



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS ÁCIDOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A. G. domiciliada en BASILEA (Suiza).

~ ~ ~

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes antraquinónicos ácidos, al procedimiento para su síntesis, a su empleo para teñir y estampar material fibroso que contienen poliamida sintética y natural, y asimismo, en concepto de artículo industrial, al material fibroso teñido y estampado con ellos.

5.

Colorantes antraquinónicos dotados de altas propiedades de solidez, en particular propiedades de solidez a la humedad, se conocen en gran número. No obstante, presentan en parte ciertas deficiencias, por ejemplo poder de fijación

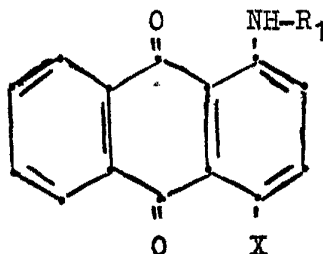
10.



insuficiente en baño neutro, tendencia a la tinción imbricada, brillo insuficiente o mala capacidad de combinación con otros colorantes de esta clase.

5. Ahora se ha descubierto que se obtienen colorantes de la serie antraquinónica carentes de estas desventajas, si se hace reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula I

10.



(I)

donde

R_1 significa un grupo alquílico secundario o un grupo cicloalquílico, y

15. X significa un sustituyente cambiante por un grupo aralkilamínico,

con una aralkilamina que presente por lo menos dos átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, de la fórmula II



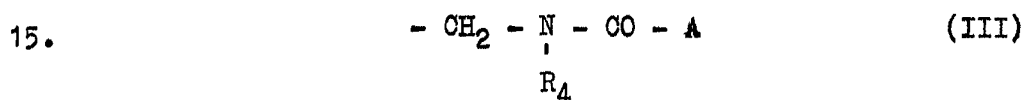


donde

R_2 significa un grupo aralkílico, eventualmente sustituido en el anillo por grupos de alcoxi o alkilo inferiores o halógenos, y

5. R_3 significa un grupo alquílico, un grupo cicloalquílico o un grupo aralquílico, eventualmente sustituido en el anillo por grupos de alcoxi o alkilo inferiores o por halógenos,

10. para formar el correspondiente compuesto 1-secualkilamino- o 1-cicloalkilamino-4-aralkilamino-antraquinónico, y se hace reaccionar éste, por el orden de sucesión que se quiera, con \underline{n} moles de un agente de sulfonación y \underline{m} moles de un compuesto que introduzca el radical de la fórmula III



donde

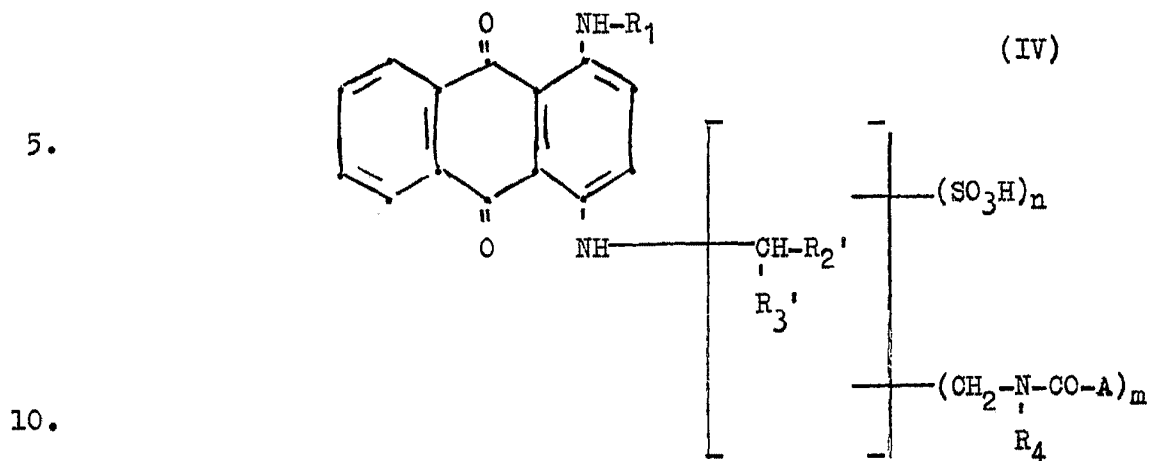
R_4 significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior y

20. A significa un grupo alkenílico (eventualmente provisto cuando menos de un substituyente dissociable como ión), que puede estar substituido o ser ulteriormente substituido, o un grupo alquílico (eventualmente substituido con ulterioridad), que contiene por lo menos un substituyente dissociable como ión,

25. para formar una mezcla de colorantes antraquinónicos de la



composición media de la fórmula IV



donde

15. R_1 , R_4 y A tienen el significado expuesto antes,
- R_2' significa un grupo aralkílico correspondiente al radical R_2 , pero monovalente o polivalente,
20. R_3' significa el mismo grupo alquílico o cicloalquílico indicado para R_3 o un grupo aralkílico correspondiente al radical R_3 , pero monovalente o polivalente, y
- \underline{m} y \underline{n} significan cada una 1 o 2, con la circunstancia de que
25. R_2' y R_3' cuando contienen un grupo de ácido sulfónico o un grupo $A-CO-N-CH_2$, están unidos con éste por R_4



medio de un átomo de carbono cíclico cada uno,

5. X en la fórmula I significa, por ejemplo, halógeno (como cloro o bromo), el grupo hidroxílico, un grupo alcoxi inferior (como el grupo metoxi), el grupo nitro o el grupo amino. Pero de preferencia X representa cloro o bromo.

10. Si R_1 significa un grupo alquílico secundario, éste presenta ventajosamente hasta 6 átomos de carbono y denota, por ejemplo, el grupo isopropílico, butílico secundario o isoamílico secundario. Si R_1 es un grupo cicloalquílico, se trata principalmente en este caso de un grupo cicloalquílico mononuclear (como el grupo ciclobenzílico o ciclohexílico o sus homólogos) o también de un grupo cicloalquílico no condensado polinuclear (como un grupo dodecahídrido-difenílico) o un grupo condensado polinuclear (como un grupo decahídrido-naftílico-
15. -(1) o -(2).

De preferencia, R_1 significa el grupo isopropílico, butílico secundario o ciclohexílico.

20. En concepto de grupos aralquílicos en la posición de R_2 y R_3 , entran en consideración sobre todo los grupos alfa-arilalquílicos y beta-arilalquílicos, en los que, de preferencia, el anillo arílico es mononuclear. Ejemplos de ellos son el grupo benzílico o el grupo fenetílico. Los radicales aralquílicos en la posición de R_2 y R_3 pueden presentar también dos núcleos
25. bencénicos. En este caso son, por ejemplo, radicales de un beta,beta-difeniletano. Si los anillos arílicos de los grupos aralquílicos están substituídos por grupos de alquilo o alcoxi inferiores, estos grupos presentan con ventaja 1 a 4 átomos de



carbono; si están substituídos por halógeno, se trata entonces, por ejemplo, de fluor, bromo o, en particular, cloro. La parte alifática del radical aralkílico puede ser de cadena recta o ramificada y contener substituyentes, por ejemplo grupos cicloalquílicos.

5.

Cuando R_3 representa un grupo alquílico, éste contiene de preferencia 1 a 4 átomos de carbono y es, por ejemplo, el grupo metílico, etílico o iso-butílico. Si R_3 significa un grupo cicloalquílico, se trata preferentemente del grupo ciclohexílico.

10.

En las aralkilaminas de la fórmula II preferidas, R_2 significa un radical fenilalquílico (en particular, el radical bencílico o fenético) y R_3 significa un grupo alquílico inferior (en particular, el grupo metílico).

15.

Si R_4 constituye un grupo alquílico inferior, éste presenta ventajosamente 1 a 4 átomos de carbono; pero R_4 significa sobre todo hidrógeno.


20.

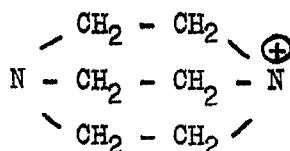
Cuando A significa un grupo alkenílico, éste presenta ventajosamente 2 o 3 átomos de carbono y no más de un enlace doble y por lo tanto representa, por ejemplo, un radical vinílico, propenílico, iso-propenílico o alílico. Si A constituye un grupo alquílico, éste contiene de preferencia 1 a 4 átomos de carbono.

25.

Los substituyentes disociables como iones pueden disociarse en forma de anión o de catión.



5. Ejemplos de los primeros son los halógenos (como cloro o bromo), un grupo hidroxílico alcohólico esterificado una vez con ácido sulfúrico o con ácido sulfónico alifático o aromático, o los grupos R-O-, R-S- y R-SO₂-, en los que R significa un radical orgánico, como un radical hidrocarburo alifático o aromático. Ejemplos de grupos disociables en forma de catión son los grupos amónicos cuaternarios, como el grupo de trimetilamonio, el grupo -N^{\oplus}  o el grupo



10. Se prefiere que A contenga un átomo de halógeno en posición alfa respecto al grupo -CO- y sea, por ejemplo, el grupo bromometílico, el grupo clorometílico, el grupo alfa-clorovinílico o el grupo alfa-bromovinílico.

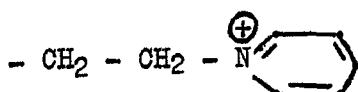
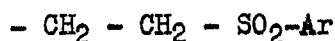
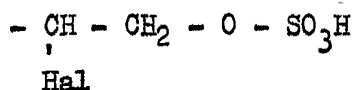
15. En el radical A pueden hallarse uno o más grupos disociables en forma de anión o en forma de catión. En caso de que los grupos alifáticos estén ulteriormente substituídos y los grupos alkenílicos estén substituídos o ulteriormente substituídos, contienen, por ejemplo, un grupo hidroxílico, carboxílico o arílico (en el último caso, en particular, el grupo fenílico).

20.



Como ejemplos de A entran en consideración:

- CH = CH₂
 - CH = CH - CH₃
 - $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 5.
- CH = CH - COOH
 - $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Hal} \end{array}$
 - CH = CH - Hal
 - $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{Hal} \end{array}$
- 10.
- CH₂ - Hal
 - CH₂ - CH₂ - Hal
 - $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Hal} \\ | \\ \text{Hal} \end{array}$
 - CH₂ - CH₂ - O - R'
- 15.
- CH₂ - CH₂ - O - Ar
 - CH₂ - CH₂ - S - R'
 - CH₂ - CH₂ - S - CH₂ - COOH
 - CH₂ - CH₂ - S - Ar
 - CH₂ - CH₂ - O - SO₃H
 - CH₂ - CH₂ - O - SO₂-Ar



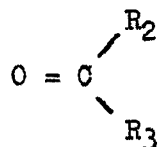
5. En estas fórmulas, Hal significa cloro o bromo, R' significa un grupo alquílico y Ar significa un grupo arílico.

10. En compuestos sumamente favorables que introducen el radical de la fórmula III, A significa el grupo clorometílico o el grupo alfa-clorovinílico y R₄ significa hidrógeno.

15. Las materias de partida de la fórmula I se obtienen por procedimientos conocidos, por ejemplo mediante cloración, bromación o nitración de los correspondientes compuestos 1-secualquil-amino- o 1-cicloalkilamino-antraquinónicos y eventual cambio del cloro o del bromo por el grupo hidroxílico o por un grupo alcoxi inferior; o respectivamente mediante eventual reducción del grupo nitro a grupo amino. Los compuestos de partida de la fórmula I en los que X significa el grupo hidroxílico pueden obtenerse también por reacción de 1,4-
20. -dihidroxiantraquinona o su compuesto leuco, o una mezcla de éstos, con la correspondiente alkilamina secundaria o cicloalkilamina. Se los puede hacer reaccionar con la aralkilamina de la fórmula II directamente, sin aislamiento.



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



5. con formiato de amonio o con formamida y disociación consecutiva del grupo formílico. En muchos casos se las puede obtener también mediante transformación de una ariliden-cetona en la amina saturada, con amoníaco e hidrógeno en presencia de un catalisador, según G. Mignonac C.r. 172, 223 (1921).
10. Como compuestos que introducen el radical de la fórmula III son utilizables, por ejemplo, las N-metilolamidas o las N-(clorometil)- o N-(bromometil)-amidas de ácidos carboxílicos correspondientes de la fórmula



donde

Z significa el grupo hidroxílico, cloro o bromo.

