



Case 2106+

3049

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 antraquinona ácidos, al procedimiento para su preparación, a su utilización para el teñido y estampado de material fibroso sintético y natural conteniendo poliamida, y asimismo, como producto industrial, al material teñido y estampado con ellos.

5.

Una gran necesidad requerida en el campo de aplicación de la tintorería, consiste en disponer de colorantes que tengan un buen poder de igualación y migración. Sin embargo, estas propiedades frecuentemente están conjuntadas

10.

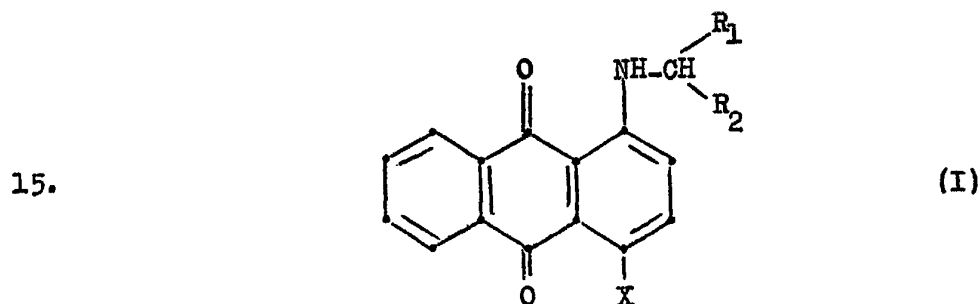


empíricamente con desventajas indeseables; en especial, hasta el presente ha dominado una carencia de colorantes azules brillantes, de la serie de la antraquinona, que, con buen poder de migración e igualación, sean sólidos a la

5. humedad.

Ahora se ha hallado que, colorantes de antraquinona ácidos con buen poder de migración e igualación, sólidos a la humedad y que además también son todavía sorprendentemente sólidos a la luz y muy brillantes, se obtienen

10. haciendo reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula I



en la que

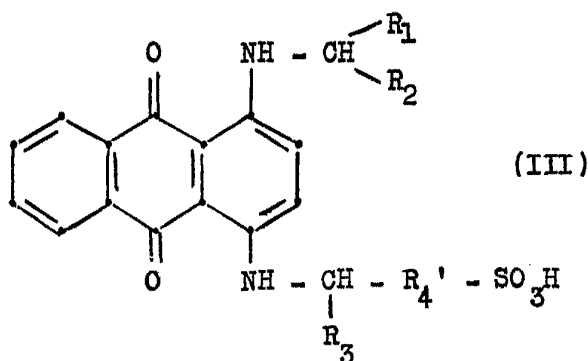
20. R_1 y R_2 significan, cada uno, un grupo alquílico inferior
y
 X significa un substituyente reemplazable por un grupo aralquilemínico,

25. con una aralquilemina de la fórmula II,



5. en la que
 R_3 significa un grupo alquílico inferior y
 R_4 significa un grupo aralquílico que muestra un átomo de hidrógeno de posición nuclear reemplazable y substituido eventualmente en el
10. anillo mediante grupos alquílicos o alcoxi inferiores o halógenos,

- para llegar al compuesto 1-alquilamino secundario-4-aralquilamino-antraquinónico correspondiente, sulfonando éste
15. para llegar a un compuesto de la fórmula III,



20. en la que
 R_1 , R_2 y R_3 tienen la significación antes indicada y
 R_4' es un radical arilalquílico que corresponde
- 25.



5. al radical R_4 , que está enlazado con el grupo de ácido sulfónico mediante un átomo de carbono del anillo y está substituido nuclearmente, en caso eventual, mediante grupos alquílicos o alcoxi o halógenos.

10. Los símbolos R_1 y R_2 contienen juntos ventajosamente 6 átomos de carbono a lo sumo. R_1 significa en especial el grupo metílico, R_2 significa sobre todo el grupo metílico o etílico.

Si R_3 representa un grupo alquílico inferior, éste muestra ventajosamente de 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo el grupo metílico, etílico o isobutílico.

15. En la fórmula II, R_4 significa en primer lugar un grupo fenalquílico que muestra, por lo menos, un átomo de hidrógeno de posición nuclear substituable, por ejemplo un grupo bencílico o fenético. Si el anillo aromático del grupo aralquílico R_4 está substituido mediante grupos alquílico o alcoxi inferiores, estos grupos muestran ventajosamente de 1 a 4 átomos de carbono; si está substituido mediante halógeno, se trata aquí de flúor o bromo o en especial cloro.

20. En los ventajosos compuestos de la fórmula II, R_3 significa el grupo metílico y R_4 el grupo fenético, pero también el grupo bencílico.

25. El símbolo X significa por ejemplo cloro, bromo,



el grupo hidroxílico o un grupo alcoxi inferior, como el grupo metoxi, el grupo nitro o amino. Sin embargo, X representa, de preferencia, cloro o bromo.

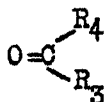
Los materiales de partida de la fórmula I se

5. obtienen, según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante cloración o bien bromación o bien nitración del compuesto 1-alquilamino secundario-antraquinónico correspondiente y, en todo caso, reemplazando el cloro o el bromo por el grupo hidroxílico o un grupo alcoxi inferior o bien, si es preciso, mediante reducción del grupo nitro a grupo amino.
- 10.

Los compuestos de partida de la fórmula I, en los que X significa el grupo hidroxílico, pueden asimismo obtenerse mediante reacción de 1,4-dihidroxi-antraquinona, o su compuesto leuco, o una mezcla de estos compuestos con la alquilamina secundaria correspondiente. Se puede hacer reaccionar estos compuestos de partida directamente, sin aislar el producto intermedio, cuya sulfonación da el producto final de la fórmula III.

15.

20. Las aralquilaminas de la fórmula II se obtienen, por ejemplo, según la reacción de Leuckart (R. Leuckart, Ber. 18, 2341 (1885)), mediante reacción de las cetonas de la fórmula



con formiato amónico o formamida

25. y a continuación desdoblamiento del grupo formílico originado. En muchos casos, se puede preparar asimismo mediante



condensación de un aldehído aromático, por ejemplo benzaldehído, con una dialquilcetona, como la acetona, y transformación de la arilidencetona obtenida en la amina saturada con amoníaco e hidrógeno en presencia de un catalizador según G. Mignonac C.r. 172, 223 (1921).

5.

La reacción del compuesto entraquinónico de la fórmula I con la aralquilamina de la fórmula II se efectúa, por ejemplo, en solución o bien en la fusión de la aralquilamina, de acuerdo con la definición, excedente o en un disolvente orgánico que es aceptado parcialmente en la reacción.

10.

Son apropiados aquí como disolventes, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, como el tolueno, el xileno o la naftalina, o los hidrocarburos aromáticos halogenados o nitrados, como el clorobenceno, diclorobenceno y el triclorobenceno, o bien el nitrobenceno, o los hidrocarburos

15.

alifáticos halogenados, como el tricloroetileno; además, los alcoholes, por ejemplo los alcanoles inferiores, como n-butanol, butanol secundario, o el éter monoalquílico de alquilenglicol, por ejemplo el éter monometílico o mono-

20.

alílico de etilenglicol; además, los compuestos hidroxílicos aromáticos, por ejemplo fenol y sus homólogos, o bases de nitrógeno terciarias, como la piridina.

25.

En caso de que se utilice como material de partida un compuesto entraquinónico de la fórmula I, en la que X signifique halógeno, en especial cloro o bromo, se traba-

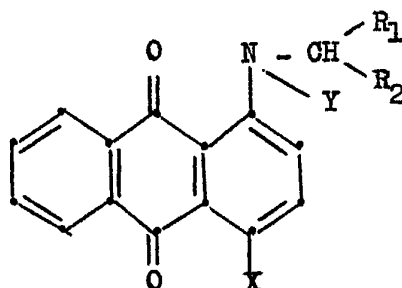


ja de preferencia en presencia de cobre o un compuesto cúprico, como el cloruro cúprico (I), así como un agente neutralizador de ácido y ventajosamente a temperatura elevada.

- Como agente neutralizador de ácido se utiliza en especial un exceso de la aralquilamina de acuerdo con la definición, eventualmente junto con una sal alcalina de un ácido graso inferior o del ácido carboxílico, como el acetato sódico o potásico, o bien bicarbonato sódico o carbonato sódico, o con un hidróxido alcalino, como el hidróxido sódico o potásico, o con óxido magnésico; además, también puede utilizarse una amina terciaria, como la trisopropanolamina.
- 5.
- 10.

- La sulfonación del compuesto 1-alquilamino secundario-4-aralquilamino-antraquinónico obtenido se efectúa de acuerdo con los métodos usuales, por ejemplo en ácido sulfúrico concentrado o en oleum bajo condiciones normales, por ejemplo a temperatura ambiente, o con ácido clorosulfónico en un disolvente que no sea aceptado parcialmente en la reacción.
- 15.

- Una primera modificación del procedimiento según la invención consiste en el hecho de que un compuesto de antraquinona de la fórmula IV,
- 20.



(IV)

5.

en la que

Y significa un radical alquílico y

10. R_1 , R_2 y X tienen la significación previamente indicada,

se hace reaccionar con una aralquilamina de la fórmula II antes indicada, que muestra por lo menos un átomo de hidrógeno de posición nuclear reemplazable, para llegar al compuesto 1-(N-alquilo secundario-N-acil-amino)-4-aralquilamino-

15. -entraquinónico y éste, en cualquier sucesión, se saponifica y sulfona para llegar al colorante de la fórmula III.

El símbolo Y significa, por ejemplo, un radical carbacílico, en especial un radical alcanoílico, por ejemplo el radical formílico, acético o propiónílico, o un radical aroílico como el radical benzoílico; un radical alquilsulfonílico, como el radical metilsulfonílico; o un radical arilsulfonílico, como el radical fenilsulfonílico o p-metilfenilsulfonílico. De preferencia, Y significa el radical acetílico.

25.

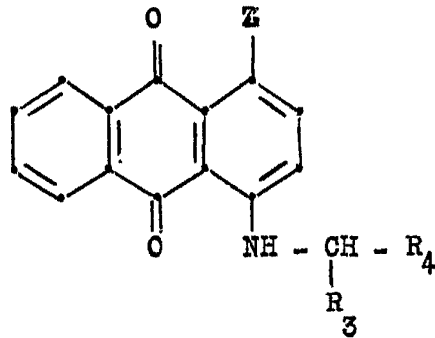
Los materiales de partida de la fórmula IV se ob-



tienen según métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de un compuesto antraquinónico de la fórmula I con un agente de acilación introductor del radical Y, sobre todo con cloruro acetílico o bromuro acetílico o con anhídrido acético.

