilfenilsul-
- 25.



fonílico. De preferencia X significa el radical acetílico.

Los materiales de partida de la fórmula III se obtienen, según métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de un compuesto antraquinónico de la fórmula I, con

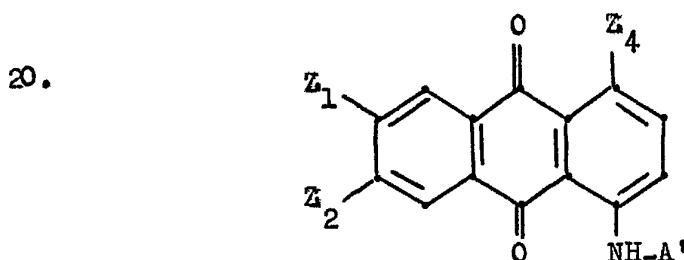
5. un agente de acilación que introduce el radical X, sobre todo con cloruro o bromuro acetílico o con anhídrido acético.

La reacción del compuesto antraquinónico de la fórmula III, con la fenilamina de acuerdo con la definición se efectúa como se describe en el primer procedimiento. El compuesto

10. 1-(N-acil-N-alquilamino secundario)-4-fenilamino-antraquinónico se saponifica primero de preferencia y a continuación se sulfona. La saponificación se efectúa ventajosamente en medio ácido acuoso, por ejemplo en ácido sulfúrico conteniendo agua y ventajosamente a temperatura elevada. Se sulfona

15. como se describe en el primer procedimiento.

Una segunda modificación del procedimiento, según la invención, consiste en que un compuesto antraquinónico de la fórmula IV



25. en la que

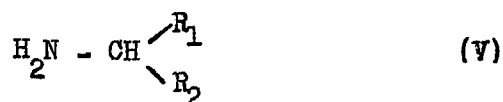


5. A' significa un radical fenílico que muestra un átomo de hidrógeno de posición nuclear reemplazable, que puede ser sustituido mediante grupos alquilo, alcoxi o alcancilamínico inferiores, el grupo triclorometílico o halógenos y,

Z₄ significa un radical intercambiable por un grupo N-alquileamínico secundario y

Z₁ y Z₂ tienen la significación precitada,

10. se hace reaccionar con una alquileamina secundaria de la fórmula V



15.

en la que

R₁ y R₂ tiene la significación indicada bajo la fórmula I,

20. y el compuesto obtenido se sulfona para llegar al colorante de la fórmula II.

25. Para sustituyente del radical fenílico A' es aplicable el mismo que se cita en el primer procedimiento sobre el sustituyente de A. Z₄ significa, como Z₃, el grupo hidroxilo o un grupo alcoxi inferior, el grupo amino, nitro o



en especial cloro o bromo.

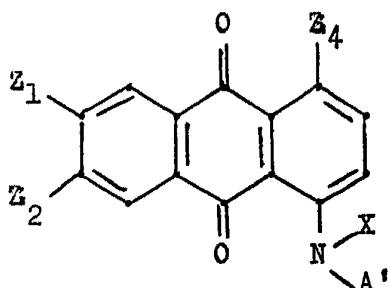
Los materiales de partida de la fórmula IV son conocidos o pueden prepararse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante reacción de 1-cloro- o bien 1-bromo- o

5. bien 1-nitro-4-alcoxi inferior-antraquinona con la fenilamina $A'-NH_2$ y eventualmente mediante transformación del cloro o bien bromo en un grupo alcoxi inferior o bien, en todo caso, reducción del grupo nitro o grupo amino.

10. Los compuestos de partida de la fórmula IV, en los que Z_4 significa el grupo hidroxílico, pueden prepararse mediante reacción de 1,4-dihidroxi-antraquinona, eventualmente en mezclas con sus compuestos leuco, con la fenilamina $A'-NH_2$. Se puede hacer reaccionar sin aislamiento directamente al producto intermedio, cuya sulfonación da el producto final de acuerdo con la fórmula II.
- 15.