20. Las M-metilolamidas se obtienen, por ejemplo, mediante adición de formaldehído a las correspondientes amidas de ácido carboxílico, en presencia de agentes de condensación



- básicos, como el carbonato potásico; pero también mediante actuación de ácido mineral en condiciones suaves; y las N-clo-ro-metil- o N-bromo-metil-amidas, mediante reacción de las metilolamidas citadas antes, por ejemplo con cloruro de tionilo o bromuro de tionilo. En lugar de las N-metilolamidas o N-halogenmetilamidas, pueden emplearse también otros derivados funcionales reactivos de reacción semejante, por ejemplo otros ésteres de los compuestos metilólicos con ácidos inorgánicos. Asimismo son utilizables los éteres di-(carbonamido-metílicos) obtenibles por condensación de las metilolamidas en presencia, por ejemplo, de oxiclорuro fosfórico. Pero, dado que estos derivados funcionales deben prepararse, con frecuencia, a partir de los correspondientes compuestos metilólicos, se da la preferencia a estos últimos.
- 5.
- 10.
15. La reacción del compuesto antraquinónico de la fórmula I con la aralkilamina de la fórmula II se efectúa, por ejemplo, en solución o en la fusión de la aralkilamina definida antes, en exceso, o bien en un disolvente orgánico que no participe en la reacción. En calidad de tales disolventes son aptos aquí, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos (como el tolueno, los xilenos o la naftalina), los hidrocarburos aromáticos halogenados o nitrados (como el clorobenceno, el di- y tri-clorobenceno o el nitrobenzono) o los hidrocarburos alifáticos halogenados (como el tricloroetileno); así-
- 20.
25. mismo los alcoholes, por ejemplo los alcanoles inferiores (como el n-butanol y el butanol secundario) o los éteres monoalquílicos de alquilenglicol (por ejemplo, el éter monometílico o monoetilico de etilenglicol); además de los compuestos hidroxil aromáticos (por ejemplo, fenol y sus homólogos) o las bases de nitrógeno terciarias (como la piridina).
- 30.



Siempre que se emplee como materia de partida un compuesto antraquinónico de la fórmula I en el que X signifique halógeno (en particular, cloro o bromo), se actúa convenientemente en presencia de cobre o de un compuesto de cobre, como el cloruro (I) de cobre, lo mismo que de un agente amortiguador del ácido, y con ventaja a temperatura elevada.

En concepto de agentes amortiguador del ácido se emplea en particular un exceso de la aralkilamina que se ha definido, eventualmente junto con una sal alcalina de un ácido graso inferior o del ácido carbónico, como el acetato sódico o potásico o respectivamente el bicarbonato o carbonato sódicos, o junto con un hidróxido alcalino, como el hidróxido sódico o potásico, o con óxido de magnesio. En muchos casos pueden emplearse también, como agentes amortiguador del ácido, aminas terciarias, como la trisopropanolamina.

La reacción del compuesto 1-secualquilamino- o 1-cicloalkilamino-4-aralkilamino-antraquinónico, insulfonado o sulfonado, que se ha obtenido, con el compuesto introductor del radical de la fórmula III se efectúa convenientemente en medio ácido, por ejemplo en presencia de agentes de condensación ácidos o agentes desdobladores de agua que reaccionen como estos últimos. Agentes de condensación de esta índole son, por ejemplo, el ácido clorhídrico concentrado, el cloruro de zinc, el pentóxido fosfórico, el anhídrido de ácido acético, el ácido fosfórico siruposo y el oleum. El agente de condensación preferido es, sin embargo, el ácido sulfúrico, desde el ácido sulfúrico al 90% hasta el anhídrido. La temperatura de reacción puede variar dentro de amplios límites y depende sobre todo del agente de condensación que se emplee. En ácido sulfúrico concentrado, la reacción se desarrolla la mayoría de las veces



de modo rápido y completo ya a la temperatura ambiente; en algunos casos es preciso actuar a temperatura ligeramente alta. Los productos finales de la reacción se precipitan, por ejemplo, mediante vertimiento en agua helada de las suspensiones o soluciones de ácido sulfúrico y, de la manera ordinaria, se transforman en las sales alcalinas solubles en agua y se aíslan.

5. En lugar de las N-metilolamidas, N-halogenmetilamidas y otros derivados funcionales antes citados puede emplearse en muchos casos, como compuesto introductor del radical de la fórmula III, una mezcla de éter alfa, alfa'-dicloro- o -dibromo-dimetílico con las amidas o nitrilos de ácido carboxílico correspondiente, en el caso de los nitrilos, por ejemplo, acrilonitrilo o un halogenacrilonitrilo. También aquí se actúa ventajosamente en ácido sulfúrico concentrado. (Esta modalidad de realización del procedimiento del invento está descrita, por ejemplo, en las siguientes patentes belgas: 630 205, 625 916, 628 442, 608 932, 613 037, 603 420 y 612 417).

10. La sulfonación se efectúa con los métodos ordinarios, de conveniencia en ácido sulfúrico concentrado o en oleum, en condiciones suaves, por ejemplo a la temperatura ambiente; o también con ácido clorosulfónico, en un disolvente inerte en las condiciones de la reacción.

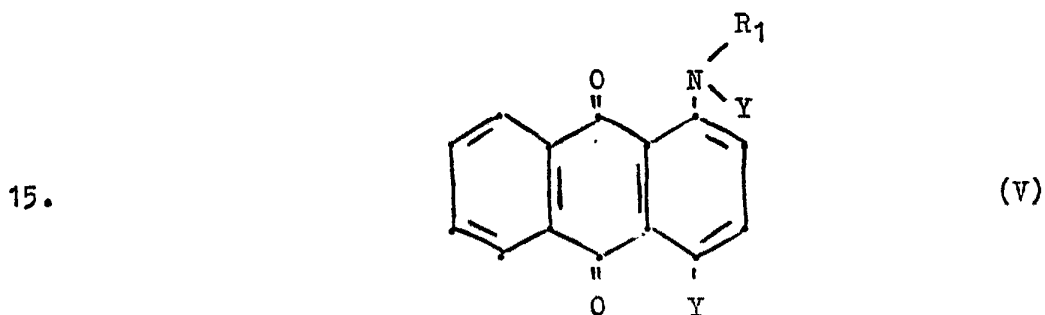
15. Una modalidad de realización sumamente sencilla en el aspecto técnico, y por lo tanto preferida, consiste en la condensación del compuesto 1-secualquilamino- o 1-cicloalkilamino-4-aralkilamino-antraquinónico con un compuesto que introduzca el radical de la fórmula III y la sulfonación del producto de condensación obtenido, sin aislamiento del producto



intermedio. En este caso la condensación se efectúa en ácido sulfúrico concentrado y luego se sulfona en la solución de ácido sulfúrico el producto de condensación obtenido.

5. Las dos últimas operaciones que se han citado se conducen convenientemente de modo que por cada radical aril-alkílico con dos, por lo menos, átomos de hidrógeno nucleares reemplazables no se introduzca más de un radical de la fórmula III y un grupo de ácido sulfónico.

10. Una primera variante del procedimiento de este invento consiste en hacer reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula V



donde

Y significa un radical acílico, mientras que

R₁ y X tienen el significado expuesto antes,

20. con una aralkilamina de la fórmula II que presente por lo menos 2 átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, para for-



mar el correspondiente compuesto 1-(N-secualkil-N-acilamino)-
o 1-(N-cicloalkil-N-acilamino)-4-aralkilamino-antraquinó-
nico, y por el orden de sucesión que se quiera, en saponi-
ficar éste, sulfornarlo con n moles de un agente de sulfonación
5. y hacerlo reaccionar con m moles de un compuesto introductor
del radical de la fórmula III, con lo cual se obtiene una mez-
cla de colorantes antraquinónicos de la composición media de
la fórmula IV.

Y significa, por ejemplo, un radical carbacílico,
10. en particular un radical alcanofílico, por ejemplo el radical
formílico, acetílico o propionílico; o un radical arofílico,
como el radical benzofílico; o un radical alkilsulfónílico,
como el radical metilsulfónílico; o un radical arilsulfonílico,
como el radical fenilsulfonílico o p-metilfenil-sulfónílico.
15. De preferencia, Y significa el radical acetílico.

Las acilamino-antraquinonas de la fórmula V se ob-
tienen por métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción
de un compuesto antraquinónico de la fórmula I con un agente
de acilación que introduzca el radical Y, sobre todo con clo-
20. ruro o bromuro de acetilo o con anhídrido acético.

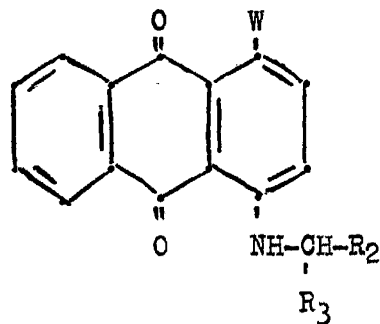
La reacción de los compuestos acilamino-antraquinó-
nicos de la fórmula V con una aralkilamina de la fórmula II
se efectúa de manera análoga a la descrita en el primer proce-
dimiento y da muy buenos rendimientos. De preferencia, el com-
25. puesto 1-(N-secualkil-N-acilamino)- o 1-(N-cicloalkil-N-aci-
lamino)-4-aralkilamino-antraquinónico obtenido se saponifica
primeramente, se hace reaccionar luego con un compuesto que
introduzca el radical de la fórmula III y por último se sulfona.



La saponificación se efectúa ventajosamente en medio ácido-acuoso, por ejemplo en ácido sulfúrico acuoso, y de preferencia a temperatura elevada, y da igualmente muy buenos rendimientos. La reacción con el compuesto introductor del radical de, la fórmula III y la sulfonación se realizan tal como se ha descrito en el primer procedimiento. La tranquila reacción de un compuesto acilamino-antraquinónico de la fórmula V con una aralkilamina de la fórmula II y la saponificación cuantitativa del radical acílico que sigue a aquélla son inesperadas, pues normalmente, cuando se emplean arilaminas en lugar de aralkilaminas, se obtienen en la disociación del grupo acílico rendimientos insuficientes.

Una segunda variante del procedimiento del invento consiste en hacer reaccionar un compuesto antraquinónico que presente en el grupo 4-aralkilamino (de preferencia, en R₂) por lo menos 2 átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, de la fórmula VI

20.



(VI)

donde

W significa un substituyente reemplazable por un grupo (secualquil)-amínico o cicloalkilamínico, mientras que

25.



R₂ y R₃ tienen el significado expuesto en la fórmula II,

con una [secualquil]-amina o una cicloalkilamina de la fórmula VII



5. donde R₁ tiene el significado expuesto en la fórmula I, para formar el correspondiente compuesto 1-secualkil-amino- o 1-cicloalkilamino-4-aralkilamino-antraquinónico, y en hacer reaccionar éste, por el orden de sucesión que se quiera, con n moles de un agente de sulfonación y m moles de un compuesto introductor del radical de la fórmula III, para formar una mezcla de colorantes antraquinónicos de la composición media de la fórmula IV.
- 10.

15. W significa, como X en el primer procedimiento, por ejemplo el grupo hidroxílico o un grupo alcoxi inferior (como el grupo metoxi), el grupo amino o nitro o, en particular, cloro o bromo.

20. Las materias de partida de la fórmula VI son conocidas o pueden sintetizarse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante reacción de una 1-cloro- o 1-bromo- o 1-nitro-4-alcoxi inferior-antraquinona con una aralkilamina de la fórmula II y eventual transformación del cloro o del bromo en un grupo alcoxi inferior o bien reducción del grupo nitro al grupo amino.



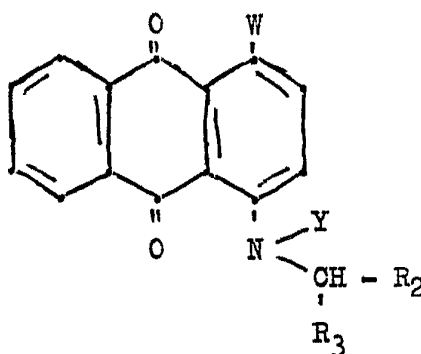
Los compuestos de partida en los que W significa el grupo hidroxílico pueden sintetizarse por reacción de 1,4-dihidroxi-antraquinona o su compuesto leuco, o respectivamente una mezcla de éstos, con una aralkilamina de la fórmula II.