La reacción de un compuesto de antraquinona de la fórmula IV con una aralquilamina de la fórmula II se efectúa de manera análoga al procedimiento primeramente descrito y proporciona muy buen rendimiento. El compuesto 1-(N-alquilo secundario-N-acil-amino)-4-aralquilamino-antraquinónico obtenido, se saponifica de preferencia primero y a continuación se sulfona. La saponificación se efectúa convenientemente en medio ácido acuoso, por ejemplo en ácido sulfúrico conteniendo agua y ventajosamente a temperatura elevada. Se sulfona de manera análoga a la descrita en el primer procedimiento. La reacción de un compuesto acilamino-antraquinónico de la fórmula IV con una aralquilamina de la fórmula II y la saponificación cuantitativa subsiguiente del radical acílico, son inesperadas puesto que, al utilizar fenilaminas en lugar de aralquilaminas, se obtienen en el desdoblamiento del radical acílico, rendimientos insuficientes.

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



5.

en la que

Z significa un radical reemplazable por un grupo alquilamínico secundario y

10.

R₃ y R₄ tienen la significación indicada en la fórmula II,

se hace reaccionar con una (alquilo secundario)-amina de la fórmula VI,

15.



en la que

20. R₁ y R₂ tienen la significación indicada en la fórmula I,

para llegar al compuesto 1-alquilo secundario-amino-4-aral-quilamino-antraquinónico correspondiente, y éste se sulfona para llegar a un compuesto de la fórmula III. El símbolo Z

25.

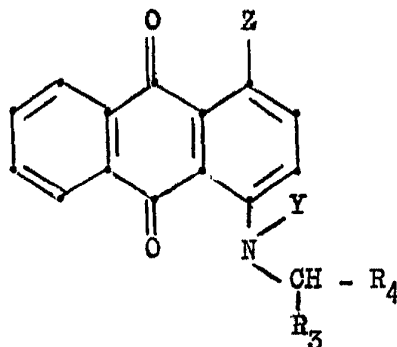
significa, como X, en especial cloro o bromo.



Los materiales de partida de la fórmula V son ya conocidos o pueden prepararse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante reacción de una 1-cloro- o bien 1-bromo- o bien 1-nitro-4-alcoxi-antraquinona con una aralquilamina de la fórmula II y eventualmente transformación del cloro o bien bromo en un grupo alcoxi inferior, o bien reducción del grupo nitro al grupo amino.

Los compuestos de partida, en los que Z significa el grupo hidroxílico, pueden prepararse mediante reacción de la 1,4-dihidroxi-antraquinona, de su compuesto leuco o una mezcla de estos compuestos, con una aralquilamina de la fórmula II. Se puede hacer reaccionar, sin necesidad de aislamiento, con la (alquilo secundario)-amina de la fórmula VI y luego sulfonar el producto reaccional resultante.

Una tercera modificación del procedimiento según la invención consiste en el hecho de que un compuesto antraquinónico de la fórmula VII,



(VII)

25. en la que



R_3 y R_4 tienen la significación indicada en la fórmula II,

Y tiene la significación indicada en la fórmula IV y

5. Z tiene la significación indicada en la fórmula V,

se hace reaccionar con una (alquilo secundario)-amina de la fórmula VI para llegar al compuesto 1-alquilamino secundario-4-(N-araalquil-N-acil-amino)-antraquinónico correspondiente y éste, en cualquier sucesión, se saponifica y sulfona para llegar a un compuesto de la fórmula III.

10.

Los compuestos antraquinónicos de la fórmula VII se obtienen, según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante reacción de un compuesto antraquinónico de la fórmula V con un agente de acilación introductor del radical Y, sobre todo con cloruro o bromuro acetílico o con anhídrido acético.

15.

La reacción del compuesto acilamino-antraquinónico de la fórmula VII con la (alquilo secundario)-amina de la fórmula VI, y la saponificación del compuesto 1-alquilamino secundario-4-(N-araalquil-N-acil-amino)-antraquinónico obtenido, se efectúa de manera análoga a la indicada en la primera modificación del procedimiento según la invención y da en general muy buen rendimiento. Se sulfona como se ha descrito en el primer procedimiento. Se saponifica también aquí pri-

20.

25.

mero en forma ventajosa y luego se sulfona.

Los productos finales de la fórmula III se aislan, de preferencia, como sales alcalinas, sobre todo como sales sódicas. Son de muy buena solubilidad en agua.

5. Los colorantes de entraquinona ácidos de acuerdo con la invención son apropiados para teñir y estampar material fibroso sintético conteniendo poliamida, como el nylon o los poliuretanos, o las fibras de poliamidas naturales, como la seda y la lana. Estos colorantes se elevan homogéneamente sobre estas fibras en baños desde débilmente ácidos hasta ácidos y a temperaturas elevadas, y poseen un buen poder de igualación y migración. Las tinciones azul-verdosas y las azules puras con ellos obtenidas, se caracterizan por buena solidez a la luz y a la humedad, en especial solidez al lavado.
10. Los colorantes según la invención son apropiados además, en mezcla con otros colorantes ácidos, para producir tinciones de combinación.

15. Los ejemplos que siguen ilustran la invención. En ellos, las temperaturas se indican en grados centígrados. Las partes, mientras no se indique lo contrario, tienen que entenderse como partes en peso.

E J E M P L O 1

20. Se agita una mezcla de 17,2 g de 1-isopropilamino-4-bromo-entraquinona, 19 g de 1-fenil-3-amino-butano,



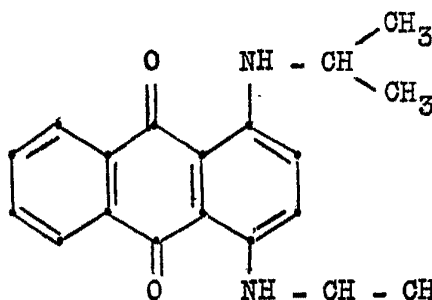
390 10

5 g de acetato potásico exento de agua, 0,005 g de cloruro cúprico, 0,10 cc de agua y 3 cc de éter monoetílico de etilenglicol durante 48 horas, a una temperatura de 110°.

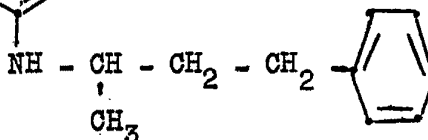
A esta mezcla se adicionan 60 cc de n-butanol y se la deja

5. enfriar, con lo que precipita el producto reaccional. Este se filtra y se lava primero con n-butanol y luego con metanol. Por purificación ulterior, el producto es extraído en caliente con metanol y recristaliza a continuación en n-butanol. Se obtiene el producto de la fórmula

10.



15.



como polvo de color azul, con punto de fusión de 134°. Este es introducido, a 23-25°, en diez veces la dosis de ácido

20. sulfúrico al 96%, se agita durante 6 horas a esta temperatura, se vierte a continuación la totalidad sobre una mezcla de hielo y cloruro sódico y se filtra el colorante precipitado.

El colorante se empasta en agua y se regula a un pH de 7 con lejía de sosa, calentándose la totalidad a 60°, con lo

25. que el colorante entra parcialmente en solución, y se trata



con 10% de cloruro sódico (calculado sobre el volumen del disolvente). Con ello precipita el colorante. Este se filtra, se le lava con solución de cloruro sódico diluida y se le seca.

5. En baños débilmente ácidos se tiñe nylon y lana en tonos de color azul puros, sólidos a la humedad y a la luz. El colorante muestra un buen poder de migración y es en especial adecuado para producir tonos de color gris puros en combinación con colorantes amarillos.
10. Si en lugar de 17,2 g de 1-isopropilamino-4-bromo-antraquinona, se utilizan 15 g de 1-isopropilamino-4-cloro-antraquinona (obtenida mediante cloración de 1-isopropilamino-antraquinona con cloruro de sulfurilo en nitrobenzeno) y se procede por lo demás como se indica en el
15. Ejemplo, se obtiene el mismo colorante.

Si en las mismas condiciones de trabajo y en lugar de 1-isopropilamino-4-bromo-antraquinona y de 1-fenil-3-amino-butano se utilizan dosis equivalentes de las 1-alquilamino secundario-4-halógen-antraquinonas (Columna 2) o fenilalquilamina (Columna 3) relacionadas en la siguiente
20. Tabla I, se obtienen colorantes con propiedades similares.



T A B L A I

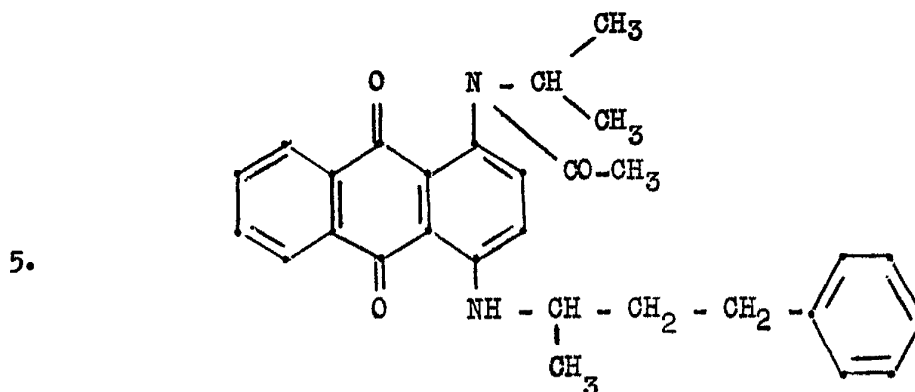
Nº	1-alkilamino secundario-4-halogen-antraquinona	Fenilalkilamina
2		
3		
4		



Nº	1-alquilemino secundario-4-halogen-antraquinona	Fenilalquilemina
5		

EJEMPLO 6

Una mezcla de 19,3 g de 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-bromo-antraquinona y 16,2 g de 1-fenil-3-amino-butano, se agita durante 20 horas a una temperatura de 110°. Luego, la fusión de color rojo obtenida se vierte sobre una mezcla de 200 g de hielo y 200 cc de ácido clorhídrico 2-n, con lo que precipita el compuesto de la fórmula



10. como resina de color rojo. Se decanta la fase de ácido clorhídrico acuosa y se disuelve el producto intermedio formado que permanece, mediante introducción en forma de porciones en 100 cc de ácido sulfúrico al 80%. Se agita esta solución durante 8 horas a temperatura de 50° y a continuación se vierte sobre hielo, con lo que precipita el producto
15. descrito en el Ejemplo 1 y se purifica mediante recristalización en n-butanol. La sulfonación se efectúa como se describe en el Ejemplo 1.