- La reacción de los compañeros de reacción de las fórmulas IV y V se efectúa de preferencia en modo y forma igual, como se indica en el primer procedimiento para la reacción del compuesto de antraquinona de la fórmula I con la fenilamina allí definida.
- 20.

Una tercera modificación del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que un compuesto de antraquinona de la fórmula VI



(VI)

5.

en la que

Z_1 y Z_2 tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

10.

X tiene la significación indicada bajo la fórmula III y

A' y Z_4 tienen la significación indicada bajo la fórmula IV,

15.

se hace reaccionar con una alquilamina secundaria de la fórmula V y el compuesto 4-(N-fenil-N-acilamino)-1-alquilamino secundario-antraquinónico obtenido, se sulfona y saponifica en cualquier sucesión para llegar al colorante de la fórmula II.

20.

Los materiales de partida de la fórmula IV se obtienen según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante reacción de un compuesto antraquinónico de la fórmula IV con un agente de acilación que introduce el radical X, por ejemplo con cloruro o bromuro acético, o en especial con

25.

anhídrido acético.

La reacción del compuesto antraquinónico de la

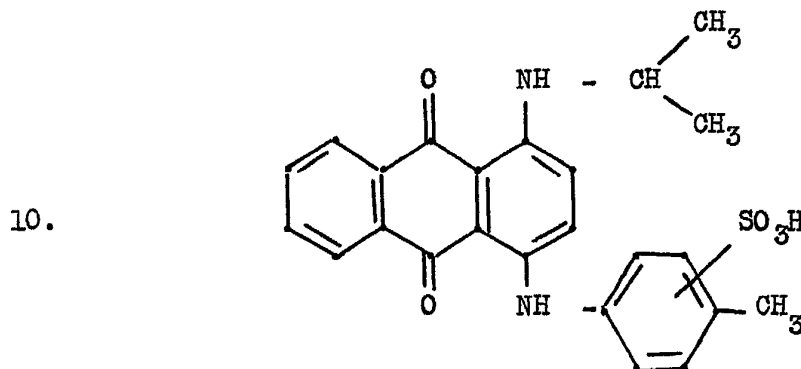


- fórmula IV con la alquilamina secundaria de la fórmula V y la saponificación del compuesto 4-(N-fenil-N-acilamino)-1-alquilamino secundario-antraquinónico obtenido, se efectúa análogamente, como se indica en la primera modificación del
5. procedimiento de acuerdo con la invención. Se sulfona como se describe en el primer procedimiento. También aquí se saponifica ventajosamente primero y luego se sulfona. Los productos finales de la fórmula II se aíslan de preferencia como sales alcalinas, sobre todo como sales sódicas.
10. Los colorantes de antraquinona ácidos, de acuerdo con la invención, son apropiados para teñir y estampar material fibroso natural conteniendo poliamida, como algodón, seda o cuero, o sobre todo fibras de poliamidas sintéticas, como nylon o fibras de poliuretano. Los tejidos mixtos de algodón y nylon se tiñen sorprendentemente en iguales tonos.
15. Los nuevos colorantes suben homogéneamente en baños desde débilmente ácidos o ácidos, a temperaturas elevadas, y poseen un buen poder de igualación y migración. Las tinciones con ellos obtenidas, se caracterizan por tonos de color especialmente puros, azul verdosos o azules, de buena solidez a la luz,
20. al lavado y además a la humedad. Los colorantes de acuerdo con la invención son adecuados además, en mezcla con otros colorantes ácidos, preferentemente para producir tinciones de combinación.
25. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En



ellos las temperaturas se indican en grados Centígrados. Las partes se entienden, mientras no se indique lo contrario, como partes en peso.