5. Se los puede condensar con la (secualquil)-amina o cicloalkil-amina según la definición directamente, sin aislamiento.

10. La reacción del compuesto de la fórmula VI con la (secualquil)-amina o cicloalkilamina de la fórmula VII para formar la correspondiente 1-secualquil-amino- o 1-cicloalkil-amino-4-aralkilamino-antraquinona, así como la condensación de esta última con el compuesto introductor del radical de la fórmula III y la sulfonación para formar el producto final de la fórmula IV, se efectúan de manera análoga a como se ha descrito en el primer procedimiento.

15. Una tercera variante del procedimiento del invento consiste en hacer reaccionar un compuesto antraquinónico que presente en el grupo 4-aralkilamínico (de preferencia en R₂) por lo menos 2 átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, de la fórmula VIII

20.



(VIII)

25. donde



- Y tiene el significado expuesto en la fórmula V,
- W tiene el significado expuesto en la fórmula VI y
- R₂ y R₃ tienen el significado expuesto en la fórmula II,
- con una (secualquil)-amina o una cicloalkilamina de la fórmula VII, para formar el correspondiente compuesto 1-secualquil-
5. -amino- o 1-cicloalkil-amino-4-(N-acil-N-aralkil-amino)-antraquinónico y, por el orden de sucesión que se quiera, saponificar éste, sulfonarlo con n moles de un agente de sulfonación y hacerlo reaccionar con m moles de un compuesto introductor
10. del radical de la fórmula III, con lo cual se obtiene una mezcla de colorantes antraquinónicos de la composición media de la fórmula IV.

- Las materias de partida de la fórmula VIII se obtienen por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante reacción de un compuesto antraquinónico de la fórmula VI con un agente de acilación que introduzca el radical Y, sobre todo con
15. cloruro o bromuro de acetilo o con anhídrido acético.

- La reacción del compuesto acilamino-antraquinónico de la fórmula VIII con la (secualquil)-amina o cicloalkilamina de la fórmula VII y la saponificación del compuesto 1-secualquilamino- o 1-cicloalkilamino-4-(N-acil-N-aralkil-
20. amino)-antraquinónico obtenido, así como también la sulfonación y la reacción con el compuesto introductor del radical de la fórmula III, se efectúan tal como se ha expuesto en el
25. primer procedimiento.

Los productos finales de la fórmula IV se aíslan de preferencia en forma de sales alcalinas, sobre todo en forma de sales sódicas. Tienen muy buena solubilidad en agua.



Los colorantes antraquinónicos ácidos de este invento sirven especialmente para teñir y estampar material fibroso que contenga poliamida sintética, como nylon y poliuretanos, o fibras de poliamida natural, como seda, cuero y lana. Se prenden uniformemente a estas fibras en baño débilmente ácido y con temperaturas elevadas. Los nuevos colorantes presentan también en parte, sorprendentemente, muy buen poder de igualación y por este motivo se prestan para teñir fibras de poliamida que se han de colorear en estréas, por ejemplo "Banion".

5. 10. Los compuestos de este invento de la fórmula IV que contienen dos radicales de la fórmula III tiñen con ventaja en baño débilmente ácido, en presencia de un coadyuvante de tintoreía, como un producto de aducción de unos 5 a 20 moles de óxido de etileno a una alcalonamida de ácido graso. Pero se prefieren los compuestos de la fórmula IV que contienen un solo radical de la fórmula III, pues éstos poseen en baño neutro un poder de fijación sumamente elevado.

15. 20. Las tinturas azules de poliamida que con ellos se obtienen se distinguen por gran brillo y también por buena solidez a la luz y buenas propiedades de solidez a la humedad, como solidez al batanado, al agua de mar y, sobre todo, al lavado. Los colorantes de este invento se prestan además, en mezcla con otros colorantes ácidos, para producir tinturas combinadas.

25. En parte, los nuevos colorantes de la fórmula IV pueden emplearse asimismo para teñir material de celulosa, en particular algodón. La tinción se realiza en este caso por los métodos usuales para los colorantes reactivos.

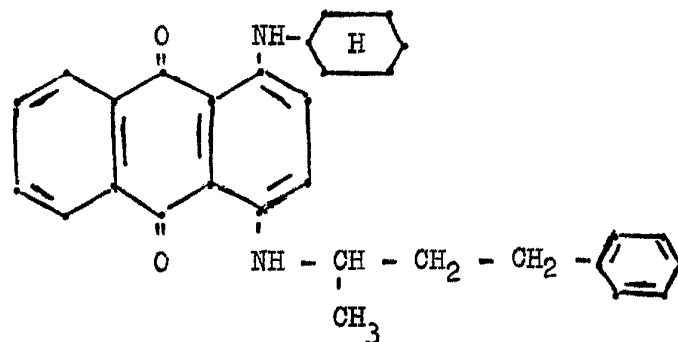
Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En



estos ejemplos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados y las partes, siempre que no se exprese otra cosa, se entienden como partes en peso.

EJEMPLO 1.

5. Se agita durante 48 horas, a temperatura de 100°, una mezcla de 19 g de 1-ciclohexilamino-4-bromo-antraquinona, 19 g de 1-fenil-3-amino-butano, 5 g de acetato potásico anhidro, 0,005 g de cloruro de cobre, 10 cc de n-butanol y 0,10 cc de agua. Luego se hacen afluir a la mezcla reaccional, desde un
10. embudo de goteo, 30 cc de metanol, se mantiene a continuación la temperatura a 50° durante 30 minutos y después se añaden todavía a la mezcla 50 cc de isopropanol. Tras el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se separa por filtración el producto precipitado y se le purifica por recristalización en n-
15. butanol, con lo cual se obtiene el compuesto de la fórmula



de punto de fusión 145°.

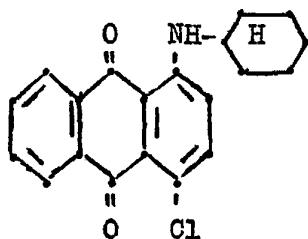
15. Si, en lugar de la 1-ciclohexilamino-4-bromo-antraquinona, se emplean cantidades equivalentes de las 1-cicloal-



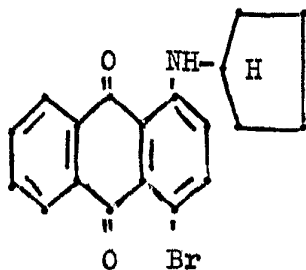
kilamino-4-halogen-antraquinonas indicadas en la tabla 1 que sigue (preparadas por halogenación de las correspondientes 1-cicloalkilamino-antraquinonas con bromuro en ácido acético glacial o bien con cloruro de sulfurilo en nitrobenceno), se obtienen, procediendo en lo demás de la misma manera, productos finales semejantes.

T A B L A 1

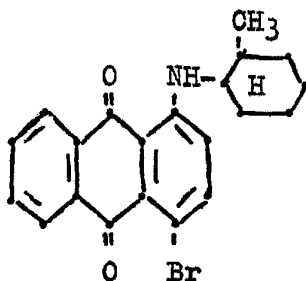
10.

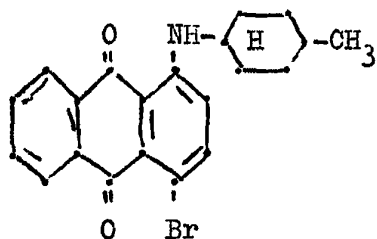


15.

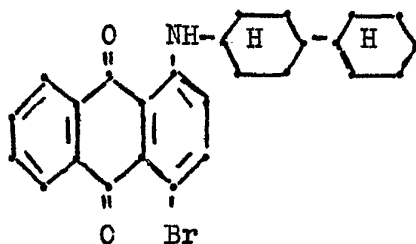


20.

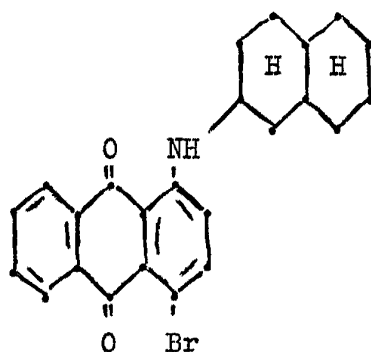




5.



10.



Se obtienen otros productos semejantes si en el ejemplo 1 que se ha expuesto se emplean, en lugar del 1-fenil-3-amino-butano, cantidades equivalentes de las aralkilaminas indicadas en la tabla 2 que sigue y se procede en lo demás igual que se ha explicado en el ejemplo 1.

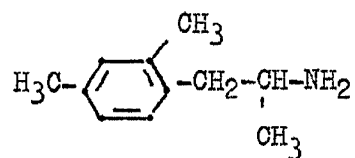
15.



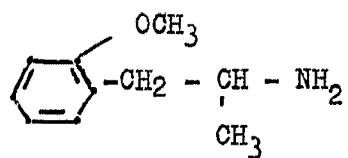
T a b l a 2

5. c1ccccc1CC(C)N
10. Clc1ccccc1CC(C)N
15. Clc1ccc(cc1)CC(C)N
20. Cc1ccccc1CC(C)N
25. Cc1ccc(cc1)CC(C)N

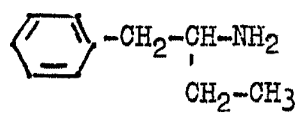
= 25 =



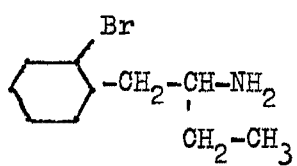
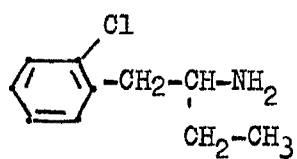
5.

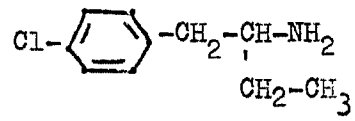


10.

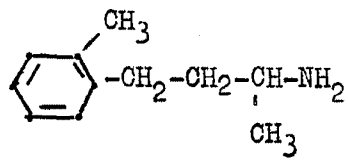


15.

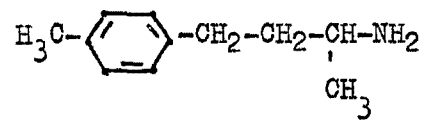




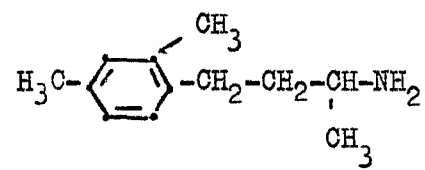
5.



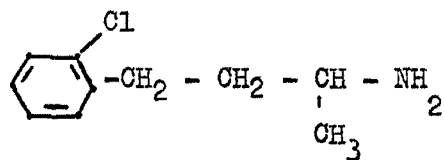
10.