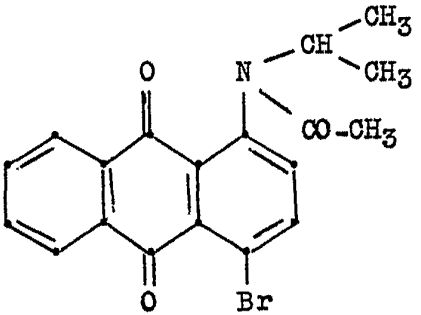
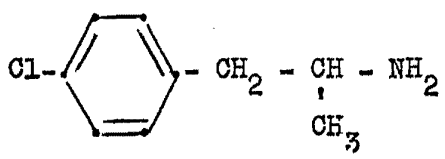
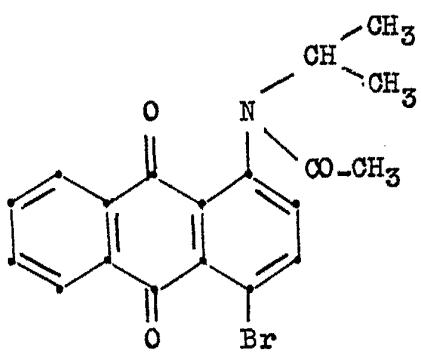
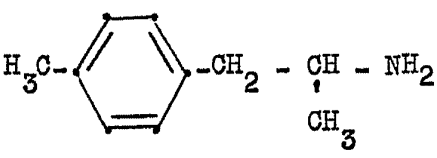
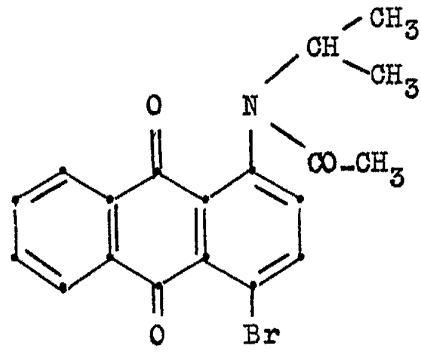
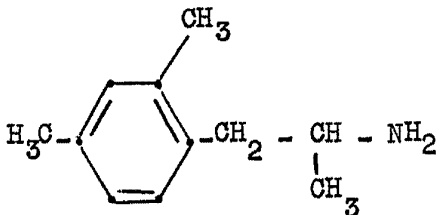
20. Si en las mismas condiciones de trabajo y en lugar de la 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-bromo-antraquinona y del 1-fenil-3-amino-butano se utilizan dosis equivalentes de las 1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halo gen-antraquinonas (Columna 2), o bien fenilalquilaminas (Columna 3), relacionadas en la siguiente Tabla II, se obtienen colorantes con propiedades similares.



T A B L A II

Nº	1-(N-acetil-N-alkilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alkilamina
7		
8		
9		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
10		
11		
12		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
13		
14		
15		



Nº	1-(N-acetil-N-alkilamino secundario)-4-halogen-entraquinona	Fenil-alkilamina
16		
17		
18		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilemina
19		
20		
21		

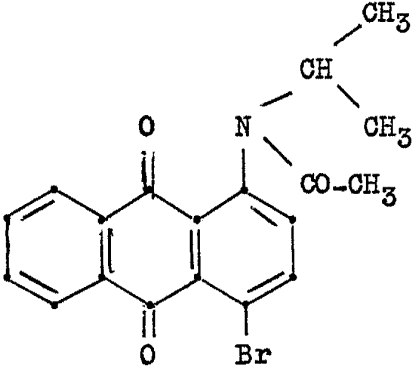
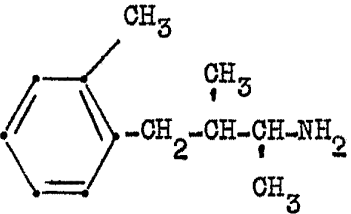
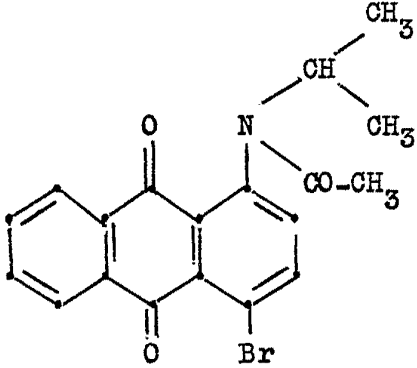
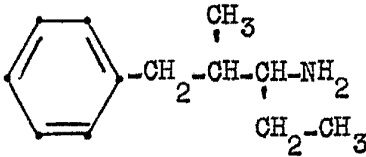
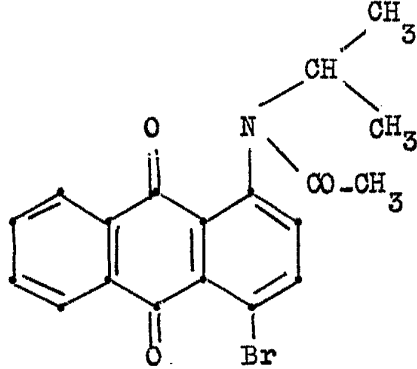
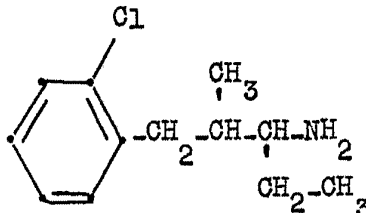


№	1-(N-acetil-N-alkuilamino secundario)-4-halo gen-antraquinona	Fenil-alkuilamina
22		
23		
24		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
25		
26		
27		

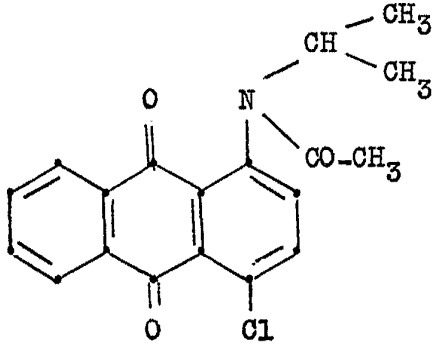
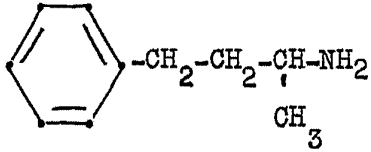
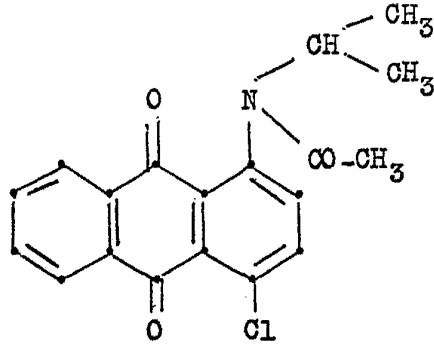
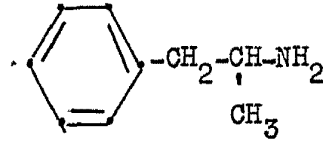
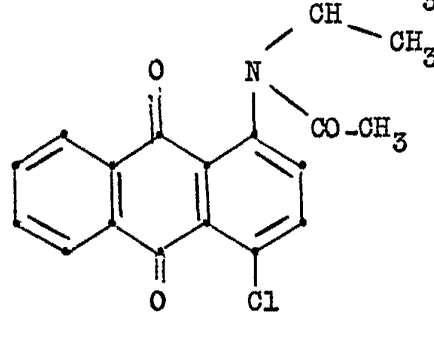
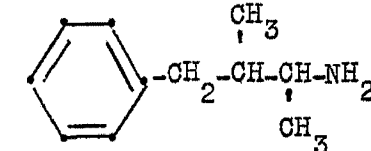


№	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
28		
29		
30		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
31		
32		
33		

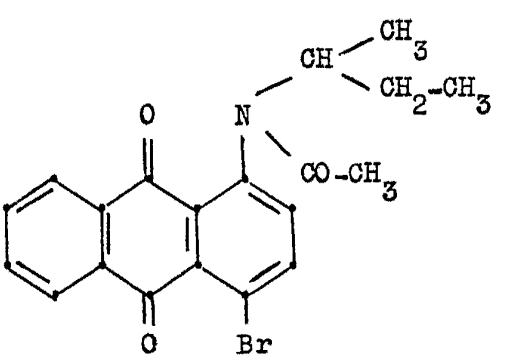
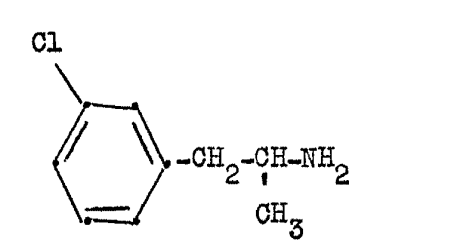
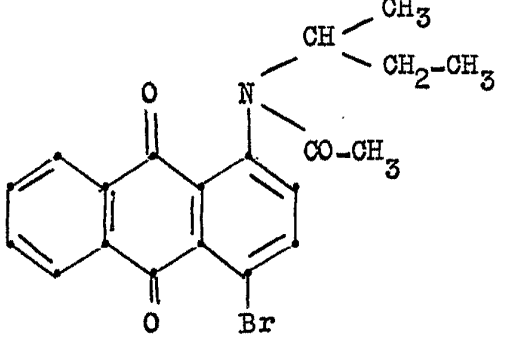
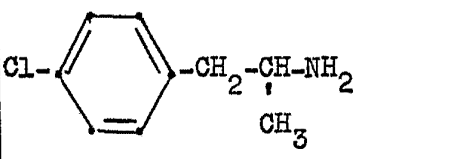
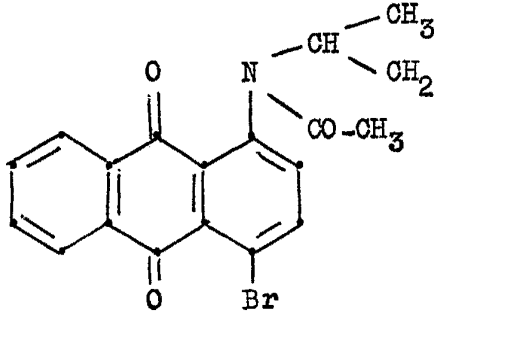
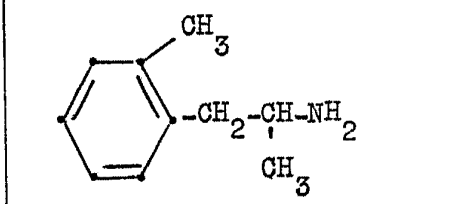