5. EJEMPLO 1



15. En una masa fundida de 13,4 g de 4-metilfenilamina y 17,2 g de 1-isopropilamino-4-bromo-antraquinona se cede a 100° una mezcla de 5 g de acetato potásico técnico exento de agua, 0,005 g de cloruro de cobre (I) y 0,15 cc de agua. La totalidad se agita durante 24 horas a 100-102°. A esta mezcla se deja afluir a continuación 100 cc de ácido

20. clorhídrico 1n, con lo que la temperatura baja a 80°. A esta temperatura la mezcla se agita todavía algún tiempo, hasta que la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona se ha separado en forma bien filtrable. Después esta última se filtra, se lava primero con 300 cc de ácido clorhídrico 1-n, y luego con 200 cc de una mezcla de 1 parte de

25.

320975



metanol y 1 parte de ácido clorhídrico 1-n, luego con agua y a continuación una vez más con metanol caliente y luego con metanol frío.

- Tras la recristalización en n-butanol se obtiene
5. la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona en forma de agujitas finas de color azul violáceo, con un punto de fusión de 170°.

- 37 g de 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona se disuelven en 360 g de oleum al 6% y se agita
10. la solución durante 3 horas a aproximadamente 25°.

- Luego la solución se vierte sobre una mezcla de hielo y cloruro sódico, se filtra el precipitado obtenido y se le lava con solución de cloruro sódico al 10%. A continuación se le suspende en agua, se neutraliza la suspensión con
15. lejía de sosa, la totalidad se calienta a 50° y se trata con cloruro sódico, con lo que precipita el colorante de la fórmula precedente. Se filtra, se lava y seca.

- El colorante tiñe, en baño desde debilmente ácido a ácido, lana en un tono de color homogéneo y puro, azul ver-
20. doso, de buena solidez a la luz y a la humedad.

- Si se utiliza en lugar de la 1-isopropilamino-4-bromo-antraquinona citada precedentemente, dosis equivalentes de uno de los compuestos de antraquinona citados a continuación, se obtienen colorantes con propiedades tintóreas similares, en forma de trabajo usualmente igual.
- 25.

320975



Compuestos de antraquinona:

2. La 1-isopropilamino-4-cloro-antraquinona, obtenida mediante cloración de la 1-isopropilamino-antraquinona.
5. 3. La 1-butilamino secundario-4-bromo-antraquinona, obtenida mediante bromación de la 1-butilamino secundario-antraquinona con bromo elemental con ácido acético glacial.
10. 4. La 1-butilamino secundario-cloro-antraquinona, obtenida mediante cloración de la 1-butilamino secundario-antraquinona.
15. 5. La 1-isopropilamino-4-bromo-6-cloro-antraquinona, obtenida mediante bromación de la 1-isopropilamino-6-cloro-antraquinona.
20. 6. La 1-isopropilamino-4-bromo-6,7-dicloro-antraquinona, obtenida mediante bromación de la 1-isopropilamino-6,7-dicloro-antraquinona.
25. 7. La 1-isopropilamino-4,6-dibromo-antraquinona, preparada mediante bromación de la 1-isopropilamino-6-bromo-antraquinona.
8. La 1-isopropilamino-4-cloro-6,7-dibromo-antraquinona, obtenida mediante cloración de la 1-isopropilamino-6,7-dibromo-antraquinona.

320975



Cuando se utiliza en lugar de 4-metilfenilamina, una de las fenilaminas relacionadas a continuación en las dosis indicadas y se procede como se indica en el ejemplo, se obtienen colorantes con propiedades tintóreas similares.

5.