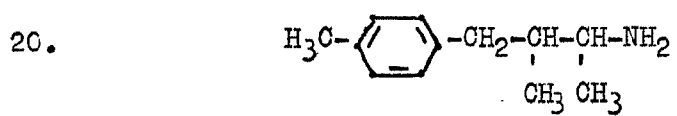
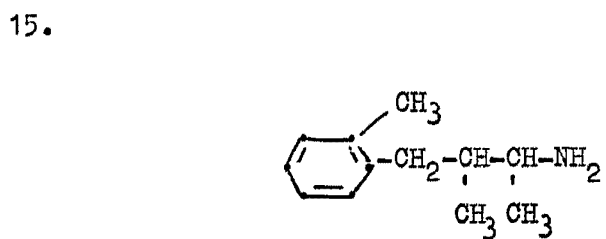
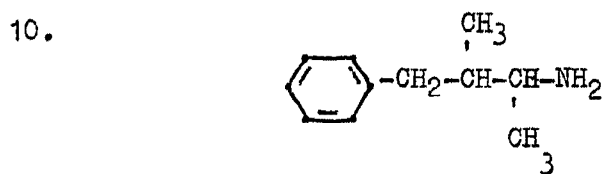
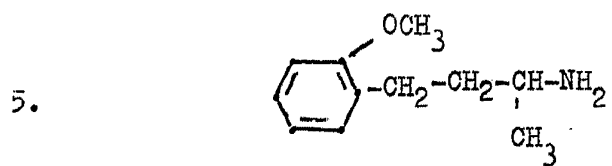
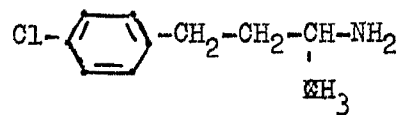


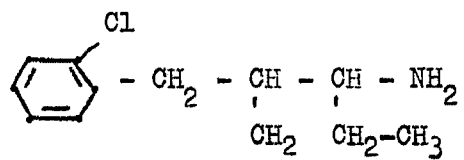
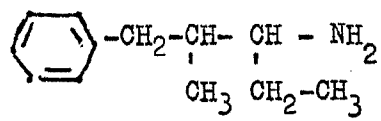
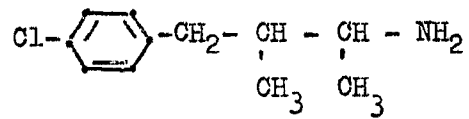
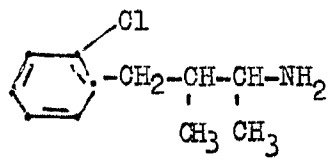
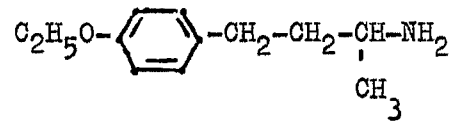
15.

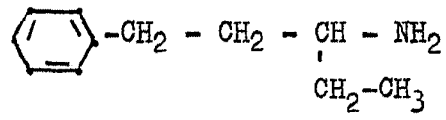


20.

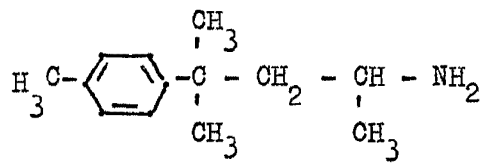
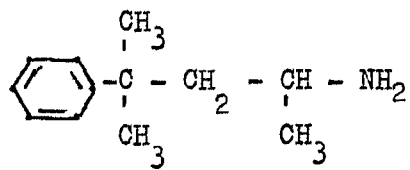




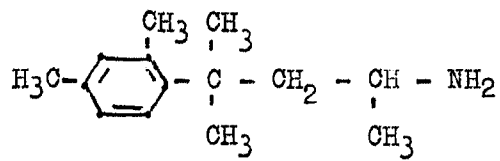




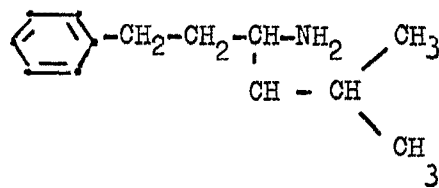
5.

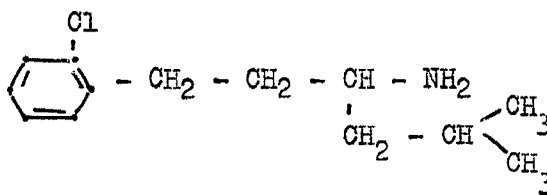


10.

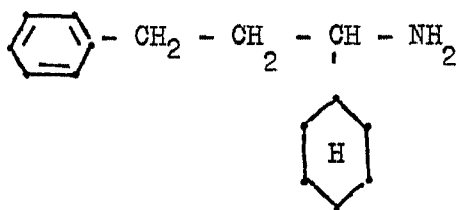


15.

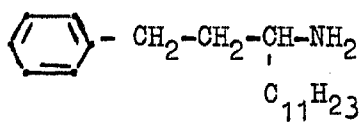
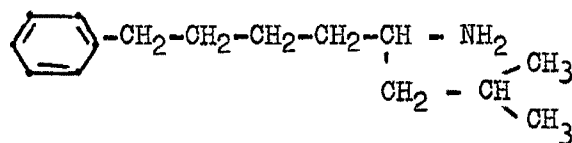




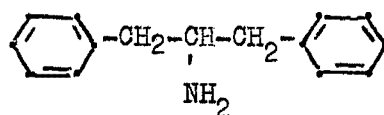
5.

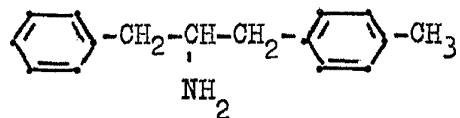


10.

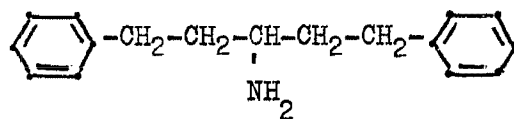


15.

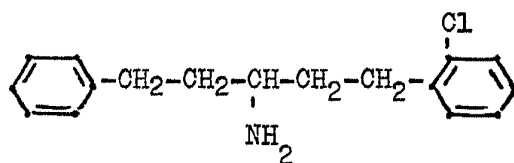




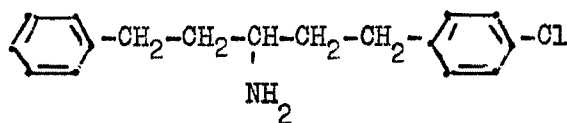
5.

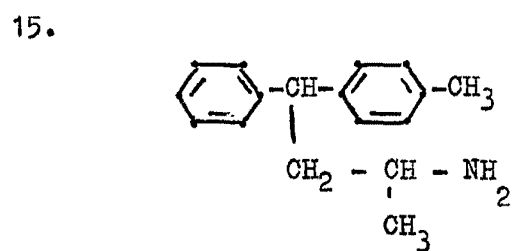
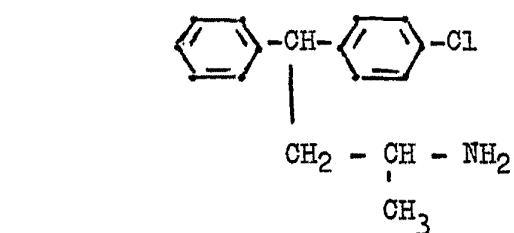
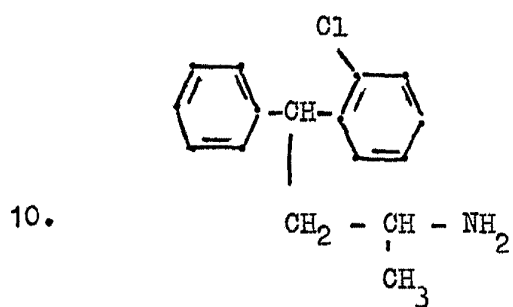
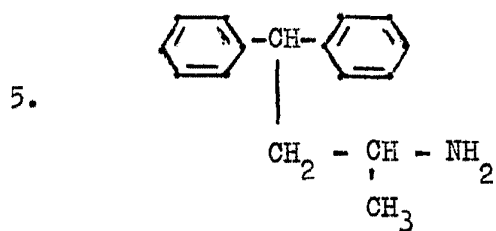
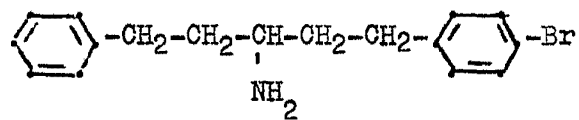


10.



15.

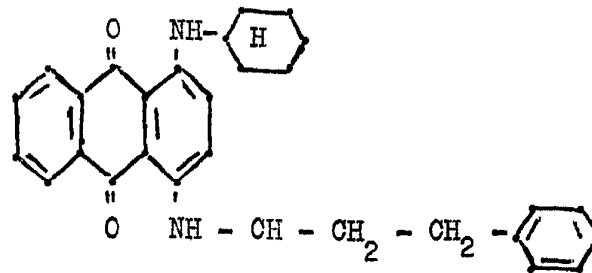






Se mezclan homogéneamente 45,2 g del compuesto de la fórmula

5.



10.

con 13,7 g de N-metilol-cloroacetamida, se incorpora la mezcla, en porciones y a temperatura de 5 a 10°, a 500 g de ácido sulfúrico al 90% y se agita la solución obtenida, durante 24 horas, a dicha temperatura. Luego se vierte la mezcla sobre hielo, se separa por filtración el precipitado que se ha formado del producto de condensación, se le lava con agua hasta neutralidad y se le seca en vacío a 60°. Para la sulfonación, se vierte el producto, a 23-25°, en 10 veces la cantidad en peso de óleum al 6% y se agita la mezcla durante 18 horas.

15.

Luego se vierte la solución en hielo, se separa por filtración el colorante precipitado y se le lava con solución al 10% de cloruro sódico. Se suspende el precipitado en un poco de agua y se ajusta el pH de la mezcla a 7, por adición cuidadosa de lejía diluida de sosa cáustica y controlando el pH con un medidor de pH. Luego se precipita el colorante por medio de la

20.

adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío a 60°. El colorante se obtiene en forma de



polvo azul, que se disuelve fácilmente en agua dando coloración azulada.

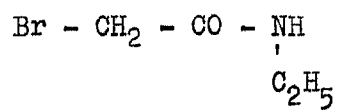
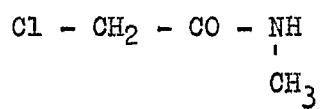
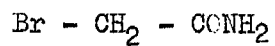
Este colorante tiñe la lana y el nylon, en baño neutro hasta débilmente ácido, con matices azules muy brillantes. Las tinturas son muy uniformes, de buena solidez a la luz y de extraordinaria solidez a la humedad.

5. Si en lugar del compuesto-1-ciclohexilamino -4-aralkilamino-antraquinónico de la fórmula anterior, se emplean cantidades equivalentes de uno de los compuestos antraquinónicos mencionados antes y que se obtienen por reacción de una 10. 1-cicloalkilamino-4-halogenantraquinona de la tabla 1 con 1-fenil-3-amino-butano o con una aralkilamina de la tabla 2, y se procede en lo demás igual que se ha expuesto en este ejemplo, se obtienen productos finales de propiedades semejantes.

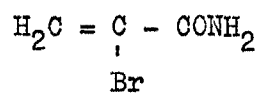
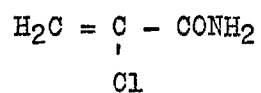
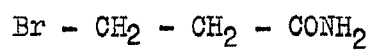
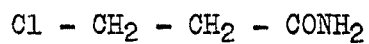
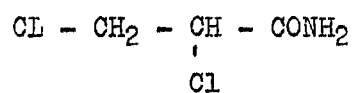
15. Se obtienen asimismo colorantes de propiedades semejantes si, en el ejemplo que se ha descrito, se emplean, en lugar de las 13,7 partes de N-metilol-cloroacetamida, cantidades equivalentes de compuestos N-metilólicos de las amidas de la tabla 3 que sigue.



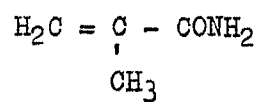
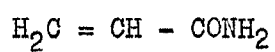
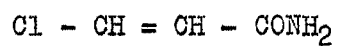
TABLA 3

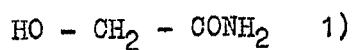
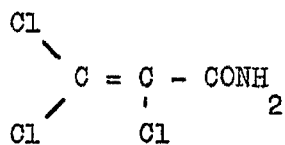


5.

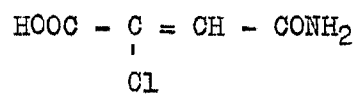
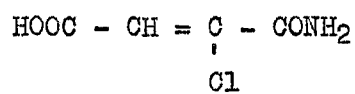
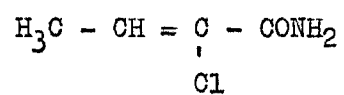
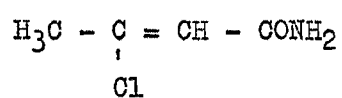


10.

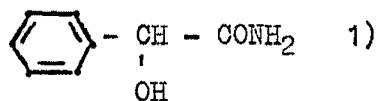
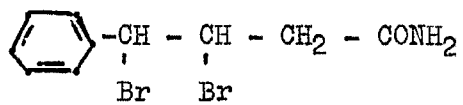




5.



10.



