



Case 1-2328<sup>+</sup>

335892

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención concierne a nuevos colorantes de la serie de la acridona, al procedimiento para su fabricación, a su aplicación para teñir material orgánico, especialmente el empleo de los colorantes nitroacridónicos, difícilmente solubles en agua, para teñir fibras textiles orgánicas, hidrófobas, en suspensiones acuosas finamente dispersas y, como producto industrial, el material teñido con los nuevos nitrocolorantes.

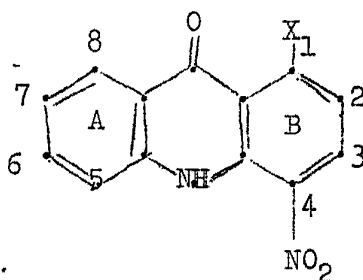
Se ha descubierto que pueden obtenerse valiosos colorantes nitrados de la serie de la acridona, cuando un compuesto de acridona de la fórmula I

BAD ORIGINAL



= 2 =

335892



(I)

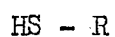
5.

en la que

X significa un sustituyente lábil que posibilita la sustitución nucleófila y en la que

los anillos A y B pueden tener otros sustituyentes y ser condensados con otros anillos, reaccionando con un compuesto mercatánico de la fórmula II

10.



(II)

en la que

R significa un radical alifático, cicloalifático, carbocíclico aromático o heterocíclico,

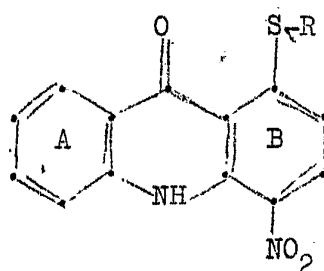
15.

eventualmente sustituido en presencia de un fijador de ácido o bien con una sal metálica de un mercaptano de la fórmula II, se transforma en un colorante de nitroacridona de la fórmula III



= 3 =

335892



(III)

5. en la que

A, B y R tienen el mismo significado que en las fórmulas I y II.

10. Especialmente valiosos como colorantes de dispersión son los compuestos, según la invención, sin sustituyentes que forman aniones acuosolubles, susceptibles de disociación ácida en agua, como son los grupos sulfónico, carboxílico o fosfórico.

15. En la fórmula I, X significa, con preferencia, fluor, cloro o bromo. No obstante, puede representar también el grupo nitro o un radical inferior alcoxi, como metoxi o etoxi.

20. Como representantes R de grupos alifáticos que pueden ser sustituidos, se consideran, por ejemplo, radicales alquílicos o alquenílicos, de cadena normal o ramificada de hasta 18, con preferencia hasta 12 átomos de carbono. Como sustituyentes de pueden destacar estos radicales alifáticos, tales como los grupos hidróxilo, al-



= 4 =

335892

- coxi inferior, ariloxi de un núcleo como los grupos fenoxi, alquil-fenoxi o halógenofenoxi, grupos acilo como alcanoil, carboalcoxi, alcoxi-carboalcoxi o carbocíclico-alcoxi, grupos acíloxi como grupos semi-éstercarboxílicos o grupos tosiloxi, grupos amínicos, especialmente grupos semi-éstercarboxílicos o grupos tosiloxi, grupos amínicos, especialmente grupos amínicos terciarios como grupos dialquilamino de un solo núcleo; también radicales aromáticos carbocíclicos, por ejemplo, el radical fenilo,
5. el 1- o el 2- naftilo, o bien grupos heterocíclicos, por ejemplo, el radical 2-tienilo, 2-furilo o 2-tetrahydrofurilo; como radicales alquílicos sustituidos se destacan los grupos alfa o beta-feniletilo y, sobre todo, el grupo bencilo, así como los radicales furfurilo y tetra-
10. hidrofurfurilo.
- 15.

Como grupos cicloalifáticos representando a R se consideran por ejemplo, grupos cicloalquílicos con anillos, preferentemente de 5 o 6 miembros, en especial, el grupo cicloexílico.