Fenilaminas

- 9. 14,0 g de fenilamina
- 10. 13,4 g de 2-metilfenilamina
- 11. 13,4 g de 3-metilfenilamina
- 10. 12. 15,0 g de 2,4-dimetilfenilamina
- 13. 15,0 g de 3,4-dimetilfenilamina
- 14. 15,0 g de 2,5-dimetilfenilamina
- 15. 15,0 g de 2,3-dimetilfenilamina
- 16. 15,0 g de 2,6-dimetilfenilamina
- 15. 17. 17,0 g de 2,4,6-trimetilfenilamina
- 18. 15,0 g de 2-etilfenilamina,
- 19. 15,0 g de 4-etilfenilamina
- 20. 17,0 g de 4-isopropilfenilamina
- 21. 15,0 g de 2-metoxifenilamina
- 20. 22. 15,0 g de 4-metoxifenilamina
- 23. 17,0 g de 2-etoxifenilamina
- 24. 17,0 g de 4-etoxifenilamina
- 25. 16,0 g de 3-clorofenilamina
- 26. 16,0 g de 4-clorofenilamina
- 25. 27. 21,5 g de 4-bromofenilamina



- 28. 18,0 g de 2-metil-6-clorofenilamina
- 29. 18,0 g de 3-cloro-4-metilfenilamina
- 30. 20,0 g de 3-triclorometilfenilamina
- 31. 18,0 g de 2,5-dimetoxi-fenilamina
- 5. 32. 18,0 g de 2,6-dimetoxifenilamina
- 33. 17,0 g de 2-metoxi-5-metilfenilamina
- 34. 19,0 g de 2-metoxi-5-cloro-fenilamina
- 35. 17,0 g de 2-metil-4-metoxifenilamina
- 36. 17,0 g de 3-metoxi-4-metilfenilamina
- 10. 37. 19,0 g de 4-acetilaminofenilamina
- 38. 22,5 g de 3-metoxi-4-acetilaminofenilamina.

E J E M P L O 39

15. En una masa en fusión de 13,4 g de 4-metilfenilamina y 19,3 g de 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-bromo-antraquinona (punto de fusión: 173, 174°, obtenida mediante reacción de 1-isopropilamino-4-bromo-antraquinona con anhídrido acético) se cede a 100° una mezcla de 5 g de acetato potásico técnico, exento de agua, 0,01 g de cloruro de
20. cobre (I) y 0,15 cc de agua. La mezcla se agita durante 24 horas desde 100 a 102°. Luego se deja afluir 100 cc de ácido clorhídrico 1-n y a continuación 150 cc de metanol y la totalidad se diluye luego con 200 cc de ácido clorhídrico 1-n, con lo que precipita la 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-
25. (4'-metilfenilamino)-antraquinona. Esta se filtra con ácido



clorhídrico l-n y luego con una mezcla de 1 parte de metanol y 1 parte de ácido clorhídrico l-n, y a continuación se lava con agua y se seca. Tras la recristalización en isopropanol se obtiene el producto en forma de agujas de color rojo con un punto de fusión de 180°.

5.

10 g de la 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona así obtenida, se disuelven en 35 cc de ácido sulfúrico concentrado y se agita durante 1 hora de 60 a 65°. Luego la solución se vierte sobre hielo, el precipitado se filtra y se lava hasta neutralidad. Tras el secado y recristalización en n-butanol, se obtiene un compuesto de punto de fusión 170°, que es idéntico a la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona citada en el ejemplo 1.

10.

Esta se sulfona como se describe en el ejemplo 1.

15.

Si se utiliza en lugar de la 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-bromoantraquinona, dosis equivalentes de los compuestos 4-cloro correspondientes o 1-(N-benzoil-N-isopropilamino)-4-bromo- o -4-cloro-antraquinona, se obtiene en igual forma de trabajo tras la saponificación, la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona de punto de fusión 170°, descrita en el ejemplo 1.

20.

Si se utiliza en lugar de la 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-bromo-antraquinona, una dosis equivalente de la 1-(N-fenil-sulfonil-N-isopropilamino)-4-cloro- o -4-bromo-antraquinona y se saponifica 10 g del producto obtenido en

25.

320975

35 cc de ácido sulfúrico al 80%, durante 8 horas y a 55-60°, se alcanza en igual forma de trabajo, asimismo la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona descrita en el ejemplo 1.