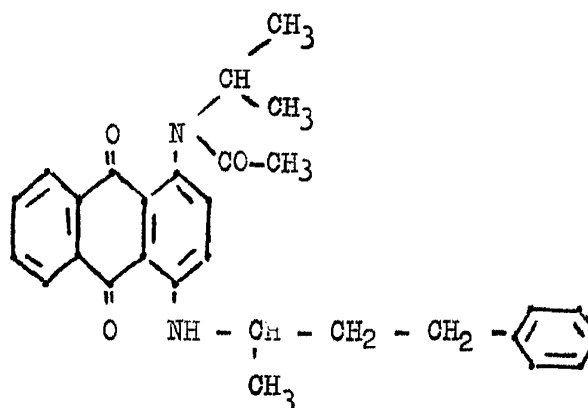


- 1) Un grupo hidroxílico se sulfata durante la sulfonación.

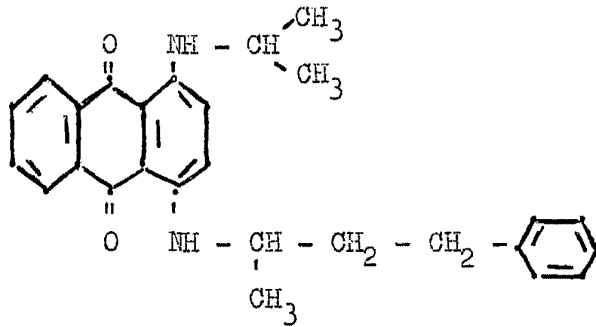
EJEMPLO 2.

5. Se agita a temperatura de 110°, durante 20 horas, una mezcla constituida por 19,3 g de 1-(N-acetil-N-isopropil-amino)-4-bromo-antraquinona y 16,2 g de 1-fenil-3-amino-butano. Luego se vierte la fusión roja obtenida sobre una mezcla de 200 g de hielo y 200 cc de ácido clorhídrico 2-n, con lo que se precipita, en forma de resina roja, el compuesto de la fórmula

10.



15. Se decanta la fase clorhídricoacuosa y se disuelve en 100 cc de ácido sulfúrico al 80% el producto intermedio formado. Se agita esta solución durante 8 horas a temperatura de 50° y a continuación se la vierte en hielo, con lo cual se precipita el compuesto de la fórmula

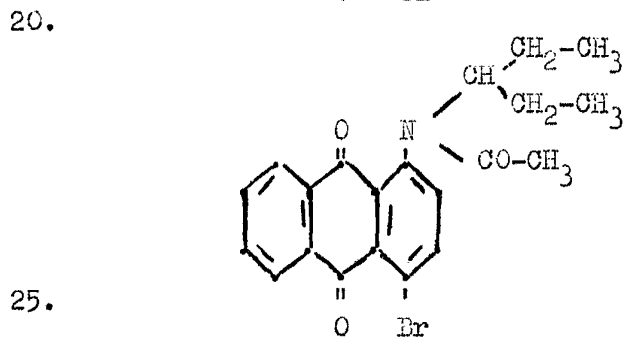
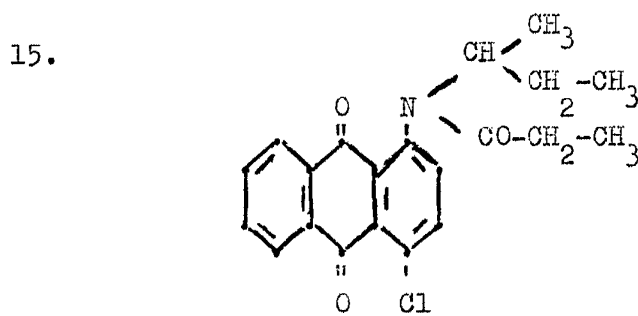
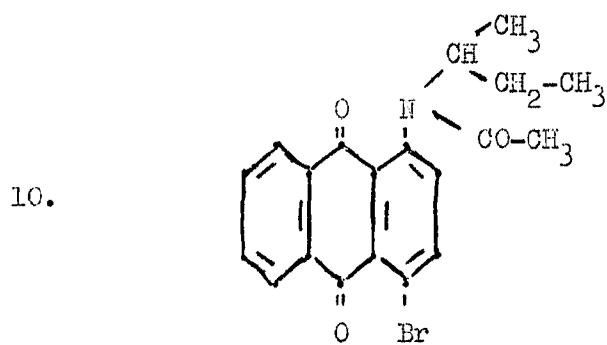
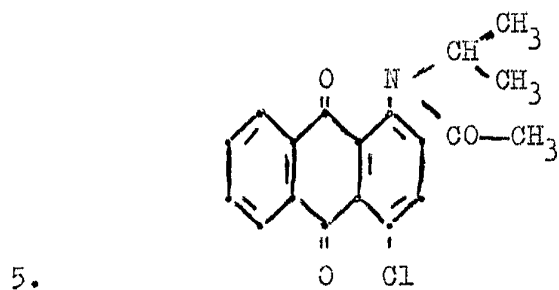


5. que se depura mediante recristalización en n-butanol.

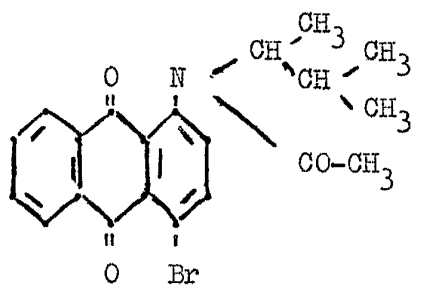
Si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar de la 1-(N-acetil-N-isopropilamino)-4-bromo-antraquinona, cantidades equivalentes de las 1-(N-acetil-N-secualquil-amino)-4-halogen-antraquinonas reseñadas en la tabla 4 que sigue y 16,2 g de 1-fenil-3-amino-butano o de una de las aralkilaminas de la tabla 2 expuesta antes, se obtienen producto finales semejantes.



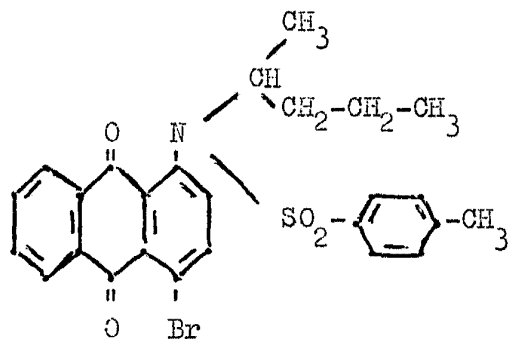
TABLE 4



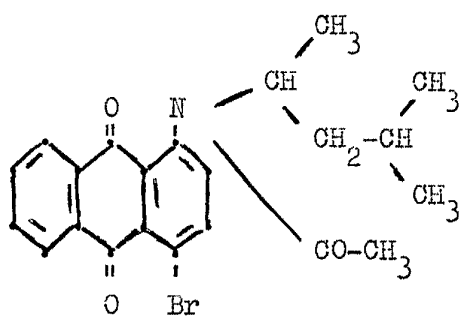
25.



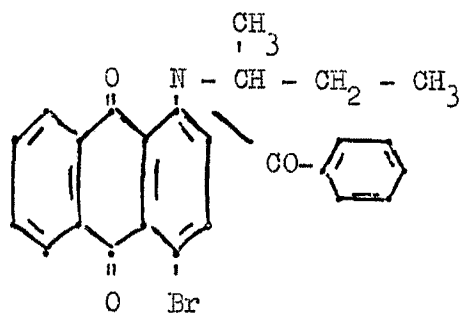
5.



10.

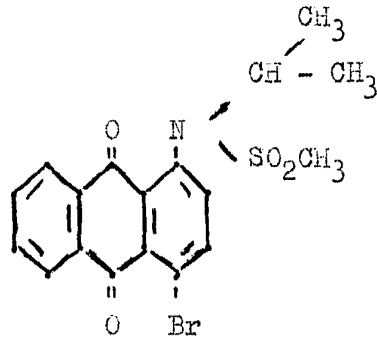


15.

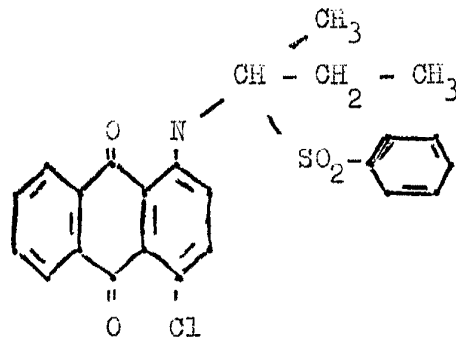


20.

= 41 =

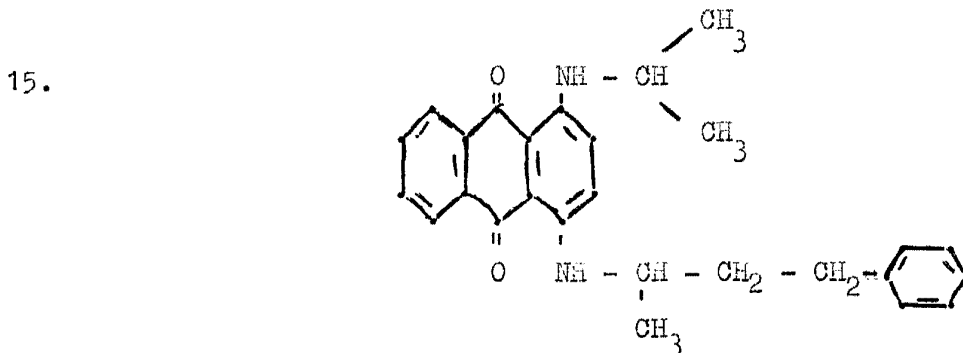


5.



10.

Se introducen una mezcla homogénea de 41,2 g del compuesto de la fórmula



15.

20. y 13,7 g de N-metilol-cloroacetamida, a 0-5°, en 300 g de ácido sulfúrico al 96% y se agita a dicha temperatura la solución obtenida, durante 24 horas. Luego se deja subir la tem-



peratura hasta 23° y se hacen afluir 130 g de oleum al 66%. Se agita la solución durante 6 horas más a 23-25° y luego se la vierte en hielo. El acabado final se efectúa de manera análoga a como se ha descrito en el ejemplo 1.

5. Se obtiene un colorante que tiñe la lana y el nilón, en baño neutro hasta débilmente ácido, con matices azules muy brillantes, de muy buena igualdad. Además de buena solidez a la luz, las tinturas muestran extraordinarias propiedades de solidez a la humedad.
10. Si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar del compuesto de la fórmula anterior, cantidades equivalentes de los compuestos que se obtienen por condensación de las 1-(N-acetil-N-secualquilamino)-4-halogenantraquinonas de la tabla 4 con 1-fenil-3-amino-butano o con una de las aralkilaminas de la tabla 2, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.
- 15.

- Asimismo se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha indicado antes, se emplean, en lugar de la N-metilol-cloroacetamida, compuestos N-metilónicos de una de las amidas reseñadas en la Tabla 3.
- 20.

EJEMPLO 3.

- Se disuelven, a 20°, 13,7 g de alfa-cloroacrilonitrilo y 0,1 g de hidroquinona en 65 g de ácido sulfúrico al 93%, se agita esta solución durante 3 horas a temperatura de 33-35°, se la enfría hasta 10-12°, se le instilan, en el curso de 1 hora, 7,5 g de éter alfa,alfa'-dicloro-dimetílico y a continuación se agita la mezcla, primeramente a 10-12°,
- 25.

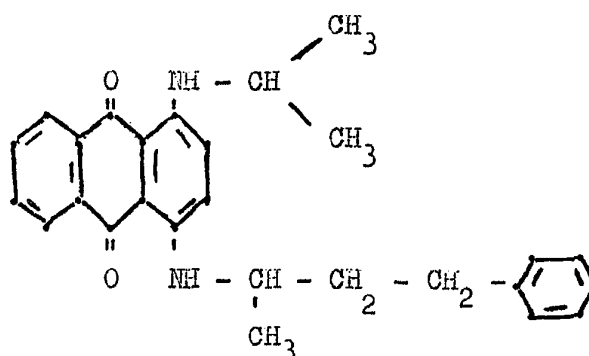
= 43 =



durante 3 horas, y luego a 13-15°, durante 4 horas.

Se añaden a esta solución 350 g de ácido sulfúrico al 90% y luego, a temperatura de 5 a 10°, se le incorporan 41 g del compuesto de la fórmula

5.