20. Cuando R representa un radical aromático carbocíclico, dicho radical pertenece a la serie naftalénica, con preferencia, empero, a la serie bencénica; en el anillo puede contener los sustituyentes usuales. Los radicales que representan a R pueden ser, tanto de carácter
25. aromático como no aromático; los radicales aromáticos-he-



= 5 =

335892

- terocíclicos son, con preferencia, de 5 a 6 miembros y pueden presentar un hetero-átomo aislado o varios hetero-átomos iguales o diferentes; pueden ser, también, condensados, por ejemplo, con un radical bencénico. Ejemplos de
5. ello son los radicales triazolilo, tetra-azilo, 2-piridilo o 4-piridilo, 2-quinolinilo, 1,3,5-triazinilo, 2-benzoxazolilo, radicales 2-benzotiazolilo, que pueden presentar los sustituyentes usuales en los anillos. Los radicales heterocíclicos, no aromáticos, preferentes son, también,
10. de 5 o 6 miembros; ejemplos son: los radicales 2-triazolinilo, el 2-imidazolinilo, el 2-(6-metilpentatiazolinilo).
- Todos los anillos aromático-carbocíclicos de los colorantes de nitroacridona de la fórmula III, pueden contener los sustituyentes usuales, por ejemplo, halógenos como
15. flúor, cloro o bromo; grupos alquílicos, con preferencia, grupos alquílicos inferiores con hasta 4 átomos de carbono, pero también grupos alquílicos superiores; grupos arílicos de un solo núcleo como los grupos fenílico o p-metilfenílico; grupos alcoxi como los grupos metoxi-
20. o etoxi; grupos alquiltio como los grupos metiltio o etiltio; grupos mononucleares, ariloxi o ariltio como el fenoxi o bien el feniltio; grupos acilo, por ejemplo, grupos sulfonilo en hidrocarburos tales como los grupos alquilsulfonilo o fenilsulfonilo inferiores, además, grupos
25. carboalcoxílicos inferiores; grupos de ácidos carboxíli-



= 6 =

335892

- cos o sulfónicos; grupos amidosulfónicos o amidocarboxílicos derivados del amoníaco o de aminas orgánicas primarias o secundarias, tales como grupos alquilamido-N-mono-, o N,N-di-carboxílicos o sulfónicos inferiores;
5. grupos amino primarios, secundarios y terciarios, siendo los sustituyentes preferibles para estos dos últimos, los radicales alquílicos inferiores; además, grupos acilamínicos, en especial, grupos alcancilamino o aroilamino mononuclear, inferiores y además, los grupos nitro, cian o trifluorometilo.
- 10.

Cuando los anillos A y B son condensados ulteriormente, presentan entonces, ante todo, benzoradicales.

Así por ejemplo, el anillo A puede contener un radical bencénico en posición 7, 8. Con preferencia, el anillo

15. A es no sustituido o bien contiene un grupo alquilo inferior como el metilo o el etilo o bien grupos alcoxi como metoxi o etoxi o halógenos como cloro o bromo. Como sustituyentes, el anillo B puede contener, ante todo, halógeno, como cloro, especialmente en posición 2. Sin
20. embargo, el anillo B es, en primer lugar, insustituido. Cuando en el producto final de la fórmula III existen grupos amino libres, estos pueden ser, aún, acilados, por lo cual, como agentes de acilación, pueden considerarse derivados funcionales reaccionables, por ejemplo,
25. ácidos grasos inferiores como el ácido acético o bien

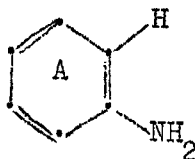


= 7 =

# 335892

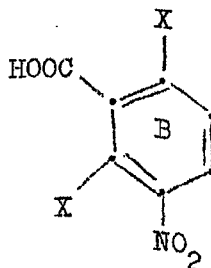
ácidos aromáticos de un solo núcleo mono o dicarboxílicos como el ácido benzoico o uno de los ácidos o-, m- o p-ftálicos, Las materias primas de la fórmula I y en la X significa cloro, fluor, o bromo, pueden ser preparadas, por ejemplo, por condensación de un compuesto de aminobenceno eventualmente más sustituido de la fórmula

5.



10.

con un ácido 2,6-dicloro-, 2,6-difluor- o 2,6-dibromo-3-nitrobenzencarboxílico de la fórmula



15.