Nº	1-(N-acetil-N-alquilemino secundario)-4-halogen-entraquinona	Fenil-alquilamina
34		
35		
36		

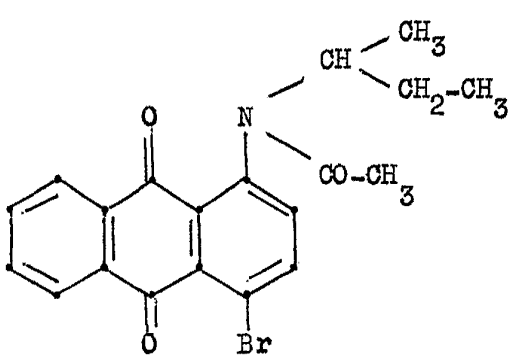
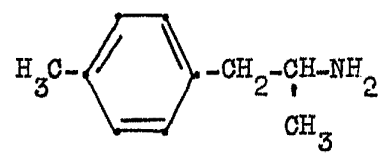
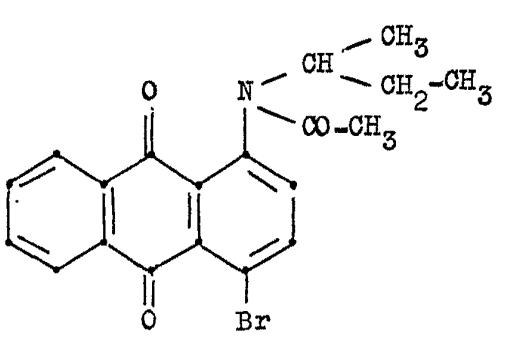
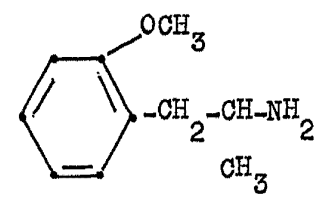
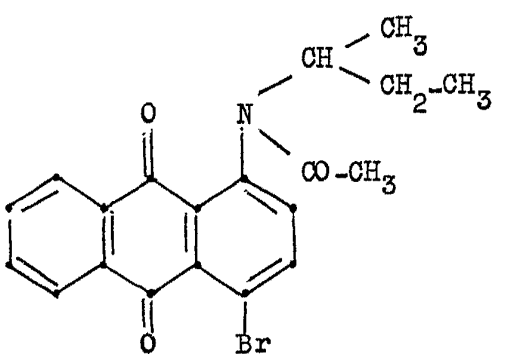
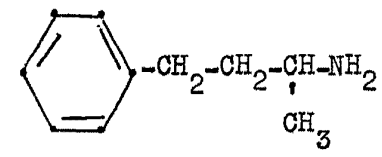


Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-entraquinona	Fenil-alquilamina
37		
38		
39		

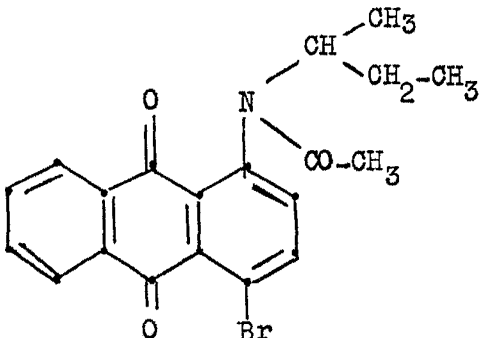
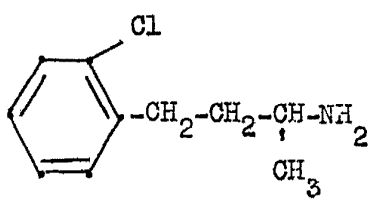
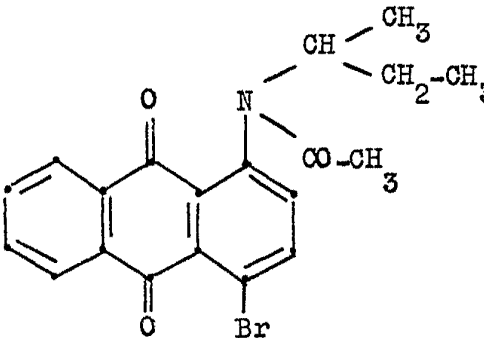
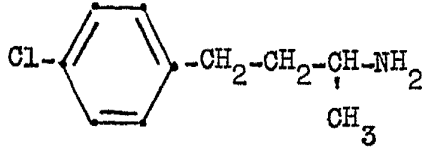
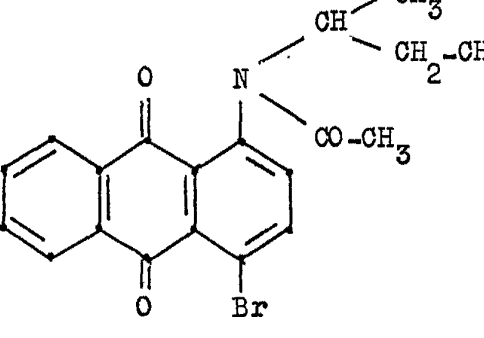
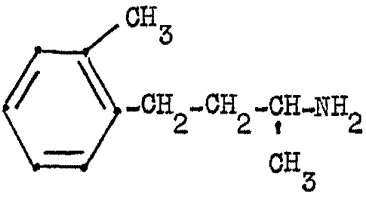


Nº	1-(N-acetil-N-alkilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alkilamina
40		
41		
42		

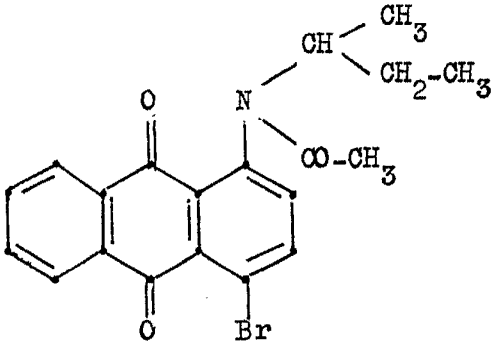
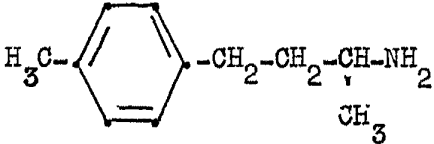
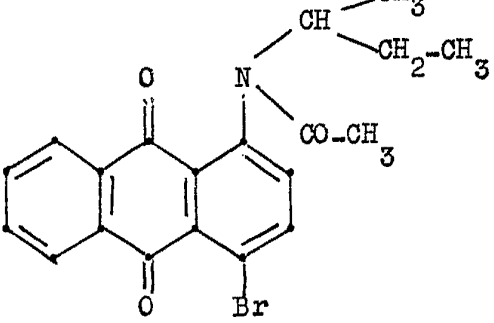
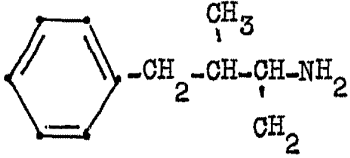
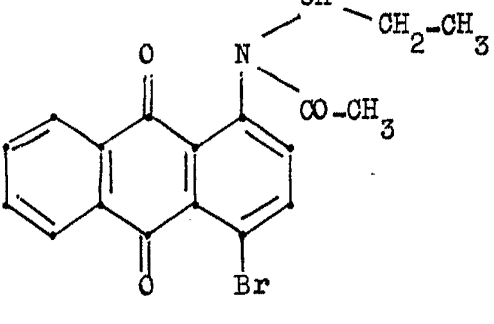
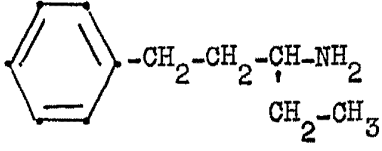


Nº	1-(N-acetil-N-alkilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alkilamina
43		
44		
45		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
46		
47		
48		

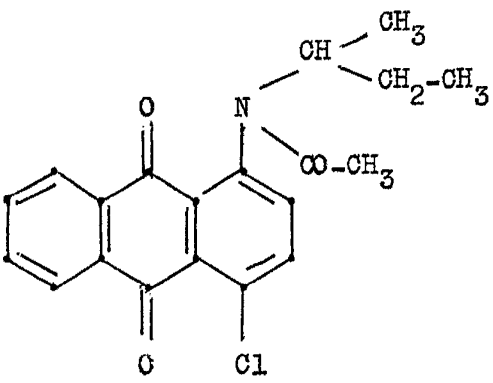
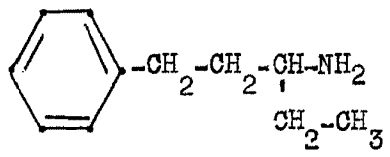
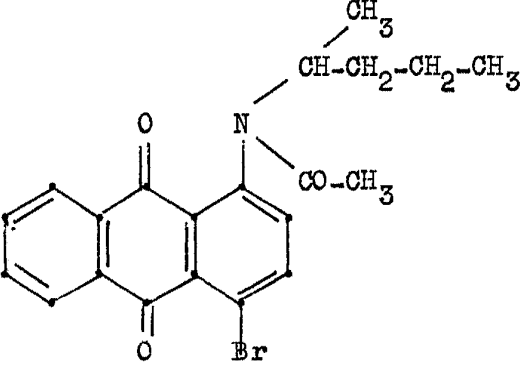
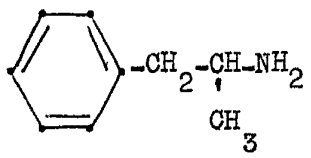
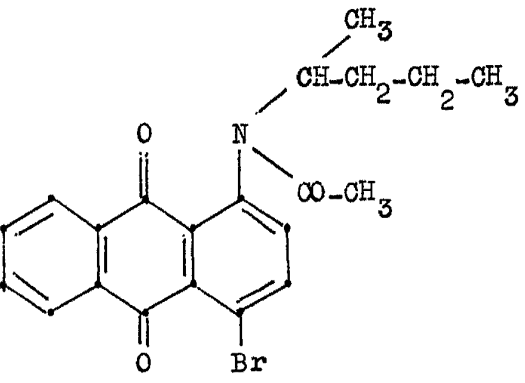
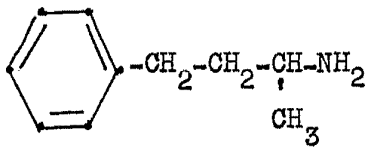


Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
49		
50		
51		

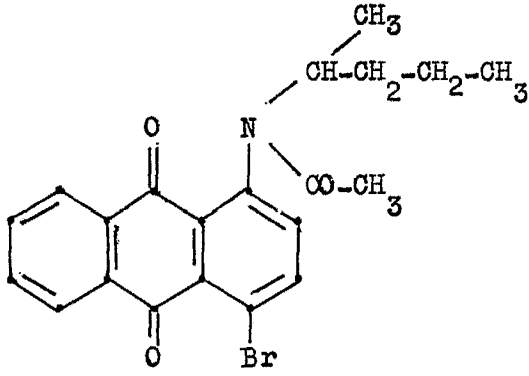
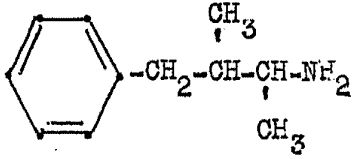
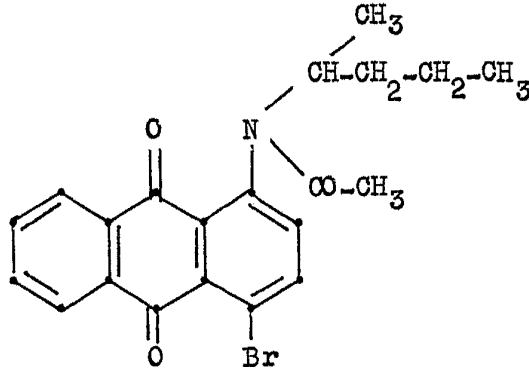
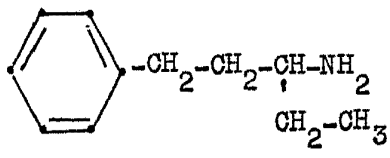
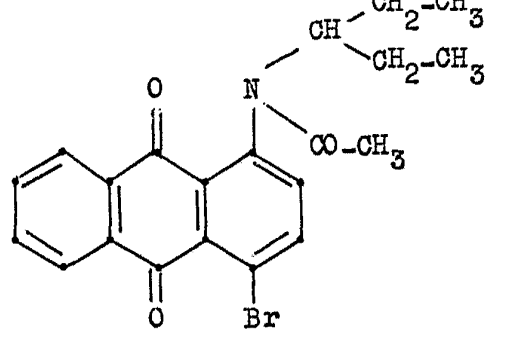
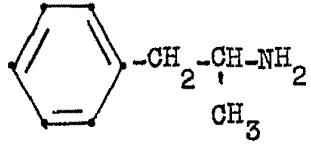


Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
52		
53		
54		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilemina
55		
56		
57		

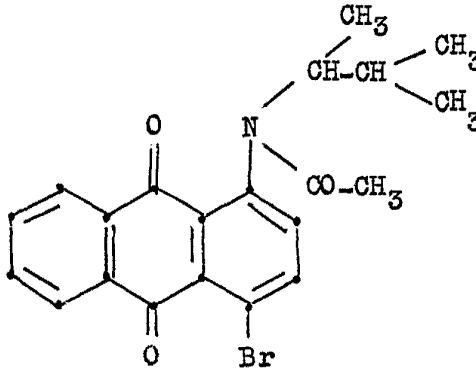
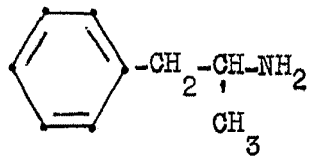
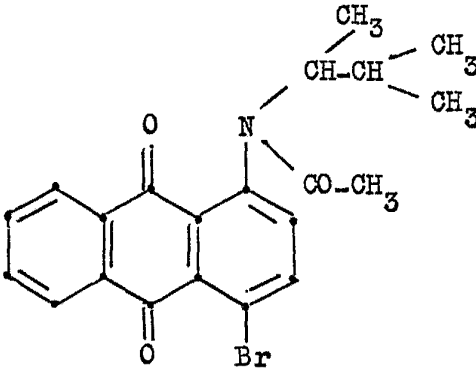
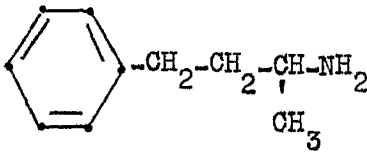
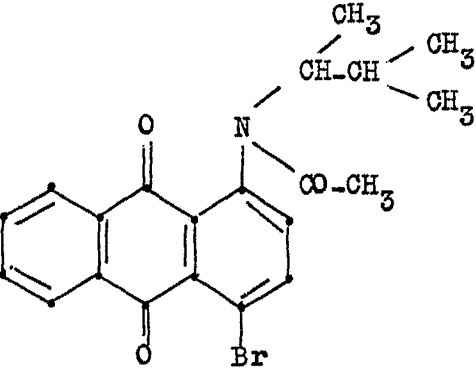
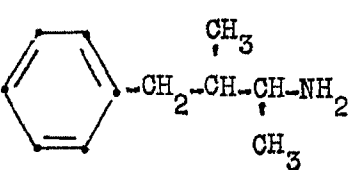


Nº	1-(N-acetil-N-alquilemino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilemina
58		
59		
60		

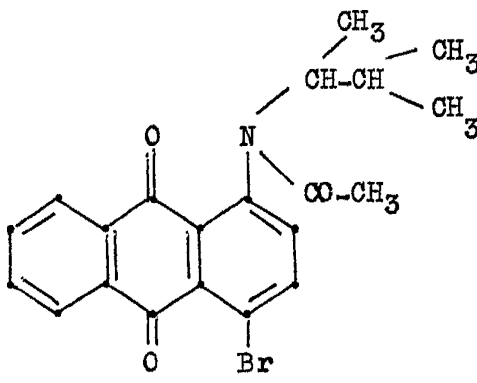
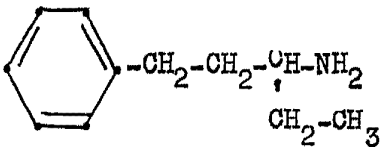
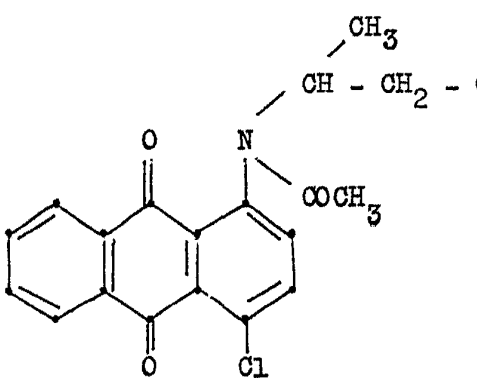
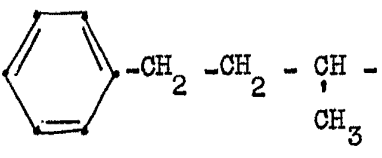
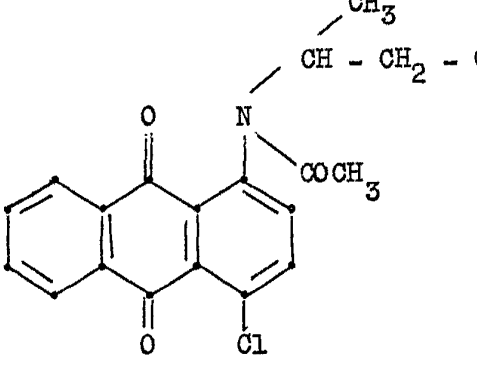
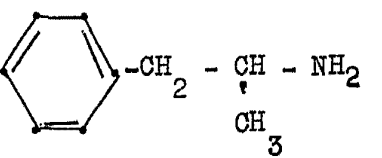


Nº	1-(N-acetil-N-alquilemino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
61		
62		
63		

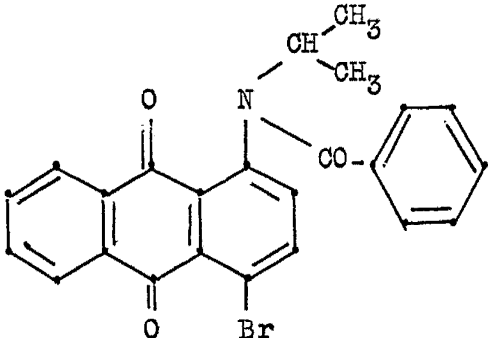
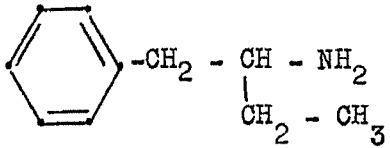
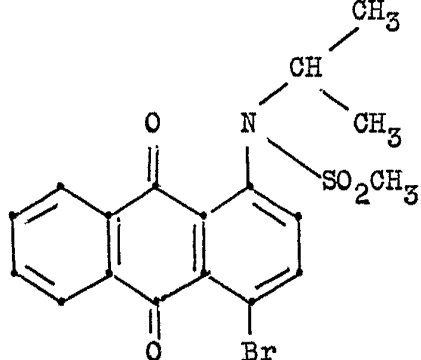
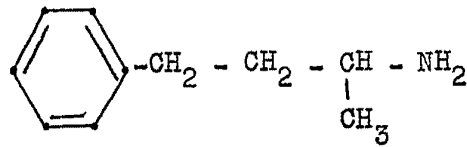
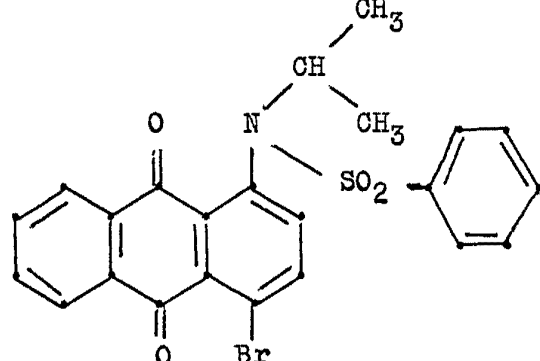
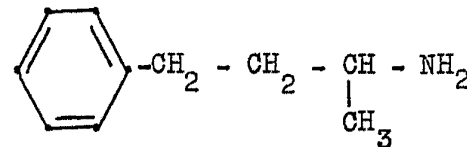


Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-hálogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
64		
65		
66		