5. Si se utiliza en el párrafo previamente citado, en lugar de la 1-(N-fenilsulfonil-N-isopropilamino)-4-cloro- o -4-bromo-antraquinona, los compuestos 1-[N-(4'-metilfenilsulfonil)-N-isopropilamino]- o 1-(N-metilsulfonil-N-isopropilamino) correspondiente, se alcanza en igual forma de trabajo las mismas bases de antraquinona de punto de fusión 170°.

E J E M P L O 40

- Se agita una mezcla que consta de 17,3 g de 1-cloro-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona, 20 g de isopropilamina, 5 g de acetato potásico técnico exento de agua, 0,005 g de cloruro de cobre (I), 0,2 cc de agua y 30 cc de n-butanol, durante 24 horas, a 120° en un autoclave. Luego se diluye la mezcla caliente con 40 cc de metanol y el producto precipitado se filtra tras el enfriado, y se purifica mediante recristalización en n-butanol. La 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona obtenida, de punto de fusión 170°, es idéntica al producto del ejemplo 1, y se sulfona como allí se describe.

- Si se utiliza en lugar de la 1-cloro-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona, dosis equivalentes del compuesto 1-



bromo-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona correspondiente, se obtiene en igual forma de trabajo el mismo producto reaccional.

5. EJEMPLO 41

Se agita una mezcla, que consta de 19,4 g de 1-cloro-4-[N-acetil-N-(4'-metilfenil)-amino]antraquinona, 40 cc de n-butanol y 20 g de isopropilamina, durante 24 horas a 145° en un autoclave. Se ceden a la mezcla caliente, 40 cc de metanol y se deja enfriar la mezcla, después de lo cual se filtra la 1-isopropilamino-4-[N-acetil-N-(4'-metilfenil)-amino]-antraquinona precipitada.

10. 10 g del producto obtenido se disuelven en 35 cc de ácido sulfúrico al 80% y la mezcla se agita durante 8 horas a 55-60°. Luego la solución se vierte sobre hielo, se filtra el precipitado y se le lava hasta que reacciona neutro.

Tras el secado y recristalización en n-butanol se obtiene la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona con un punto de fusión de 170°, descrita en el ejemplo 1. Esta se sulfona como se describe en el ejemplo 1. Si se utiliza en lugar de la 1-cloro-4-[N-acetil-N-(4'-metilfenil)-amino]-antraquinona, dosis equivalentes del compuesto 1-bromo correspondiente, de la 1-cloro- o 1-bromo-4-[N-fenilsulfonyl-N-(4'-metilfenil)-amino]antraquinona, 1-cloro o 1-bromo-

20.

25.



320975

4[N-(4'-metilfenilsulfonil)-N-(4'-metilfenil-amino]antraqui-
nona, 1-cloro- o 1-bromo-4-[N-metilsulfonil-N-(4'-metilfenil)-
amino]antraquinona o 1-cloro- o 1-bromo-4-[N-benzoil-N-(4'-
metilfenil)-amino]antraquinona, se obtiene en igual forma
5. de trabajo, la misma 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-
antraquinona de punto de fusión 170°.

E J E M P L O 42

10. Una mezcla de 13 g de 1-hidroxi-4-(4'-metilfenil-
amino)-antraquinona, 40 g de fenol, 9 g de polvo de cinc y 20
g de isopropilamina se agita en un autoclave durante 24 ho-
ras a una temperatura de 100°. La mezcla se alcaliniza fuer-
tamente tras adición de 50 cc de lejía de sosa al 30% y se di-
luye con 300 cc de etanol, después de lo cual se hace pasar,
15. en la mezcla, bajo reflujo una débil corriente de aire hasta
oxidación total del compuesto leuco. El producto precipi-
tado se filtra y purifica mediante recristalización en n-
butanol. Se obtiene la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-
antraquinona con un punto de fusión de 170°, descrita en
20. el ejemplo 1. Esta se sulfona como se indica en el ejemplo 1.

Si se utiliza en lugar de la 1-hidroxi-4-(4'-
metilfenil-amino)-antraquinona, una dosis equivalente de 1-
amino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona, se obtiene, en igual
forma de proceder, el mismo producto reaccional.