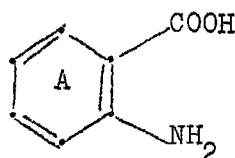


= 8 =

# 335892

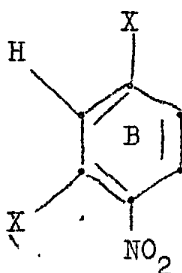
y acto seguido, según K. Lehmstedt y K. Schrader (comp. *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 70, 1526-38 (1937)) o bien por condensación de un ácido aminobencen-carboxílico, eventualmente sustituido ulteriormente de la fórmula

5.



10. con un compuesto 1,3-dicloro-, 1,3-difluor-, 1,3-dibromo-, o 1-cloro-3-bromo-4-nitrobencénico de la fórmula

15.



y subsiguiente cierre del anillo según H.B. Nisbet (Comp. en *Journ. of the Chem. Soc. (London)* 1933, 1372-73).

20. En este último caso, el ácido aminobencen-carboxílico,



= 9 =

335892

- eventualmente polisustituido, puede también ser condensado con compuestos de 1-cloro- o 1-bromo-3,4-dinitro-benceno, preferentemente en presencia de alcoholes como etanol, isopropanol, alcohol amílico, cetonas como metil-isobutilcetonas, ésteres cíclicos como dioxano, eventualmente hidrocarburos halogenados o nitrados, como toluol o xiloles, clorobenceno o nitrobenceno, así como, eventualmente, hidrocarburos alifáticos halogenados, por ejemplo tetracloroetano.
- 5.
10. La reacción del compuesto de acridona de la fórmula I, con el mercaptocompuesto de la fórmula II, tiene lugar, por ejemplo, en un exceso de compuesto mercaptánico fundido o mejor, en solución o dispersión acuosa orgánica u orgánico-acuosa. Como disolventes orgánicos son
15. adecuados, por ejemplo; hidrocarburos aromáticos como toluolo xiloles, hidrocarburos aromáticos clorados, como clorobenceno, cetonas alifáticas como la metil-etilcetona o la metilisobutilcetona, ésteres cíclicos, por ejemplo, dioxano, amidas de ácidos grasos inferiores, especialmente dimetilformamida, dialquilsulfóxidos como dimetilsulfóxido. Se recomienda partir de una sal de metal alcalino, especialmente de la sal sódica o potásica del compuesto mercaptánico de la fórmula II, o emplear conjuntamente una sustancia reaccionante alcalina, con lo
- 20.
25. cual, en último caso, entran en consideración, especial-



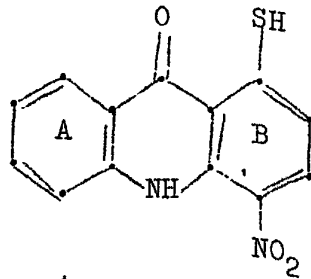
# 335892

mente, carbonatos de metal alcalino como carbonato sódico o potásico, o hidróxidos de metal alcalino, con preferencia, hidróxido sódico o potásico, además también, óxido de magnesio o bases nitrogenadas terciarias como pi-

5. ridina. La reacción se verifica en dimetilsulfóxido, ya a temperatura ambiente; en todos los demás disolventes está indicada una temperatura mayor, por ejemplo, de 80 a 140°C.

10. Una modificación del procedimiento según la invención para preparar los colorantes de nitroacridona de la fórmula III consiste en hacer reaccionar un compuesto de acridona de la fórmula IV

15.



(IV)

20. en las que son válidas para A y B, las indicaciones de de la fórmula I con un compuesto de la fórmula V

Z - R

(V)



335892

en la que

Z significa un sustituyente desdoblable como anión y

R tiene la misma significación que en la fórmula II.

5.

En la fórmula V, Z significa con preferencia, halógenos como flúor, cloro, bromo o yodo; pero puede representar también un grupo hidroxilo sulfatado o un éster del mismo, como el éter metílico o etílico o un grupo arilsulfonilo, por ejemplo, el grupo fenilsulfonilo o p-metilfenilsulfonilo.

10.