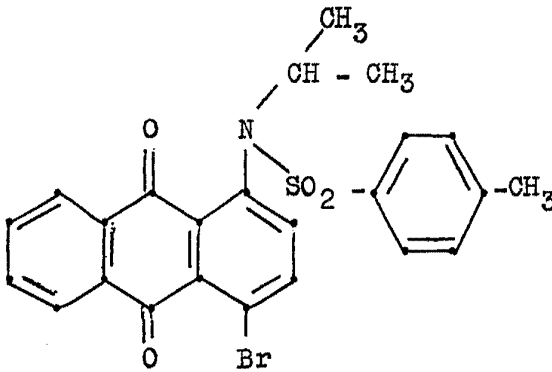
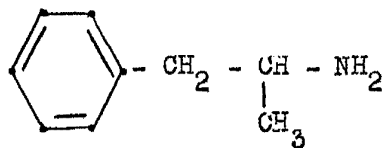
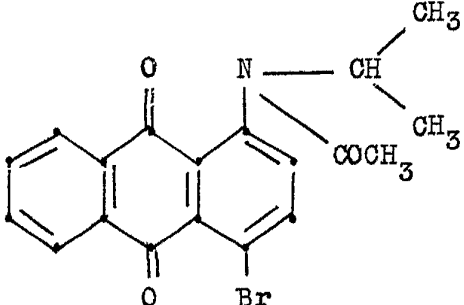
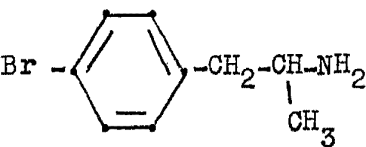
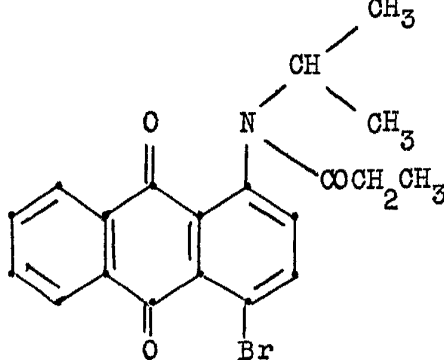
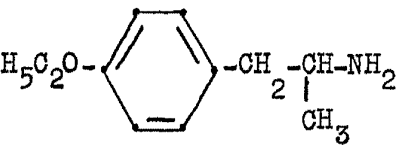


Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-elquilamina
67		
68		
69		

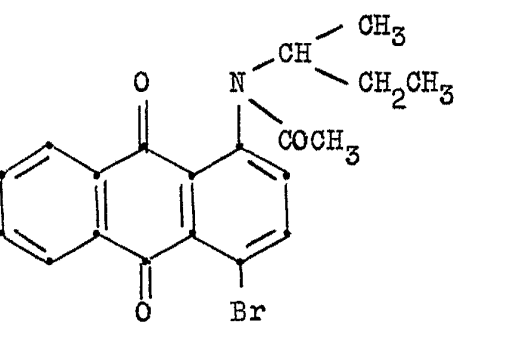
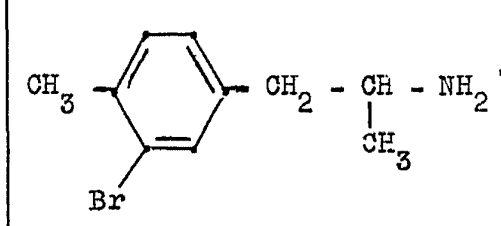
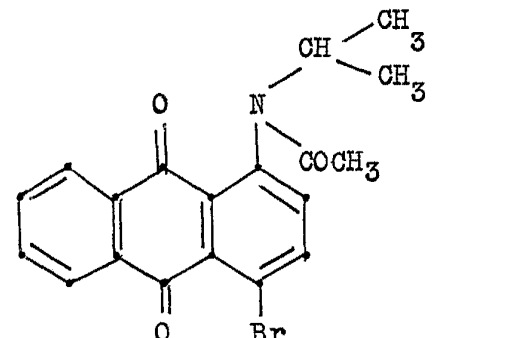
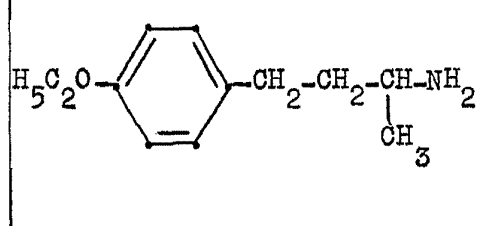
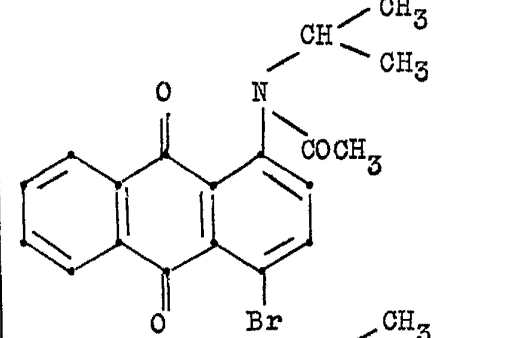
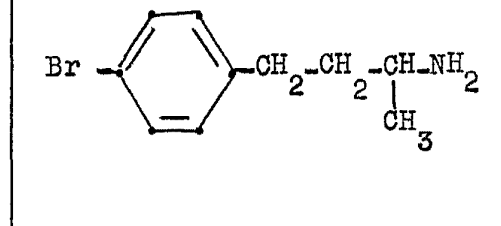
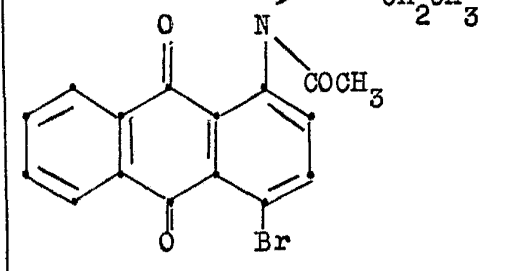
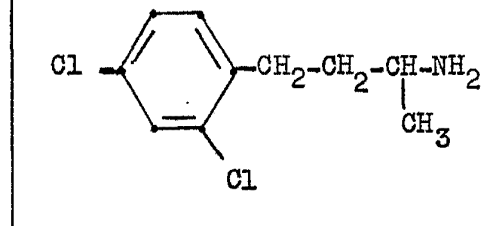


№	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
70		
71		
72		



Nº	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-antraquinona	Fenil-alquilamina
73		
74		
75		

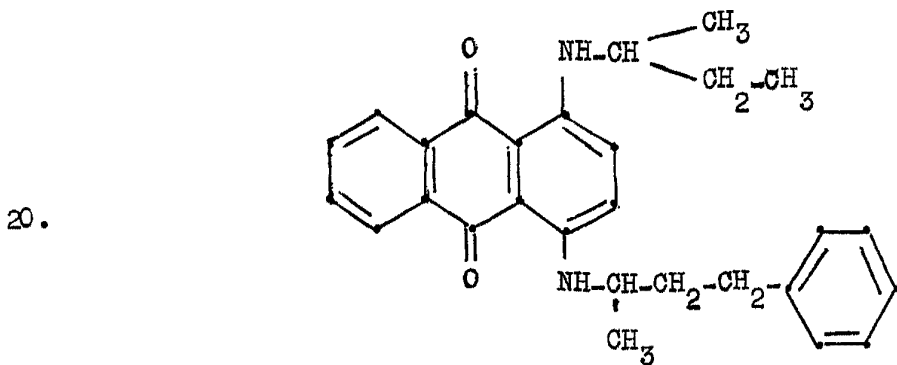


№	1-(N-acetil-N-alquilamino secundario)-4-halogen-entraquinona	Fenil-alquilamira
76		
77		
78		
79		



E J E M P L O 80

Durante 8 horas y a temperatura de 90° se agita una mezcla de 12 g de 1-(N-butilamino secundario)-4-hidroxi-antraquinona (obtenida mediante reacción de butilamina secundaria con leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona), 18 g de 1-fenil-3-amino-butano, 40 g de fenol y 9 g de polvo de zinc, después de lo cual la mezcla reaccional se trata con ácido clorhídrico 2-n hasta reacción ácida fuerte. Luego, se destila el fenol con vapor de agua. El producto reaccional precipitado que permanece es filtrado, se le lava primero con ácido clorhídrico 2-n y después con agua, y se le seca, con lo que se obtiene un polvo de color azul. Mediante cromatografía sobre una columna de óxido de aluminio y recristalización subsiguiente, se obtiene el producto puro de la fórmula



con un punto de fusión de 104°. Este producto se agrega, a 25°, en ácido sulfúrico al 96% y se sulfona a esta tempera-



tura durante 6 horas. El colorante obtenido posee propiedades similares al que se especifica en el Ejemplo 1.

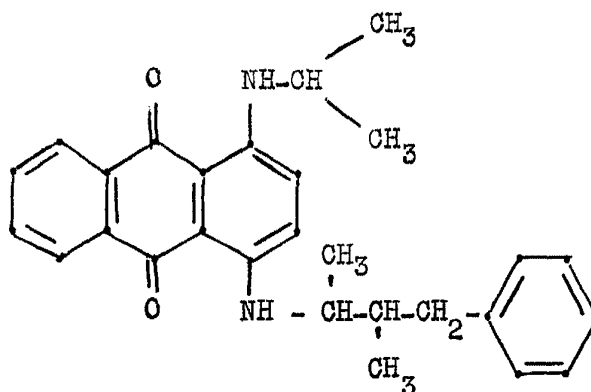
- Si en lugar de 1-(N-butilamino secundario)-4-hidroxi-antraquinona se utiliza la dosis equivalente de la
5. 1-(N-butilamino secundario)-4-amino-antraquinona (obtenida a partir de 1-(N-butilamino secundario)-4-nitro-antraquinona mediante reducción), se obtiene, en las mismas condiciones operativas usuales, el compuesto antraquinónico de la fórmula precedente, que, de la misma manera, se sulfona como se indica
10. en el Ejemplo.

E J E M P L O 81

- Se agita durante 24 horas, a temperatura de 150°, una mezcla de 30 g de 1-(N-isopropilamino)-4-metoxi-antraqui-
15. nona (obtenida mediante metilación de 1-(N-isopropilamino)-4-hidroxi-antraquinona) y 50 g de 1-fenil-2-metil-3-amino-butano. Tras enfriado, se diluye la mezcla con 250 cc de metanol, se filtra el producto precipitado, se le lava con metanol y recristaliza en n-butanol. Se obtiene el pro-
20. ducto de la fórmula



5.



10. el cual se sulfona tal como se describe en el Ejemplo. El colorante obtenido tiñe nylon y lana en un baño debilmente ácido, en tonos de color azul puro y sólidos al lavado.

15. Si en lugar de 1-(N-isopropilamino)-4-metoxi-antraquinona se utiliza una dosis equivalente de 1-(N-isopropilamino)-4-nitro-antraquinona (obtenida mediante reacción de 1-metoxi-4-nitro-antraquinona con isopropilamina), y por lo demás se procede como se indica en el Ejemplo, se obtiene el mismo colorante.