10.

Se agita la mezcla durante 24 horas a dicha temperatura, se la vierte después en hielo, se separa por filtración el producto de la condensación, se lava éste con agua hasta neutralidad y a continuación se le seca en vacío a 60°. La sulfonación se efectúa en óleum al 6%, durante 6 horas y a temperatura de 23 a 25°, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. El colorante así obtenido tiñe el nilón y la lana, en baño débilmente ácido hasta neutro, con matices azules brillantes, de buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad.

15.

Si, en lugar del compuesto de la fórmula anterior, se emplean, procediendo en lo demás de la misma manera, cantidades equivalentes de los compuestos que se obtienen por reacción de las 1-cicloalkilamino-4-halogen-antraquinonas de la tabla 1, o respectivamente de las 1-(N-acetil-N-secalquilamino)-

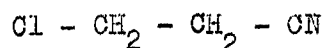
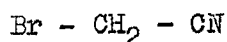
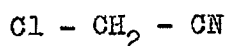
20.



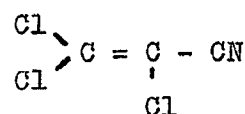
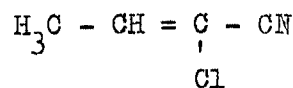
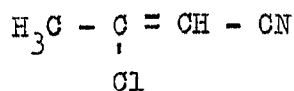
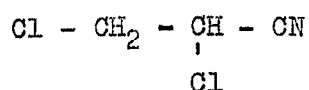
4-halogen-antraquinonas de la tabla 4, con 1-fenil-3-amino-butano o con una de las fenilalkilaminas de la tabla 2, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

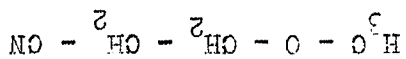
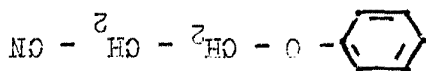
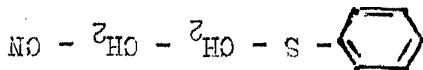
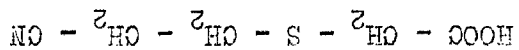
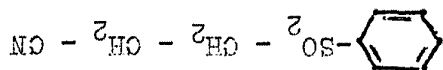
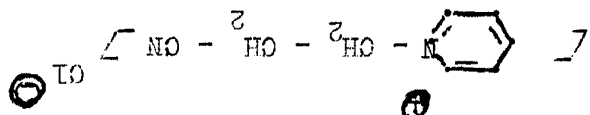
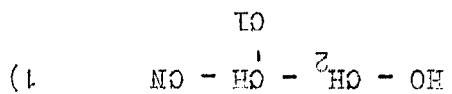
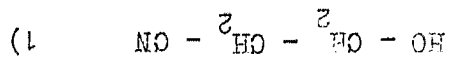
5. También se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar del alfa-clorocacrilonitrilo, cantidades equivalentes de los nitrilos reseñados en la tabla 5 que sigue o de las correspondientes amidas de ácido carboxílico.

10. TABLA 5.



15.





15.

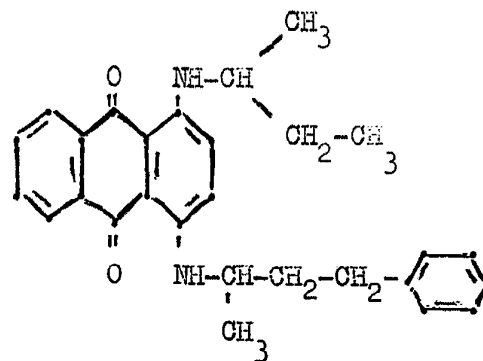
10.

5.

1) Los grupos hidroxílicos se sulfatan durante la sulfonación.

EJEMPLO 4.

5. Se agita a temperatura de 90°, durante 18 horas, una mezcla de 12 g de 1-(N-secubutilamino)-4-hidroxi-antraquinona (obtenida por reacción de butilamina secundaria con leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona), 13 g de 1-fenil-3-aminobutano, 40 g de fenol y 9 g de polvo de zinc. Luego se trata la mezcla reaccional con ácido clorhídrico 2-n, hasta reacción fuertemente ácida, y se destila el fenol con vapor de agua; se separa por filtración el producto de reacción precipitado, se le lava primeramente con ácido clorhídrico 2-n y luego con agua y se le seca, lo que da un polvo azul. Mediante cromatografía en una columna de óxido de aluminio y recristalización consecutiva, se obtiene el producto puro, de la fórmula
- 10.
- 15.



con punto de fusión de 104°.

20. Si en lugar de la 1-(N-secubutilamino)-4-hidroxi-antraquinona se emplea la cantidad equivalente de 1-(N-secu-



butilamino)-4-amino-antraquinona (obtenida por reducción a partir de 1-(N-secubutilamino)-4-nitro-antraquinona), se obtiene, actuando en lo demás de la misma manera, también el compuesto antraquinónico de la fórmula anterior.

5. Una mezcla homogénea de 41,6 g de este compuesto antraquinónico con 13,7 g de N-metilolcloroacetamida se incorpora, a temperatura de 5 a 10°, a 450 g de ácido sulfúrico al 90%. Se agita a dicha temperatura, durante 24 horas. la solución que se origine y luego se vierte la mezcla en hielo.
10. El acabado ulterior y la sulfonación se efectúan de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Las tinturas azules producidas con este colorante sobre la lana y el nilón son muy uniformes y de buena solidez a la luz y la humedad.

EJEMPLO 5.

15. Se agita a temperatura de 150°, durante 24 horas, una mezcla de 30 g de 1-(N-isopropilamino)-4-metoxi-antraquinona (obtenida por metilación de 1-(N-isopropilamino)-4-hidroxi-antraquinona) y 50 g de 1-fenil-2-metil-3-amino-butano. Después del enfriamiento, se diluye la mezcla con 250 cc de metanol, se separa por filtración el producto precipitado, se le lava con meta ol y se le recristaliza en n-butanol. Se obtiene el compuesto de la fórmula
- 20.

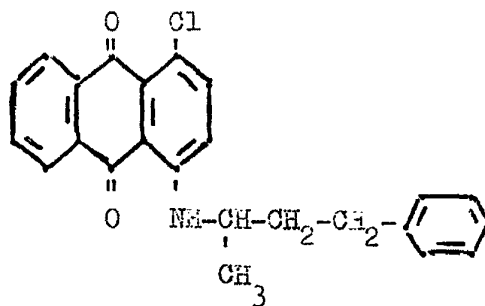


- Si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar de la 1-(N-isopropilamino)-4-metoxi-antraquinona, cantidades equivalentes de 1-(N-isopropilamino)-4-nitro-antraquinona (obtenida por reacción de 1-metoxi-4-nitro-antraquinona con isopropilamina), se obtiene igualmente el compuesto
5. antraquinónico de la fórmula anterior.

- 42,6 g de este compuesto antraquinónico se condensa, de la manera que se ha descrito detalladamente en el ejemplo 1, en ácido sulfúrico al 90% y a temperatura de 5 a 110°, con 13,7 g de N-metilolcloroacetamida y se sulfona el producto de la condensación en óleum al 6%, a 25°. El colorante así obtenido tinte la lana y el nilón, en baño débilmente ácido hasta neutro, con matices azules brillantes. Las tinturas tienen buena solidez a la luz y a la humedad.
- 10.

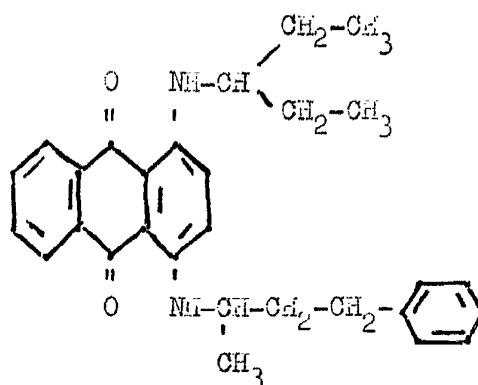
EJEMPLO 6.

15. En una autoclave, se agita durante 48 horas, a temperatura de 120°, una mezcla constituida por 39 g del compuesto de la fórmula



- (obtenido por reacción de 1-cloro-4-metoxi-antraquinona con
20. 1-fenil-3-amino-butano), 30 g de 3-amino-pentano, 10 g de

- acetato potásico anhidro técnico, 0,010 g de cloruro de cobre, 0,30 cc de agua y 50 cc de n-butanol. Después del enfriamiento, se hacen afluir a la mezcla, despacio y agitando, 200 cc de metanol, con lo cual el producto formado se precipita. Se separa éste por filtración, se le lava con metanol, luego con ácido clorhídrico 2-n, caliente, y por último con agua y se le seca. Mediante recristalización en n-butanol, se obtiene el compuesto de la fórmula



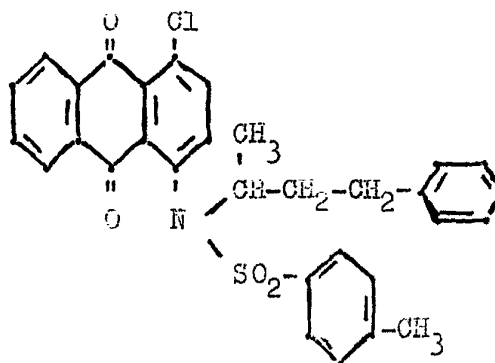
10. 44 g de este compuesto antraquinónico se condensan, de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1, con 15,7 g de N-metilol-cloroacetamida en ácido sulfúrico al 90% y a continuación se sulfona a 25° en óleum al 6%. Las tinturas azules obtenibles con este colorante sobre la lana y el nilón tienen buena solidez a la humedad y a la luz.

Si en el primer párrafo se emplea, en lugar del compuesto 1-cloro-4-arealkilamino-antraquinónico indicado en él, una cantidad equivalente de la correspondiente 1-bromo-antraquinona, se llega, procediendo en lo demás de la misma manera, al mismo producto final.



EJEMPLO 7.

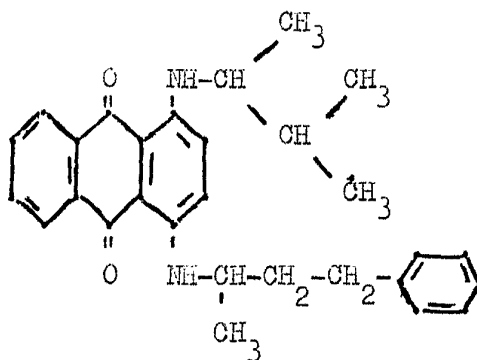
En una autoclave, se agita durante 24 horas, a temperatura de 110°, una mezcla de 54 g del compuesto de la fórmula



5.