Los ejemplos para compuestos de la fórmula V son cloruro, bromuro o yoduro de alquilo, alqueno o aralquilo, 2- o 4-nitro o 2,4-dinitro-1-cloro- o 1-bromobenceno, sulfato de dimetilo o de dietilo, éster metílico o etílico del ácido bencensulfónico o del ácido toluensulfónico, sustituyentes lábiles, especialmente heterociclos nitrogenados como 2-cloro- o 2-bromo-1,3,5-triazina que puede tener otros sustituyentes en las posiciones 4 y 5, pudiendo contener, por ejemplo, grupos alquilo, arilo, alcoxi, amino, o halógenos.

15.

20.

Las materias primas iniciales de la fórmula IV se obtienen, por ejemplo, por reacción de compuestos de acridona de la fórmula I en la que X significa cloro, fluor o bromo, con sulfuros de metal alcalino, como sul-

25.



335892

furo de sodio en proporción de mol 1:1 o con sulfuros ácidos de metal alcalino como sulfhidrato de sodio.

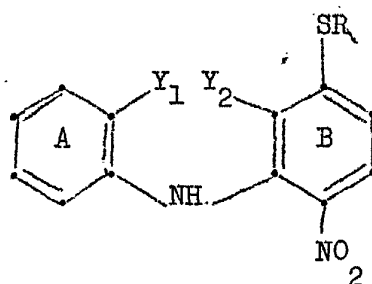
- La reacción de un compuesto de mercaptan de la fórmula IV con un compuesto de la fórmula V tiene lugar por ejemplo, por acción directa del co-reaccionante en presencia de agente fijador de ácido o en solución acuosa o acuosa-orgánica o en dispersión, con lo cual, el componente orgánico consta de disolventes orgánicos miscibles con agua, especialmente alcoholes inferiores como metanol o etanol, cetonas alifáticas inferiores, con preferencia, acetona éteres cíclicos como dioxano o amidas de ácidos grasos inferiores, como dimetilformamida o sulfóxidos alifáticos inferiores como dimetilsulfóxidos alifáticos inferiores como dimetilsulfóxido.
5. Como fijador de ácido se consideran, por ejemplo, carbonato o hidróxido de metales alcalinos o bases nitrogenadas terciarias como piridina; pero se puede prescindir del empleo conjunto de dicho agente fijador de ácido, cuando se parte de una sal de metal alcalino, por ejemplo, la sal de sodio o de potasio de la 1-mercapto-4-nitro-acridona de la fórmula IV.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una segunda variante del procedimiento según la invención, para preparar los colorantes de nitroacridona de la fórmula III, consiste en transformar un compuesto de la fórmula VI
- 25.



= 13 =

335892

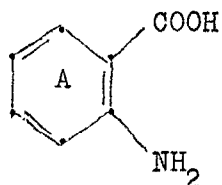


(VI)

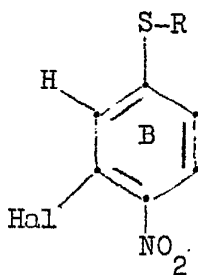
5. en la que
- $Y_1$  e  $Y_2$  representan, la una hidrógeno y la otra un grupo carboxílico o un derivado funcional reaccionable del mismo, por ejemplo, un halogenuro como un cloruro o un bromuro o un éster, por ejemplo, un éster alquílico inferior, sometándolo a condiciones favorables al cierre del anillo,
10. eventualmente en presencia de un agente de condensación ácido. Para el objeto de esta preparación se prefieren los compuestos de la fórmula 6, en los que  $Y_1$  representa el grupo carboxílico e  $Y_2$  significa hidrógeno.
15. Las sustancias de partida de la fórmula VI, en las que  $Y_1$  representa el grupo carboxílico e  $Y_2$  el hidrógeno, se obtienen, por ejemplo, por condensación según los métodos conocidos, de un ácido aminofenilcarboxílico (eventualmente, con más sustituyentes) de la fórmula
- 20.



335892



5. con un compuesto bencénico de la fórmula



- 10.

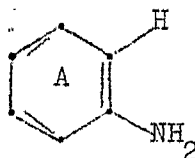
en la que Hal representa cloro o bromo (v. H.B. Nisbet, Journ. of the Chem. Soc. (London) 1933, 1372-73).