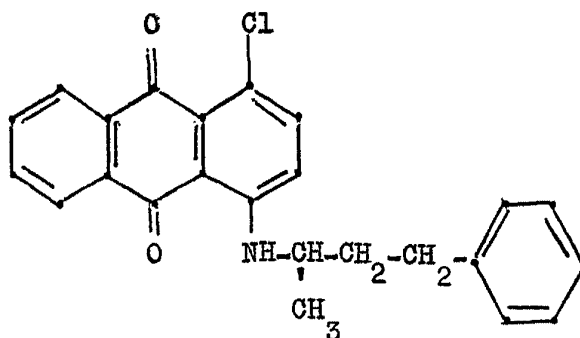
E J E M P L O 82

20.

Se agita en un autoclave, durante 48 horas y a temperatura de 120°, una mezcla de 39 g del compuesto de la fórmula

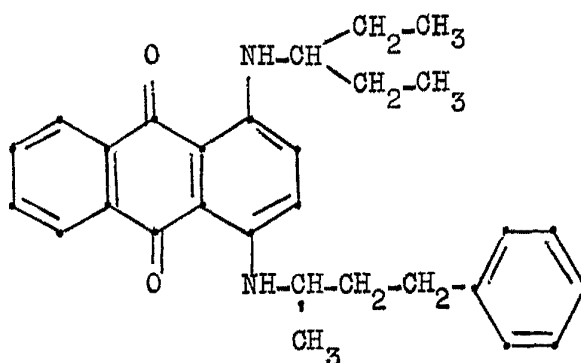


5.



10. (obtenida mediante reacción de 1-cloro-4-metoxi-antraquinona con 1-fenil-3-amino-butano), 30 g de 3-aminopentano, 10 g de acetato potásico exento de agua, 0,010 g de cloruro cúprico, 0,30 cc de agua y 50 cc de n-butanol. Tras enfriado, se deja afluir a la mezcla, bajo agitación y lentamente, 200 cc de metanol, con lo que precipita el producto formado.
15. Este se filtra, se le lava con metanol, luego con ácido clorhídrico 2-n caliente y finalmente con agua, y se le seca. Por recristalización en n-butanol se obtiene el producto de la fórmula

20.



25.



que se sulfona como se ha especificado en el Ejemplo. Se obtiene un colorante que tinte el nylon y la lana, en baño débilmente ácido, en tonos de color azul sólidos al lavado.

5. Si en lugar de 1-cloro-4-[4'-fenil-butil-(2')-amino]-antraquinona se utiliza el compuesto 1-bromo-antraquinónico correspondiente (obtenido mediante reacción de 1-bromo-4-metoxi-antraquinona con 1-fenil-3-amino-butano) y por lo demás se procede tal como se indica en el Ejemplo, se obtiene el mismo colorante.

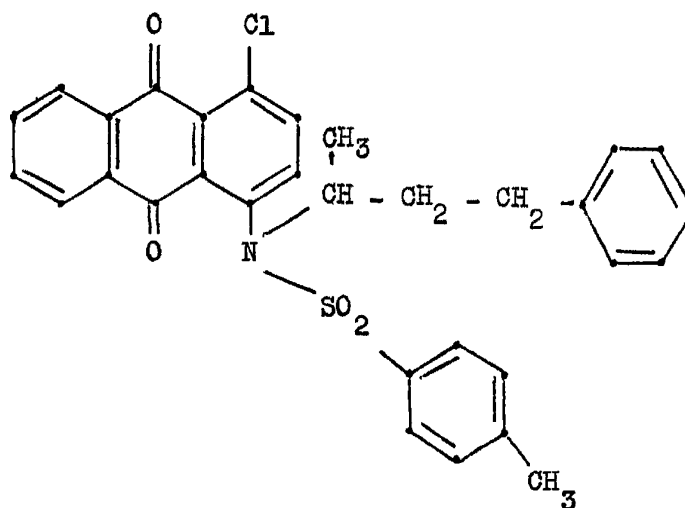
10.

E J E M P L O 83

Se agita en un autoclave, durante 24 horas y a temperatura de 110°, una mezcla de 54 g del compuesto de la fórmula

15.

20.

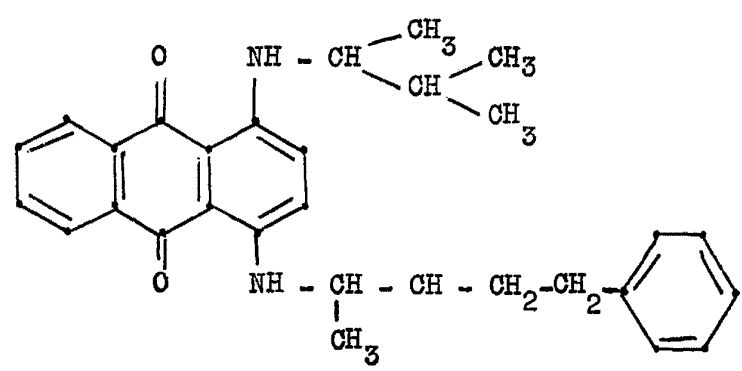


25. (obtenido mediante tosilación del compuesto 1-cloro-4-



5. -aralquilamino-antraquinónico correspondiente), 30 g de 2-amino-3-metil-buteno y 100 cc de n-butanol, después de lo cual se somete la mezcla reaccional a la destilación de vapor de agua. El residuo, una resina roja, se introduce en forma de porciones en 600 cc de ácido sulfúrico al 80%, y la solución se agita durante 10 horas, a temperatura de 60°, con lo que se desdobra el radical tosílico. Se vierte la solución sobre hielo, se filtra el producto precipitado y recristaliza en n-butanol. El producto puro así obtenido de la fórmula

10.



15.

20. se sulfona tal como se especifica en el Ejemplo 1. El producto obtenido tinte el nylon y la lana, en baño débilmente ácido, en tonos de color azules de buena solidez al lavado.

25. Si en lugar del compuesto 4-(N-tosilamino)-antraquinónico de la fórmula indicada al principio, se utilizan dosis equivalentes de los compuestos correspondientes 4-(N-fenilsulfonilamino)-antraquinónico, 4-(N-metilsulfonilami-

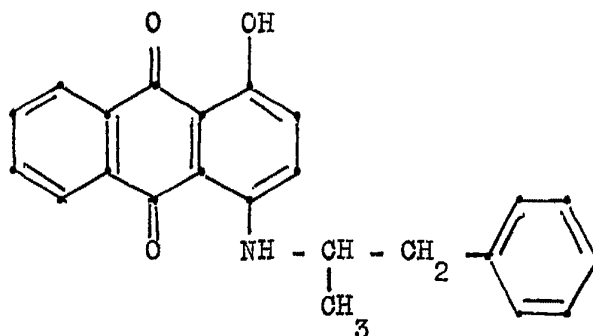


no)-antraquinónico, 4-(N-acetilamino)-antraquinónico o el 4-(N-benzoilamino)-antraquinónico, se obtiene, procediendo por lo demás de manera similar, el mismo colorante.

5. EJEMPLO 84

Se agita en un autoclave, durante 18 horas y a temperatura de 100°, una mezcla de 14,5 g del compuesto de la fórmula

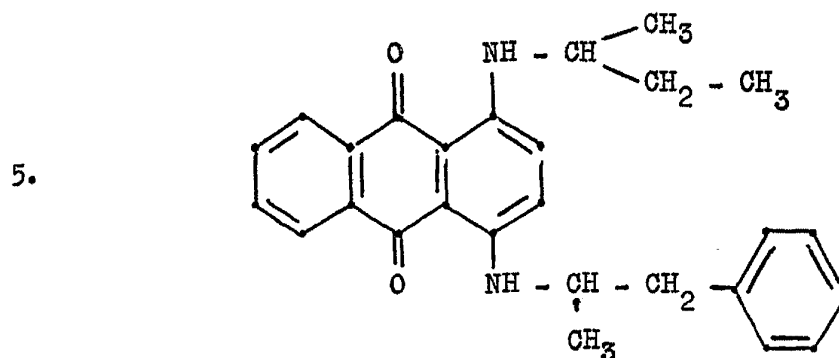
10.



15.

(obtenido mediante reacción de leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona con 1-fenil-2-amino-propano), 20 g de butilamina secundaria, 40 g de fenol y 9 g de polvo de zinc. La mezcla reaccional se pasa a un matraz con agitador, se trata con 20. 300 cc de etanol y 50 cc de lejía de sosa al 30% y se agita bajo reflujo, con paso simultáneo de una corriente de aire, hasta que ya no se aprecian compuestos leuco. Se filtra la precipitación obtenida, se la lava con metanol, después con agua y luego se seca. Mediante cromatografía en una columna 25. de óxido de aluminio y a continuación recristalización, se

obtiene el compuesto de la fórmula



10. el cual se sulfona como se especifica en el Ejemplo 1 y proporciona un colorante, que, sobre nylon y lana teñidos con él, da un buen poder de migración.

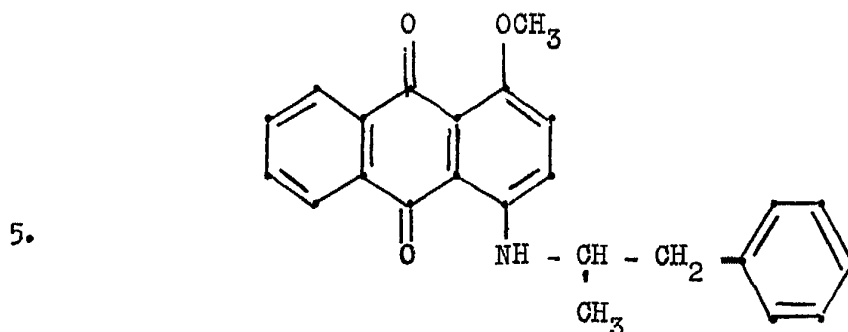
Si en lugar del compuesto 1-hidroxi-antraquinónico de la fórmula previamente indicada se utiliza, procediendo

15. en lo demás de manera similar, una dosis equivalente del compuesto 1-amino-antraquinónico correspondiente, se obtiene el mismo colorante.

EJEMPLO 85

20.