(obtenido por reacción del compuesto 1-cloro-4-aralkilamino-antraquinónico respectivo con sulfocloruro de p-tolueno), 30 g de 2-amino-3-metil-butano y 100 cc de n-butanol y luego se somete la mezcla reaccional a destilación con vapor de agua. Se introduce el residuo, que es una resina roja, en 600 g de ácido sulfúrico al 80% y se agita la solución durante 10 horas a temperatura de 60°, lo que hace que se desdoble el radical tosílico. Se vierte la solución en hielo, se separa por filtración el producto precipitado y se le recristaliza en n-butanol. El producto así obtenido tiene la fórmula

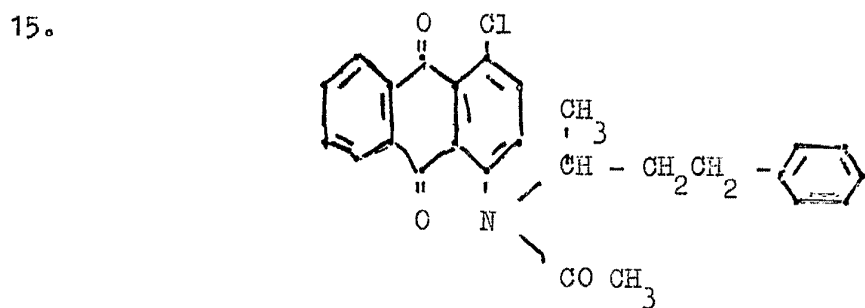
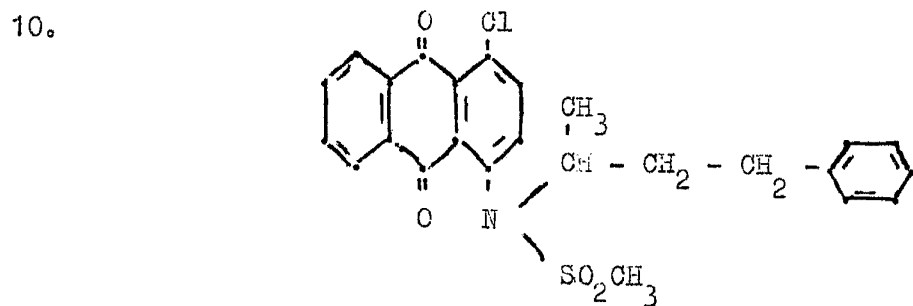
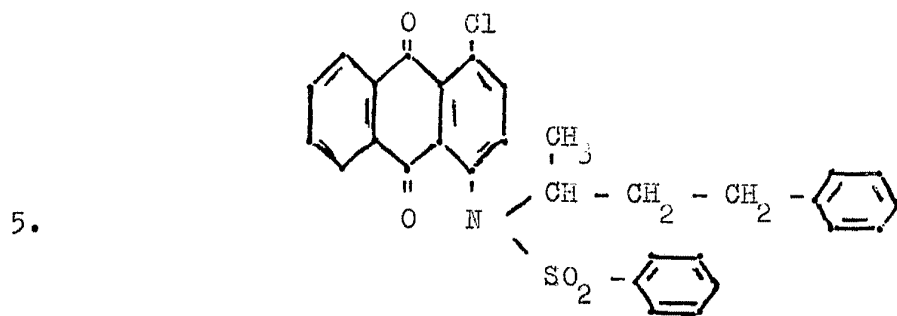
10.

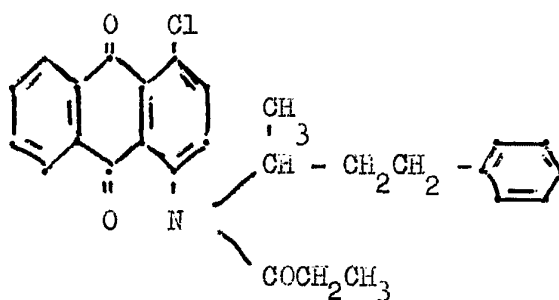


5. Si, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar del compuesto 1-cloro-4-(N-*aralkil-N-p-tolilsulfonilamino*)-antraquinónico anterior, cantidades equivalentes de las 1-halogen-4-(N-*acil-N-aralkilamino*)-antraquinonas reseñadas en la Tabla 6, que sigue, y 30 g de 2-amino-3-metil-butano, se obtiene igualmente el compuesto 1-secualquilamino-4-*aralkilamino*-antraquinónico de la fórmula anterior.

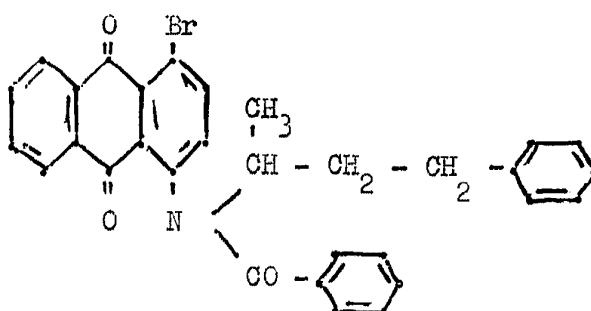


TABLA 6





5.

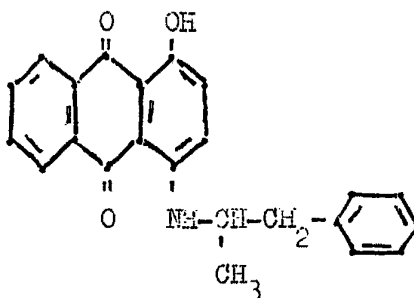


10.

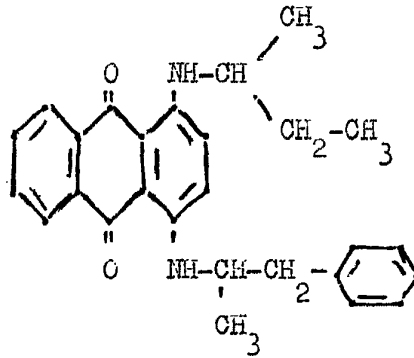
44 g del compuesto 1-secualquilamino-4-aralkilani-
no-antraquinónico obtenido en este ejemplo se condensan, de la
manera que se ha descrito en el ejemplo 1, con 13,7 g de N-me-
tilol-cloroacetamida y a continuación se sulfonan con óleum al
6%, a 25°. El colorante así obtenido manifiesta propiedades
15. semejantes a las del colorante descrito en el ejemplo 1.

 EjemPlo 8.

En una autoclave, se agita durante 18 horas, a temperatura de 100°, una mezcla de 14,5 g del compuesto de la fórmula



5. (obtenido por 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. Se transfiere la mezcla reaccional a un matraz agitador, se la trata con 300 cc de etanol y 50 cc de lejía de sosa cáustica al 30% y se la agita en reflujo, introduciendo al mismo tiempo una corriente de
10. aire, hasta que ya no se percibe nada de compuesto leuco. Se separa por filtración el precipitado obtenido, se le lava con metanol y luego con agua y se le seca. Mediante cromatografía en una columna de óxido de aluminio y recristalización consecutiva, se obtiene el compuesto de la fórmula

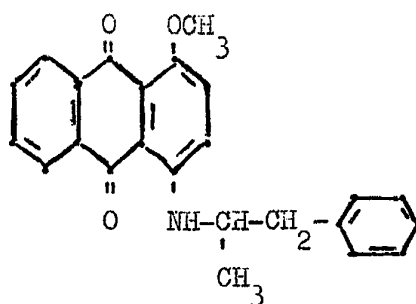


5. Si, en lugar del compuesto 1-hidroxi-antraquinónico de la fórmula indicada al principio, se emplean cantidades equivalentes del respectivo compuesto 1-amino-antraquinónico, se origina, procediendo en lo demás de la misma manera, también el compuesto antraquinónico de la fórmula anterior.

10. 41 g de este compuesto se condensa, de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1, en ácido sulfúrico al 90% con 13,7 g de N-metilol-cloroacetamida y luego se sulfonan a 25° en óleum al 6%. El colorante así obtenido tinte la lana y el nilón, en baño débilmente ácido hasta neutro, con matices azules brillantes. Las tinturas tienen buena solidez a la luz y a la humedad.

EJEMPLO 9.

15. En una autoclave, se agita durante 24 horas, a 150°, una mezcla de 37 g del compuesto de la fórmula



- (obtenido por metilación del correspondiente compuesto 1-hidroxi-antraquinónico), 40 g de butilamina secundaria y 100 cc de n-butanol. A temperatura de 60°, se hacen afluir despacio a
5. la mezcla 100 cc de metanol, lo que hace que se precipite el producto formado. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional, se separa el producto por filtración y se le recristaliza en n-butanol. Este producto es idéntico al que se ha descrito en el ejemplo 8 y se hace reaccionar ulteriormente tal
10. como allí se ha expuesto.

- Si, como en el ejemplo anterior, se emplean, en lugar del compuesto 1-metoxi-antraquinónico de la fórmula precedente, cantidades equivalentes del respectivo compuesto 1-
15. -nitro-antraquinónico (obtenido por reacción de 1-nitro-4-metoxi-antraquinona con 1-fenil-2-amino-propano) y se procede en lo demás tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtiene el mismo colorante.

EJEMPLO 10.

- Se agita a temperatura de 50 a 55°, durante 18
20. horas, una mezcla de 16 g de 1,4-dihidroxi-antraquinona, 8 g



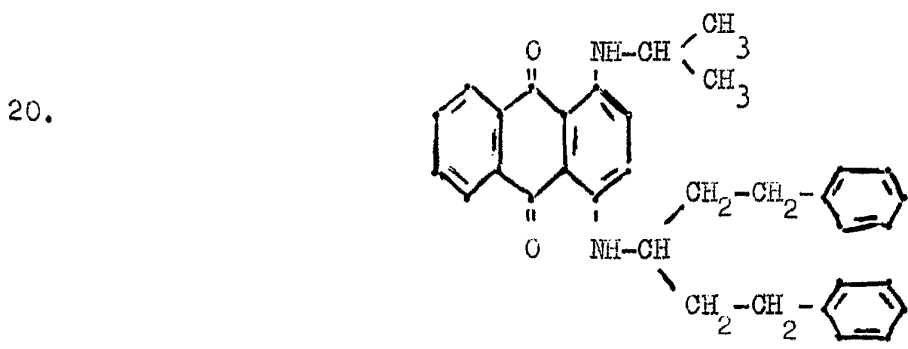
201070

- 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-aralkil-amino-antraquinona correspondiente así obtenida, se añaden a la mezcla 25 g de isopropilamina y se agita el conjunto durante 20 horas todavía en una autoclave y a temperatura de 100°. Se transfiere la mezcla reaccional, junto con 250 cc de metanol, a un matraz agitador y se agita la mezcla en reflujo, introduciendo al mismo tiempo una corriente de aire, hasta que ya no puede percibirse ningún compuesto leuco.
5. Después del enfriamiento, se separa por filtración el producto reaccional precipitado, se le lava con metanol y se le recristaliza en n-butanol. Este producto es idéntico al del ejemplo 2, y se hace reaccionar ulteriormente tal como allí se describe.
- 10.

- Si se hace reaccionar la mezcla indicada al principio de 1,4-dihidroxi-antraquinona y leuco-1,4-dihidroxi-antraquinona, en primer lugar con la isopropilamina y en segundo lugar con 1-fenil-3-amino-butano, se origina, procediendo en lo demás de manera análoga, el mismo producto final.
- 15.

EJEMPLO 11.

50 g del compuesto de la fórmula



(obtenido, según el procedimiento del ejemplo 2, por condensación



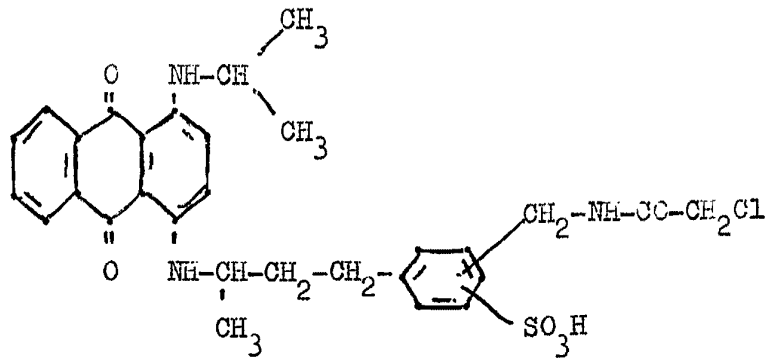
- de 1-(N-acetil-N-iso-propilamino)-4-bromo-antraquinona con 1,5-difenil-3-amino-pentano y saponificación consecutiva del grupo acetílico) se mezclan con 27,5 g de N-metilol-cloroacetamida, se vierten a temperatura de 5 a 10° en 500 g de ácido sulfúrico al 90% y se agita la mezcla durante 24 horas. El producto de la condensación se aísla del modo que se ha descrito en el ejemplo 1 y se sulfona a 25° en óleum al 6%.
- 5.

EJEMPLO 12.

- En un baño tintóreo, constituido por 400 cc de agua, 0,20 g del colorante del ejemplo 11, 0,60 g de ácido acético y 0,20 g de un coadyuvante tintóreo a base de un éter poliglicólico de dialcanolamida de ácido graso de coco, se introducen a temperatura de 40°, 10 g de granela de lana. Se aumenta la temperatura uniformemente, en el curso de 30 minutos, hasta ebullición ligera y luego se tiñe al punto de ebullición durante una hora todavía. A continuación se enjuaga el género teñido y se le seca. Se obtiene una tintura azul brillante, de buena igualdad y muy sólida a la humedad y a la luz.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 13.

- En un baño tintóreo constituido por 400 cc de agua, 0,30 g de sulfato amónico y 0,20 g del colorante de la fórmula
- 20.