15. Las sustancias iniciales de la fórmula VI en las que  $Y_2$  significa un grupo carboxílico o  $Y_1$  hidrógeno, pueden prepararse, por ejemplo, por condensación de una amina aromática (con otros sustituyentes eventuales) de la fórmula



= 15 =

335892



5. con un ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-3-nitro-bencencarboxílico, según K. Lehmstedt y K. Schrader (Berichte 70, 1526-38 (1927)) y, a continuación, intercambio de los átomos aún existentes, de cloro o bromo con el grupo S-R.
10. El cierre del anillo del compuesto de la fórmula VI para el producto final de la fórmula III se efectúa, del modo ya conocido, calentando convenientemente en presencia de un agente de condensación. Como tal, es práctico el empleo del oxiclорuro de fósforo, ácidos polifosfóricos y también, eventualmente, ácido sulfúrico. Se dan más detalles de esta reacción en R.M. Acheson, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Acridines" S. 105-117 (1956).
15. Los nuevos colorantes nitrados de la serie de la acridona, que no contienen grupos con aptitud solubilizante y disociante ácida en agua, son apropiados
20. para la tintura de fibras textiles orgánicas, sintéticas, hidrófobas, por ejemplo, para teñir materiales textiles derivados de ésteres orgánicos de elevado peso molecular



# 335892

- tales como di- o triacetato de celulosa pero especial-  
mente, para teñir material textil de ésteres polímeros de  
ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalen-  
tes, sobre todo tereftalato de polietilenglicol o de poli-  
5. ciclohexanodiol. Estos colorantes, empero, pueden ser  
empleados también, para la tintura de fibras sintéticas  
poliamídicas como son las de poliecametilenadipinamida,  
policaprolactama o de ácido poliaminoundecánico, así  
como para la tintura de poliolefinas, especialmente,  
10. fibras de polipropileno. Además son apropiados, según la  
composición, para teñir o pigmentar en la masa, lacas,  
aceites y ceras, así como derivados celulósicos, espe-  
cialmente, ésteres de celulosa como el acetato de ce-  
lulosa, ya que muchos colorantes nitroacridónicos son  
15. solubles en algunos disolventes orgánicos usuales, por  
ejemplo, en acetona o en metil-etilcetona.

- La tintura de los citados materiales textiles se  
consigue, con preferencia, con los colorantes de nitro-  
acridona en dispersión acuosa, por ser difícilmente solu-  
20. ble en agua. Por esto es conveniente que la sustancia  
final de la fórmula III, utilizable como colorante de  
dispersión, se pulverice finamente por molido con agen-  
tes dispersantes y, acaso, ulteriormente, con sustancias  
auxiliares de la molturación.

25. Para ello, son apropiados dispersantes aniónicos,



335892

- por ejemplo, los alquil-arilsulfonatos, los productos de condensación del formaldehído con el ácido naftaleno-sulfónico, los ligninosulfonatos; son dispersantes apropiados no ionógenos, los alcoholes grasos o el éter.
5. alquilfenol-poliglicólico con radical alquílico elevado.

- La tintura de las fibras de poliéster con los colorantes según la invención, insolubles en agua, en dispersión acuosa, se realiza de acuerdo con los procedimientos usuales para los materiales de poliéster. El
10. poliéster procedente de ácidos policarboxílicos con alcoholes polivalentes, se tinte con preferencia, a temperaturas superiores a 100° C., bajo presión. Pero la tintura puede efectuarse también a la temperatura de ebullición del baño tintóreo, en presencia de transferidores
15. de colorante (usualmente denominados "carrier", por ejemplo, fenil-fenolatos de metales alcalinos, compuestos de policlorobenzol o agentes auxiliares análogos o bien, después de un proceso de fulardeado e inmediato
20. tratamiento térmico, por ejemplo, termofijación a 180-210° C. Las fibras de diacetato de celulosa se tiñen, con preferencia, a temperatura de 80-85° C., mientras que las de triacetato de celulosa, así como las fibras sintéticas de poliamida son teñidas, con ventaja, a la
25. temperatura de ebullición del baño de tintura. Al teñir



# 335892

las fibras últimamente citadas, no es necesario el empleo del "carrier". Los colorantes de nitroacridona según la invención, pueden emplearse también, para el estampado por los métodos corrientes de los citados géneros.