EJEMPLO 43

Una mezcla de 34,3 g de 1-metoxi-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona, 150 cc de n-butanol y 100 g de isopropilamina se agitan en un autoclave durante 24 horas, a una temperatura de 150°, tras el enfriado se filtra el producto precipitado y recristaliza en n-butanol. Se obtiene la 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona descrita en el ejemplo 1, con un punto de fusión de 170°, que se sulfona como allí se describe.

10. Si se utiliza en lugar de la 1-metoxi-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona indicada, el compuesto 1-nitroantraquinónico correspondiente, se obtiene en igual forma de proceder, el mismo producto final.

15. EJEMPLO 44

Se agita una mezcla de 16,0 g de 1,4-dihidroxi-antraquinona, 8,2 g de leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona, 6 g de ácido ortobórico y 12,7 g de 4-metilfenilamina con 100 cc de etanol, durante 12 horas a una temperatura de 78°.

20. Sin aislar la 1-hidroxi-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona formada, se cede a la mezcla reaccional una solución de 25 g de isopropilamina en 50 cc de n-butanol y la totalidad se agita en un autoclave, durante 12 horas, a una temperatura de 100°. Tras el enfriado se filtra el producto

25. precipitado y se lava con metanol, luego con ácido clorhídrico.



320975

drico l-n caliente y por último con agua hasta reacción neutra del filtrado lavado. Tras el secado se obtiene un polvo de color azul, del cual mediante cromatografía sobre una columna de óxido de aluminio y a continuación recristalización

5. en n-butanol, puede obtenerse la l-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona pura.

Esta se sulfona como se describe en el ejemplo 1.

E J E M P L O 45

10.

Una mezcla de 15,4 g de la l-isopropilamino-4-hidroxi-antraquinona, 40 g de fenol, 9 g de polvo de cinc y 36 g de 4-metilfenilamina se agitan durante 24 horas a una temperatura de 100°. La mezcla se alcaliniza fuertemente mediante adición de 50 cc de lejía de sosa al 30%, se diluye con 300 cc de etanol y se hace pasar en la mezcla una

15.

débil corriente de aire hasta oxidación total del compuesto leuco. El producto precipitado se filtra y purifica mediante recristalización en n-butanol. Se obtiene la l-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona descrita

20.

en el ejemplo 1 con un punto de fusión de 170°. Esta se sulfona, como se indica en el ejemplo 1.

Si se utiliza en lugar de la l-isopropilamino-4-hidroxi-antraquinona, una dosis equivalente de l-iso-propilamino-4-metoxi- o -4-nitro- o -4-amino-antraquinona, se obtiene

25.

en igual forma de proceder, el mismo producto reaccional.

320975



E J E M P L O 46

5. En un baño, que contiene en 500 cc de agua, 0,5 g de sulfato sódico, 0,4 g de ácido acético y 0,2 g de 1-isopropilamino-4-(4'-metil-fenilamino)-antraquinona sulfonada según el ejemplo 1, se introduce a 40° 10 g de franela de lana. La temperatura se eleva en el término de 30 minutos hasta ebullición y se tiñe la franela todavía durante una hora a temperatura de ebullición. El género teñido se enjuaga luego y se acaba en forma usual. Se obtiene una tinción de color azul verdoso, homogénea y pura.

10. Si se utiliza en lugar del ácido acético en el anterior ejemplo, la misma dosis de ácido sulfúrico, se obtiene una tinción con propiedades similares.

15.

E J E M P L O 47

20. En 5000 cc de agua se disuelven 3 g de 1-isopropilamino-4-(4'-metilfenilamino)-antraquinona sulfonada, según el ejemplo 1, como sal sódica, bajo adición de 2,5 g de éster butílico del ácido ricinoleico sulfonado, 2,5 g de ácido fórmico (85%) así como 0,2 g de ácido sulfúrico (96%) y se introduce en el baño de teñido a 50°, 100 g de tejido de poliamida sintética. El baño se calienta luego en el término de media hora a ebullición y se mantiene a ebullición durante una hora. Después el tejido se enjuaga con agua y se seca. La tinción azul verdosa obtenida es de buena solidez a la luz y al lavado.