Se agita en un autoclave, durante 24 horas y a temperatura de 150°, una mezcla de 37 g del compuesto de la fórmula



- (obtenido mediante metilación del compuesto 1-hidroxi-antraquinónico correspondiente), 40 g de butilamina secundaria y 100 cc de n-butanol. A temperatura de 60° se deja afluir a la mezcla, lentamente, 100 cc de metanol, con lo que precipita el producto formado, el cual, tras el enfriado, es filtrado y a continuación se recristaliza en n-butanol. El producto idéntico al descrito en el Ejemplo 84, y se sulfona como allí se describe.
- 10.
- 15.

- Si en lugar del compuesto 1-metoxi-antraquinónico de la fórmula precedente, se utiliza una dosis equivalente del compuesto 1-nitro-antraquinónico correspondiente (obtenido mediante reacción de la 1-nitro-4-metoxi-antraquinona con el
- 20.
- 1-fenil-2-amino-propano) y se procede en la forma usual descrita en el Ejemplo, se obtiene el mismo colorante.

E J E M P L O 86

- Se agita, durante 18 horas y a temperatura de
- 25.
- 50-55°, una mezcla de 16 g de 1,4-dihidroxi-antraquinona,



- 8 g de leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona, 16 g de 1-fenil-3-amino-butano y 50 cc de butanol secundario. Sin aislar la 1-hidroxi-4-araalquilamino-antraquinona correspondiente asi obtenida, se ceden a la mezcla 25 g de isopropilamina, y la totalidad se agita, durante 20 horas más, en un autoclave y a temperatura de 100°. La mezcla reaccional se cede, junto con 250 cc de metanol, a un matraz provisto de agitador, y se agita la mezcla, a reflujo y paso simultáneo de aire, hasta que no se aprecian compuestos leuco. Tras el enfriado, el producto precipitado se filtra y se le lava con metanol, después de lo cual recristaliza en n-butanol. Este producto es idéntico al del Ejemplo 1 y se sulfona tal como allí se describe.

- Si se hace reaccionar la mezcla indicada al principio de 1,4-dihidroxi-antraquinona y leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona, en la primera fase con la isopropilamina y en la segunda fase con 1-fenil-3-amino-butano, se obtiene, procediendo en lo demás de manera similar, el mismo producto final.

20.

EJEMPLO 87

- En un baño de color, que contiene, en 500 cc de agua, 0,50 g de sulfato sódico, 0,40 g de ácido acético al 40% y 0,20 g del colorante del Ejemplo 1, se introducen, a 40°, 10 g de franela de lana, después de lo cual se eleva

25.



- la temperatura proporcionalmente en el espacio de 30 minutos hasta el punto de ebullición. Se tiñe la franela aún durante una hora a débil ebullición, se la enjuaga y se la acaba como es usual. Se obtiene una tinción azul brillante
5. muy uniforme, con buena solidez al lavado y a la luz.

E J E M P L O 88

- Se introducen, a 40°, 10 g de un tejido de poliamida sintética en un baño de color que contiene, en 500 cc
10. de agua, 0,40 g de ácido acético al 40%, 0,25 g de sulfonato del éster butílico del ácido ricinoléico y 0,20 g del colorante del Ejemplo 1. La temperatura se eleva proporcionalmente, en el término de 30 minutos, hasta el punto de ebullición y se sigue el teñido durante una hora más, a débil
15. ebullición. Se enjuaga luego el tejido y se le seca. Se obtiene una tinción azul brillante homogénea, la cual muestra una buena solidez al lavado y a la luz.

- - - - -



321119

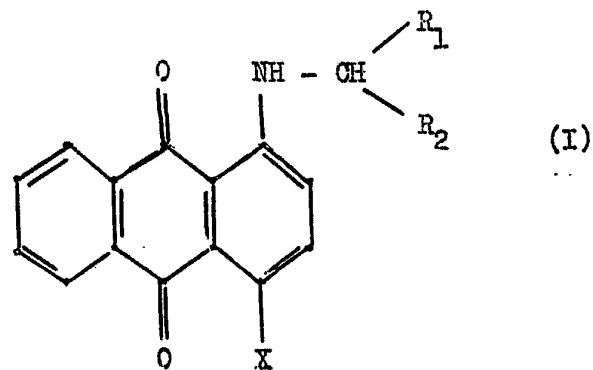
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza N° 16533/64 del 22 de diciembre de 1964.

5.

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

10.



15.

20. en la que

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

X significa un sustituyente intercambiable por un grupo aralquilamínico,

25.

se hace reaccionar con una alquilamina de la fórmula II,

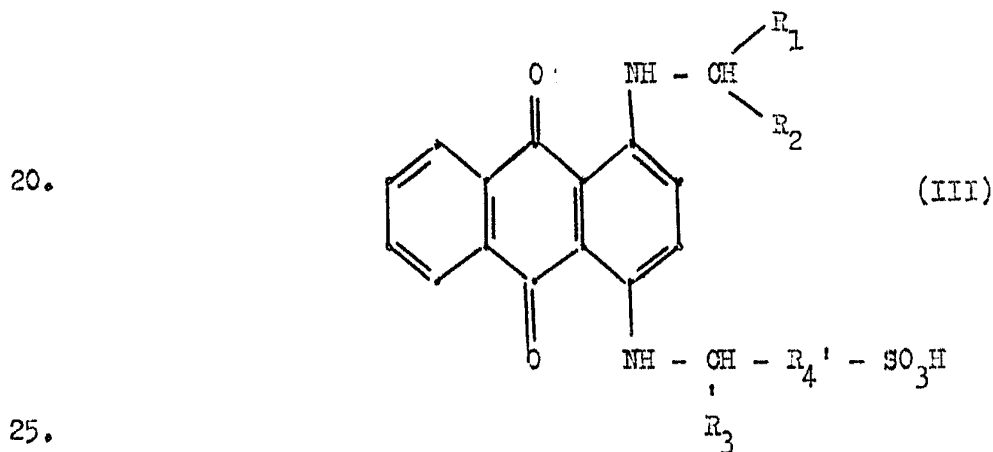


321013



5. en la que
- R_3 significa un grupo alquílico inferior y
- R_4 significa un grupo aralquílico que muestra, por lo menos, un átomo de hidrógeno de posición nuclear reemplazable y eventualmente substituido en el
10. anillo mediante grupos alquílicos o alcoxi inferiores o halógenos,

- para llegar al compuesto l-alquilamino secundario-4-aralquil-amino-antraquinónico correspondiente y sulfonar éste para
15. llegar a un colorante de antraquinona de la fórmula III



en la que

R_1, R_2 y R_3 tienen la significación previamente indicada y

R_4 es un radical arilentalquílico que corresponde

321019



al radical R_4 , que está enlazado con el grupo de ácido sulfónico mediante un átomo de carbono del anillo y está substituido en el núcleo eventualmente por grupos alquílicos o alcoxi inferiores o halógenos.

5.

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 metilo y R_2 significa el grupo metilo o etilo.

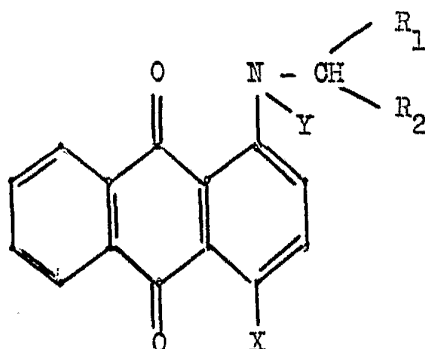
10.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de una aralquilamina de la fórmula II, en la que R_3 significa el grupo metílico y R_4 significa el grupo fenético o bencílico.

15.

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

20.



(IV)

25.

en la que



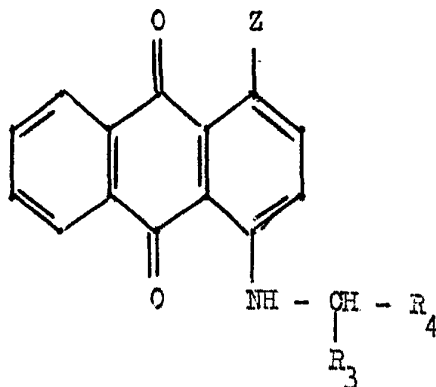
Y significa un radical acílico y
 R_1 , R_2 y X tienen la misma significación expresada
en la reivindicación 1,

5. se hace reaccionar con una aralquilamina de la fórmula II,
que muestra por lo menos un átomo de hidrógeno de posición
nuclear reemplazable, para llegar al compuesto 1-(N-alkilo
secundario-N-acil-amino)-4-aralquilamino-antraquinónico
correspondiente y éste, en cualquier sucesión, se saponifica
10. y sulfona para llegar a un colorante de la fórmula III.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, ca-
racterizado porque X significa cloro o bromo.

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

20.



25.

en la que

321019



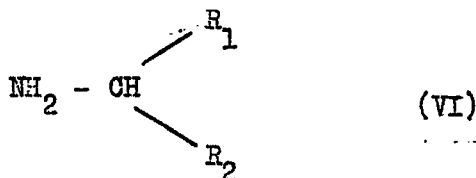
Z significa un radical intercambiable por un grupo alquilamínico secundario y

R₃ y R₄ tienen la significación indicada en la reivindicación 1,

5.

se hace reaccionar con una (alquilo secundario)-amina de la fórmula VI

10.



15.

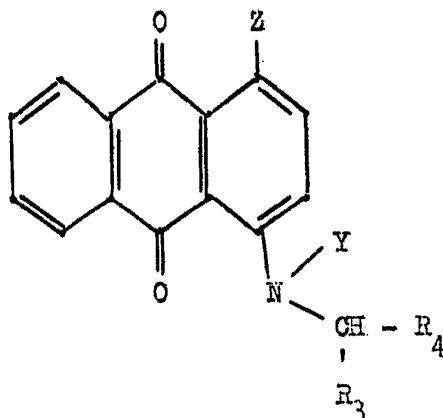
en la que R₁ y R₂ tienen la significación indicada en la reivindicación 1,

para llegar al compuesto 1-alquilo secundario-amino-4-
-aralquilamino-antraquinónico correspondiente y sulfonar éste

20. para llegar a un colorante de antraquinona de la fórmula III.

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

25.



321019



en la que

- Y significa un radical acílico,
R₃ y R₄ tienen la significación indicada en la reivindicación 1 y
5. Z tiene la significación expresada en la reivindicación 6,

- se hace reaccionar con una (alquilo secundario)-amina de la fórmula VI para llegar al compuesto 1-alquilamino secundario-4-(N-aralquil-N-acil-amino)-antraquinónico correspondiente y éste, en cualquier sucesión, se saponifica y sulfona para llegar a un colorante de la fórmula III.
- 10.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque Z significa cloro o bromo.
- 15.

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

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 59 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de diciembre de 1965.

p. a.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