5. Las sustancias finales de la fórmula III utilizables como colorantes de dispersión, suben muy bien sobre las fibras orgánicas hidrófobas antes citadas, especialmente sobre fibras de tereftalato de polietileno y dan sobre esta materia textil, tinturas amarillas y anaranjadas intensas que poseen muy buena solidez a la luz, lavado, batanado, frote, sudor, sublimación, a los disolventes y al decatisaje. Además, en disolventes orgánicos, por ejemplo, dimetilformamida, poseen una elevada extinción molar. Otra ventaja de los nuevos colorantes de nitroacridona es, que se combinan bien con colorantes azules de antraquinona.

10. Como colorantes de dispersión, los productos finales de la fórmula III se prefieren exentos de grupos ácidos solubilizantes y disociantes, en los cuales R significa el radical fenilo, alquialcoxi o fenílico clorosustituido. Estas sustancias finales son excelentes por su elevado rendimiento tintóreo y por su afinidad para las fibras de poliéster, en especial de ésteres polímeros de ácidos policarboxílicos aromáticos en alcoholes poli-

25.



# 335892

valentes, como son, las fibras de tereftalato de polietilenglicol. Además, las tinturas obtenidas con ellos sobre este tipo de fibras son muy sólidas, especialmente a la luz, al frote, a la sublimación y al lavado.

5. Son también muy valiosos los productos finales de la fórmula III insolubles en agua, en los que R significa un radical alquílico, ya que son muy resistentes a los ácidos y a los álcalis.

10. Los colorantes de la fórmula III, según la invención, que contienen grupos de carácter básico son, en su mayoría, como sales de un ácido fuerte inorgánico y orgánico, muy solubles en agua. En baño acuoso neutro o mejor, debilmente ácido, eventualmente en presencia de humectantes, como productos de adición de óxidos de alquileo o alcoholes superiores, suben muy bien sobre fibras de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, al calentar en recipientes abierto o bajo presión, en aparato cerrado, dando sobre este material, tinturas amarillas hasta anaranjadas, muy sólidas al lavado, decatisaje y a la luz.

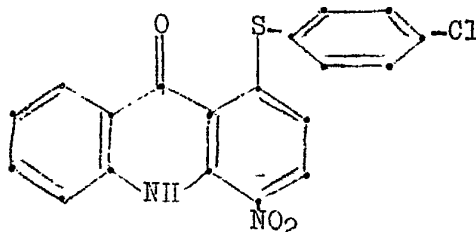
20. Los nuevos colorantes de nitroacridona de la fórmula III, conteniendo grupos que se disocian en medio acuoso ácido, por ejemplo, grupos sulfónicos, se aplican en baños ácidos hasta neutros, para la tintura y estampación de fibras poliamídicas naturales o sintéticas.

25. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos, las temperaturas se expresan en grados Celsius. Los puntos de fusión indicados no están corregidos.



335892

EJEMPLO 1



- En una dispersión de 41,2 g de 1-cloro-4-nitro-acri-
5. dona (punto de fusión 250-251°) finamente pulverizados y 24,9 g de 4-clorotiofenol en 300 cc de dimetilsulfóxido, se introducen a temperatura ambiente (20°) y buena agitación, 12 g de carbonato potásico anhidro. Con ello, la temperatura se eleva hasta 45°. La pasta amarilla que se
10. forma al poco tiempo, se calienta lentamente a 90-95° y se agita durante 1 hora a dicha temperatura. Luego se enfría la mezcla a 50° y se agregan 1500 cc de agua. El producto de la reacción, amarillo, precipitado se agita aún, durante 20 minutos y luego se filtra. Se lava con
15. agua caliente y se seca enseguida. El rendimiento alcanza a 57,4 g.

- El colorante nitrado obtenido, de la fórmula arriba indicada, después de molido con la sal sódica del producto de condensación del ácido naftalín-2-sulfónico
20. con formaldehído, en presencia de orto-fenilfenolato sódico como agente de hinchamiento, tinte las fibras de tereftalato de polietilenglicol, de color amarillo verdoso con buenas solideces al lavado, frote, luz y sublima-



335892

mación.