- - - - -

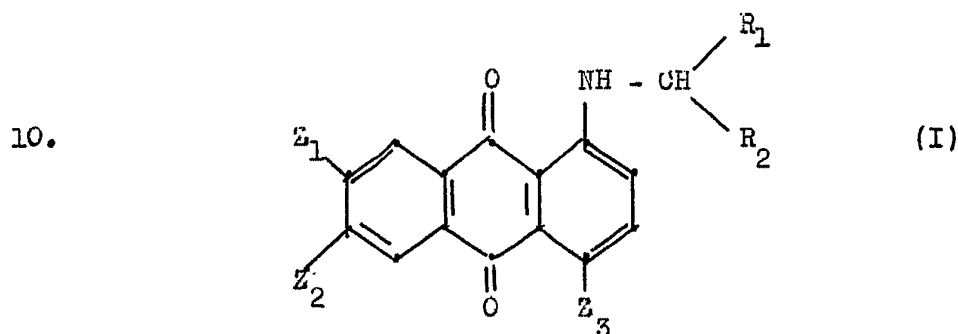


320975

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 16 422/64 del 21 de Diciembre 1964.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona ácidos, caracterizado, porque un compuesto de antraquinona de la fórmula I,



15. en la que

R_1 y R_2 significan, cada una, un grupo alquílico,
 Z_1 y Z_2 significan, cada una, hidrógeno o halógeno y
 Z_3 significa un sustituyente reemplazable por
un grupo fenilamino,

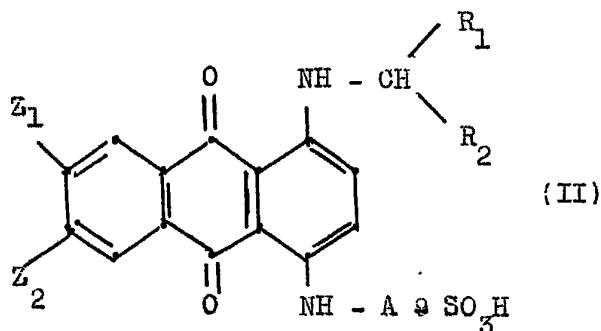
20. se hace reaccionar con una fenilamina que muestra por lo menos un átomo de hidrógeno de posición nuclear, sustituible, que puede estar sustituida en el núcleo mediante grupos

320975



alquílicos, alcoxi, alcanoilamínicos inferiores, el grupo trifluorometílico o halógenos, y el compuesto obtenido se sulfona para llegar al colorante de antraquinona ácido de la fórmula II

5.



10. en la que

A significa el radical fenilénico que puede estar sustituido mediante grupos alquílicos, alcoxi o alcanoilamínicos inferiores, el grupo trifluorometílico o halógenos y

15. R_1 , R_2 , Z_1 y Z_2 tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un compuesto de antraquinona de la fórmula I, en la que R_1 significa el grupo metílico, R_2 significa el grupo metílico o etílico y Z_1 y Z_2 significan, cada una, hidrógeno.