5. (obtenido según el ejemplo 2), se introducen, a temperatura de 40°, 10 g de franela de lana. Luego se aumenta la temperatura uniformemente, en el curso de 30 minutos, hasta la ebullición y se tiñe a temperatura de ebullición durante 1 hora todavía. A continuación se enjuaga el género y se le somete
10. al acabado ordinario. Se obtiene una tintura azul brillante, muy uniforme y que se distingue por excelente solidez a la luz y relevantes propiedades de solidez a la humedad.

EJEMPLO 14.

15. A temperatura de 40°, se introducen 10 g de tejido de nilón en un baño tintóreo que contiene, en 500 cc de agua, 0,20 g del colorante del ejemplo 13, 0,25 g de éster butílico de ácido ricinólico sulfatado y 0,25 g de sulfato amónico. Se aumenta la temperatura uniformemente, en el curso de 30 minutos, hasta el punto de ebullición y luego se tiñe en ebullición suave durante una hora todavía. A continuación se enjuaga el género y se le seca. Se obtiene una tintura azul brillante,
- 20.

= 60 =



muy homogénea y que presenta muy buena solidez a la luz y buena solidez al lavado.

= . =



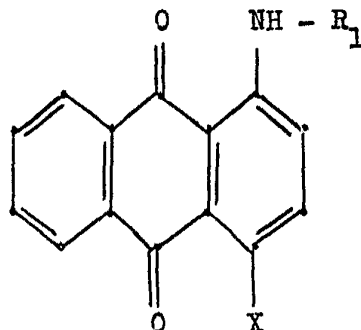
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza N° 16 633/64 del 23 de diciembre de 1964.

5.

1. Procedimiento para la síntesis de colorantes antraquinónicos ácidos, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula I

10.



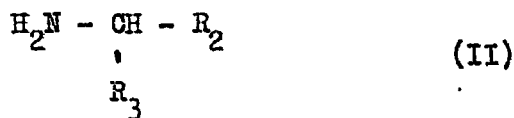
15.

20. donde

R_1 significa un grupo alquílico secundario o un grupo cicloalquílico y

X significa un sustituyente cambiante por un grupo aralquilamínico,

25. con una aralquilamina que presente por lo menos 2 átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, de la fórmula II



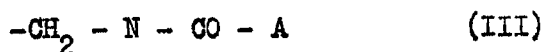
5. donde

R_2 significa un grupo aralquílico, eventualmente sustituido en el anillo por grupos de alcoxi o alquilo inferiores o por halógeno, y

10. R_3 significa un grupo alquílico, un grupo cicloalquílico o un grupo aralquílico (eventualmente sustituido en el anillo por grupos de alcoxi o alquilo inferiores o por halógeno),

15. para formar el correspondiente compuesto l-secualquilamino- o l-cicloalquilamino-4-aralquilamino-antraquinónico, y por hacerse reaccionar éste, en el orden de sucesión que se quiera, con \underline{n} moles de un agente de sulfonación y \underline{m} moles de un compuesto que introduzca el radical de la fórmula

20.



25. donde

R_4 significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior
y

A. significa un grupo alquenílico (que eventualmente contiene un substituyente, por lo menos, disociable en forma de ión), el cual puede estar substi-

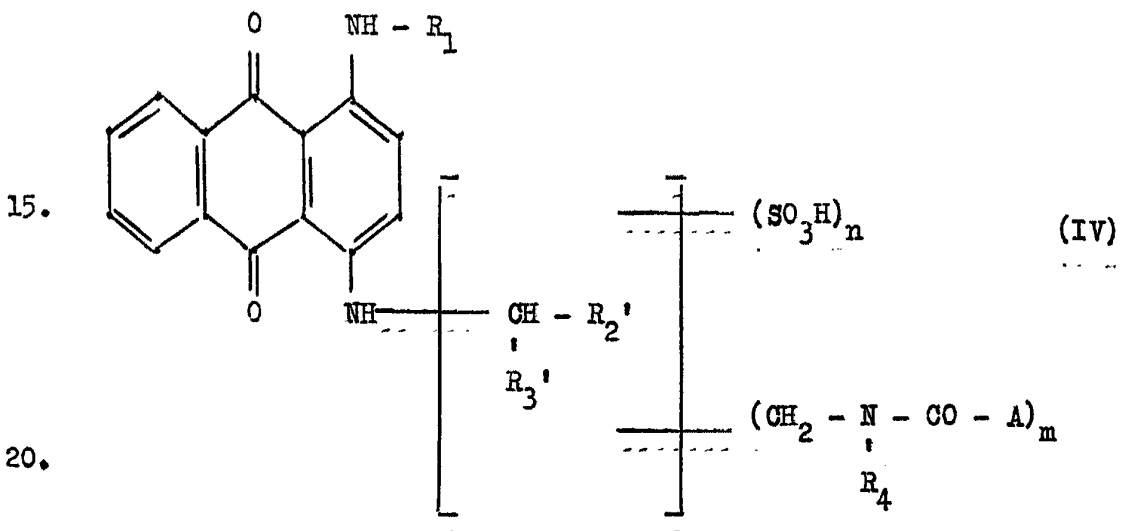


tuído o ulteriormente substituído, o bien un grupo alquílico (eventualmente substituído con ulterioridad) que contenga por lo menos un substituyente dissociable en forma de ión,

5.

para formar una mezcla de colorantes antraquinónicos de la composición media de la fórmula IV

10.



25. donde

- R_1, R_4 y A tienen el significado expuesto antes,
- R_2' significa un grupo aralquílico correspondiente al radical R_2 , pero monovalente o polivalente,
- R_3' significa el mismo grupo alquílico o cicloalquílico que en R_3 o un grupo aralquílico correspon-



diente al radical R_3 , pero monovalente o polivalente, y

y

m y n significan cada una 1 o 2,

5. con la circunstancia de que

R_2' y R_3' , cuando contienen un grupo de ácido sulfónico
o un grupo $A-CO-N-CH_2$, están unidos con

R_4

10.

éste por medio de un átomo de carbono cíclico
cada uno.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el empleo de un compuesto antraquinónico de la fórmula I en el que R_1 significa el grupo isopropílico, butílico secundario o ciclohexílico.

20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de una aralquilamina de la fórmula II en la que R_2 significa un radical fenético o ben-
cílico y R_3 significa un grupo metílico.

25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de un compuesto introductor del radical de la fórmula III, en el que R_4 significa hidrógeno y A significa el grupo clorometílico o alfa-clorovinílico.

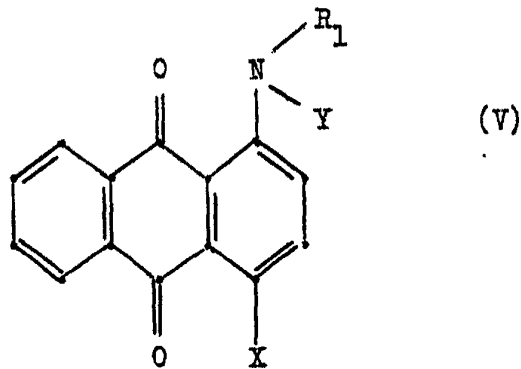
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,



caracterizado por hacerse reaccionar el compuesto 1-secualquilamino- o 1-cicloalquilamino-4-araquilamino-antraquinónico primeramente con el compuesto introductor del radical de la fórmula III y a continuación con el agente de sulfonación.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula V

10.



15.

20. donde

Y significa un radical acílico y
R₁ y X tienen el significado expuesto en la reivindicación 1,

25.

con una araquilamina de la fórmula II que presente por lo menos dos átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, para formar el correspondiente compuesto 1-(N-secualquil-N-acilamino) o 1-(N-cicloalquil-N-acilamino)-4-araquilamino-antraquinónico,

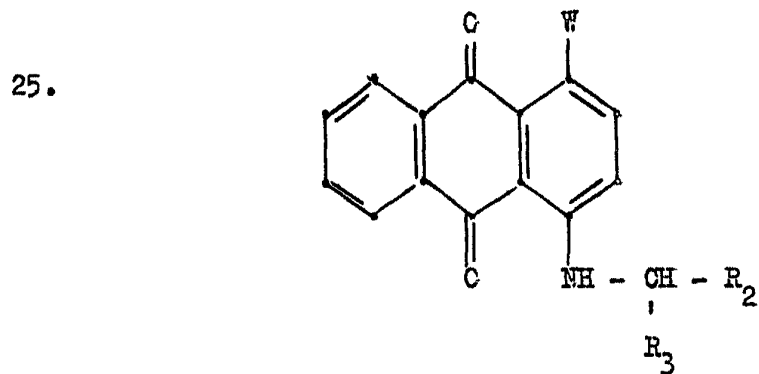


5. y, en el orden de sucesión que se quiera, por saponificarse éste, sulfonarlo con n moles de un agente de sulfonación y hacerlo reaccionar con m moles de un compuesto introductor del radical de la fórmula III, con lo cual se obtiene una mezcla de colorantes antraquinónicos de la composición media de la fórmula IV.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que X significa cloro o bromo.

15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por saponificarse primeramente el compuesto 1-(N-acil-N-secualquilamino)- o 1-(N-acil-N-cicloalquilamino)-4- α -aralquilamino-antraquinónico, hacerse reaccionar luego con el compuesto introductor del radical de la fórmula III y, por último, sulfonarse.

20. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto antraquinónico que presente en el grupo 4- α -aralquilamínico dos, por lo menos, átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, de la fórmula VI





donde

W significa un substituyente cambiabile por un grupo (secualquil)-amínico o cicloalquilamínico y R_2 y R_3 tienen el significado expuesto en la reivindicación

5. 1,

con una (secualquil)-amina o una cicloalquilamina de la fórmula VII

10.



15. donde

R_1 tiene el significado expuesto en la reivindicación 1,

para formar el correspondiente compuesto l-secualquil-amino- c l-cicloalquilamino-4-araquilamino-antraquinónico, y por hacerse reaccionar éste, en el orden de sucesión que se quiera, con n moles de un agente de sulfonación y m moles de un compuesto introductor del radical de la fórmula III, para formar una mezcla de colorantes antraquinónicos de la composición media de la fórmula IV.

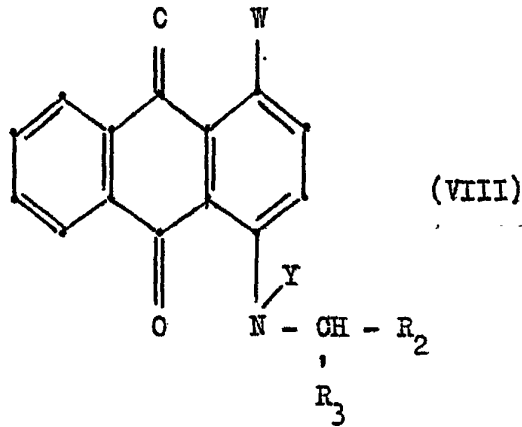
25.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto antraquinónico que presente en el grupo



4-araalquilamínico dos, por lo menos, átomos de hidrógeno nucleares reemplazables, de la fórmula VIII

5.



10.

15.

donde

Y significa un radical acílico,

W tiene el significado expuesto en la reivindicación 9 y

20.

R₂ y R₃ tienen el significado expuesto en la reivindicación 1,

25.

con una (secualquil)-amina o una cicloalquilamina de la fórmula VII, para formar el correspondiente compuesto l-(secualquil-amino)- o l-cicloalquilamino-4-(N-araalquil-N-acilamino)-antraquinónico, y, en el orden de sucesión que se quiera, saponificarse éste, sulfonarse con n moles de un agente de sulfonación y hacerse reaccionar con m moles de un compuesto intro-



ductor del radical de la fórmula III, con lo cual se obtiene una mezcla de colorantes antraquinónicos de la composición media de la fórmula IV.

5. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado en que W significa cloro o bromo.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por saponificarse primeramente el compuesto
10. 1-(secualquil)-amino- o 1-cicloalquilamino-4-(N-acil-N-aralquilamino)-antraquinónico, hacerse reaccionar luego con el compuesto introduciér del radical de la fórmula III y, por último, sulfonarse.
15. 13. Procedimiento para la síntesis de colorantes antraquinónicos ácidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 69 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de diciembre de 1965.

P. a. JAIME ISENIC

R. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