Si con el mismo modo de operar, en vez de los 41,2 los 41,2 g de 1-cloro-4-nitro-acridona, se emplean 47,9 g de 1-bromo-4-nitro-acridona (punto de fusión 252-254°).

5. (obtonido por condensación de 1-nitro-2,4-dibromo-benceno con la sal potásica del ácido 2-aminobencen-1-carboxílico y cierre del anillo del ácido 2-nitro-5-bromo-difenil-amino-2'-carboxílico formado, con punto de fusión 240-242° en ácido sulfúrico), se obtiene entonces, igualmente, el
10. colorante de nitroacridona de la fórmula precipitada.

- Empleando en lugar de 24,9 g de 4-cloro-tiofenol, la cantidad equimolar de uno de los mercapto-compuestos citados en la columna 2 de la tabla I siguiente, y se le hace reaccionar, según los susodichos datos con 41,2 g
15. de 1-cloro-4-nitro-acridona o bien con 47,5 g de 1-bromo-4-nitro-acridona, se obtienen productos finales que tienen las fibras de tereftalato de polietilenglicol con los tonos solidos indicados en la columna 3 de dicha tabla.





335892

TABLA I (continuación)

Nº                      Compuesto mercáptánico                      Matizes sobre fibras de tereftalato de polietilenglicol

5.

24	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} - \text{CH} \\ \text{  } \quad \text{  } \\ \text{O} \end{array}$	amarillo verdoso	
25	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$	" "	
26	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_{11}$	" "	
10.	27	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	" "
	28	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$	" "
	29	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	" "
15.	30	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	" "
	31	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	" "
	32	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Br}$	amarillo
	33	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})(\text{Cl})$	"
20.	34	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	"
	35	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3$	"
	36	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NO}_2)$	amarillo rojizo



TABLA I (continuación)

Nº	Compuesto mercáptánico	Matrices sobre fibras de tereftalato de polietilenglicol
5.	37 <chem>COc1ccc(S)cc1Cl</chem>	amarillo rojizo
	38 <chem>Cc1ccc(S)cc1Cl</chem>	amarillo
	39 <chem>FC(F)(F)c1ccc(S)cc1</chem>	"
10.	40 <chem>Cc1ccc(S)cc1</chem>	amarillo verdoso
	41 <chem>Cc1c(C)ccc(S)c1</chem>	amarillo
15.	42 <chem>COc1ccc(S)cc1</chem>	"
	43 <chem>CCOCc1ccc(S)cc1</chem>	"
	44 <chem>CC(C)Cc1ccc(S)cc1</chem>	amarillo rojizo
20.	45 <chem>CC(C)(C)c1ccc(S)cc1</chem>	"
	46 <chem>CCCCCCCCCc1ccc(S)cc1</chem>	amarillo verdoso
	47 <chem>CCCCCCCCCCCCc1ccc(S)cc1</chem>	"
25.	48 <chem>CC(=O)Oc1ccc(S)cc1</chem>	"
	49 <chem>CCCC(=O)Oc1ccc(S)cc1</chem>	"
	50 <chem>CC(=O)Oc1ccc(S)cc1</chem>	"



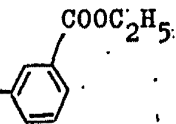
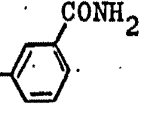
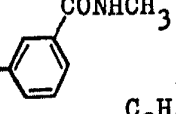
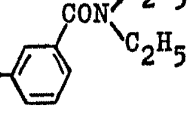
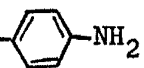
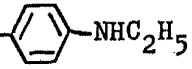
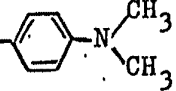
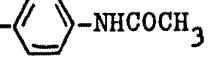
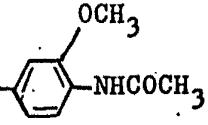
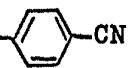
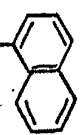

# 335892

TABLA I (continuacion)

Nº

Compuesto mercáptanico

Matices sobre fibras de tereftalato de polietilenglicol

5.	51	HS - 	amarillo verdoso
	52	HS - 	"
	53	HS - 	"
10.	54	HS - 	"
	55	HS - 	amarillo
15.	56	HS - 	"
	57	HS - 	"
	58	HS - 	"
20.	59	HS - 	"
	60	HS - 	"
	61	HS - 	"
25.	62	HS - 	amarillo verdoso

335892



TABLA I (continuación)

Nº

Compuesto mercáptanico

Matices sobre fibras de tereftalato de polietilenglicol.....