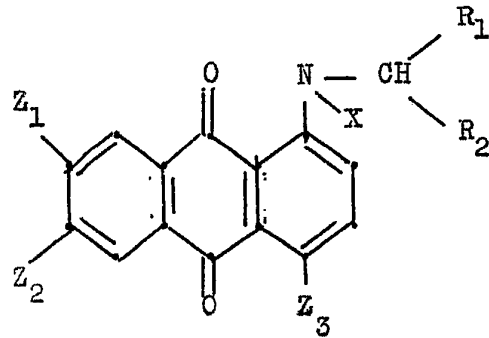
20.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque un com-

320975



puesto de antraquinona de la fórmula III



(III)

5.

en la que

X significa un radical acílico, y

R₁, R₂, Z₁, Z₂ y Z₃ tienen la significación indicada en

10.

la reivindicación 1,

se hace reaccionar con una fenilamina que muestra por lo menos un átomo de hidrógeno en posición nuclear sustituible, que puede ser sustituido mediante grupos alquílicos, alcoxi, o alcancilamínicos inferiores, el grupo trifluorometílico o

15.

halógenos, y el compuesto 1-(N-acil-N-alquilamino secundario)-4-fenilamino-antraquinónico obtenido, se sulfona y se saponifica en cualquier sucesión para llegar al colorante de la fórmula II indicado en la reivindicación 1.

20.

4. Procedimiento, según la reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque Z₃ significa cloro o bromo.

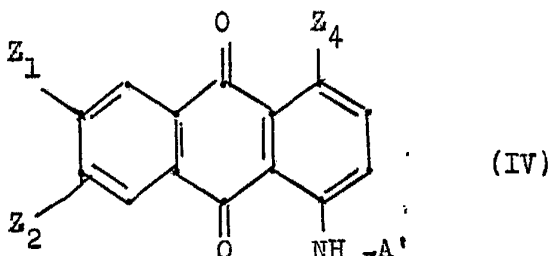
5. Procedimiento, según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque un com-

320975



puesto de antraquinona de la fórmula IV,

5.



en la que

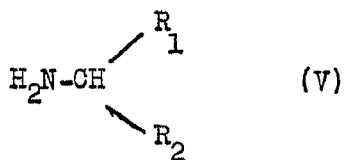
10.

A' significa un radical fenílico que muestra por lo menos un átomo de hidrógeno de posición nuclear sustituible, que puede ser sustituido mediante grupos alquílicos, alcoxi o alcanoilamínicos inferiores, el grupo trifluorometílico o halógenos.

15.

Z₁ y Z₂ significan, cada una, hidrógeno o halógeno y Z₄ significa un radical sustituible por un grupo N-alquilamínico secundario, se hace reaccionar con una alquilamina secundaria de la fórmula V

20.



en la que



320975

en la que

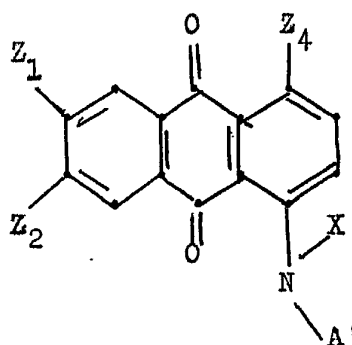
R_1 y R_2 significan, cada una, un grupo alquílico inferior,

y el compuesto obtenido se sulfona para llegar al colorante

5. de la fórmula II indicado en la reivindicación 1.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque un compuesto de antraquinona de la fórmula VI,

10.



(VI)

15.

en la que

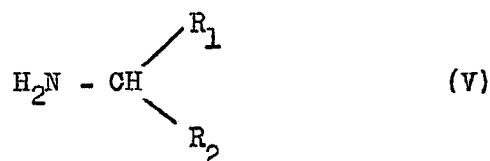
X significa un radical acílico, y

A' , Z_1 , Z_2 y Z_4 tienen la significación indicada en la reivindicación 5,

20. se hace reaccionar con una alquilamina secundaria de la fórmula V



320975



5. en la que

R_1 y R_2 significan cada una, un grupo alquílico inferior,

y el compuesto 1-alquilamino secundario-4-(N-acil-N-fenilamino)-antraquinónico obtenido, se sulfona y saponifica en

10. cualquier sucesión para llegar al colorante de la fórmula II indicado en la reivindicación 1.

7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque Z_4 significa cloro o bromo.

8. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona ácidos.

15. de antraquinona ácidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de treinta hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 20 Diciembre 1965

p. a. JAIME ISEKIN

R. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