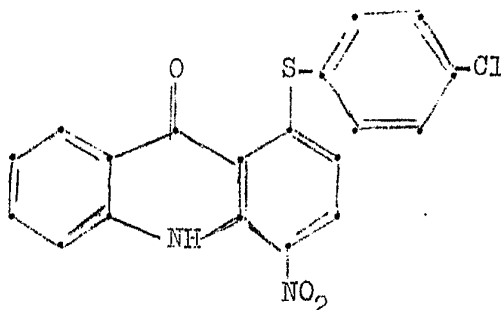
	63	<chem>SC1=CC=CC=C1</chem>	amarillo verdoso
5.	64	<chem>SC1=CC=CC=C1N=C1</chem>	amarillo
	65	<chem>SC1=CC=CC=C1N=C1O</chem>	"
10.	66	<chem>SC1=CC=CC=C1N=C1S</chem>	"
	67	<chem>SC1=CC=CC=C1N=C1N</chem>	amarillo verdoso
15.	68	<chem>SC1=CC=CC=C1N=C1N</chem>	"



# 335892

EJEMPLO 69

5.



10. 40 g de tiofenol se calientan a 60° con 4 g de una solución acuosa al 50% de hidróxido potásico. A esta solución se agregan agitando, 8,24 g de 1-cloro-4-nitro-acridona y se calienta luego la mezcla durante 10 minutos más, a 110-115°. Después de enfriar hasta 100° la suspensión amarilla se añade agitando a una solución
15. calentada a 60°, de 16 g de hidróxido sódico en 500 cc de agua. El colorante amarillo precipitado, de la fórmula indicada más arriba, se agita aún, durante 20 minutos a 60-70° y luego se filtra. Se lava con agua caliente exenta de álcali y a continuación se seca. El
20. rendimiento es de 11 g.

El colorante obtenido en este ejemplo, una vez molido con la sal sódica de un producto de condensación del ácido naftalen-2-sulfónico con formaldehído en presencia de o-fenil-fenolato sódico, tiñe las

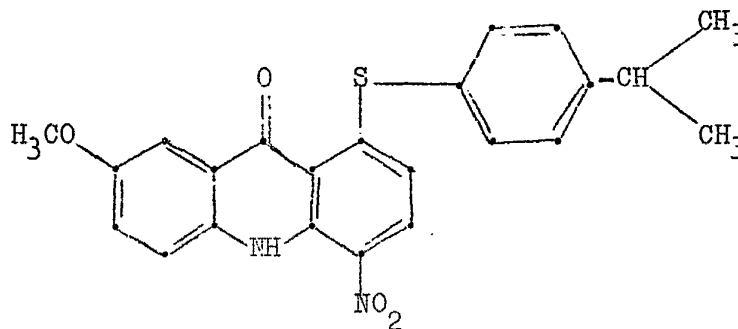


# 335892

fibras de tereftalato de polietilenglicol de un color amarillo verdoso, con muy buena solidez al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.

## EJEMPLO 70

5.



10.

15.

20.

6,1 g de 1-cloro-4-nitro-7-metoxi-acridona (preparada por condensación de 4-metoxi-anilina con ácido 2,6-dicloro-3-nitrobenzoico-1-carboxílico e inmediato cierre del anillo, por los métodos conocidos; punto de fusión 261-262°), se calientan a reflujo durante 4 horas con 3,64 g de tiofenol-4-isopropilo y 2 g de carbonato potásico anhidro en 150 cc de metil-isobutilcetona. Luego se arrastra por vapor la metil-isobutilcetona y el producto anaranjado rojizo precipitado se filtra, se lava con agua caliente y se seca enseguida. El rendimiento llega a 8,5



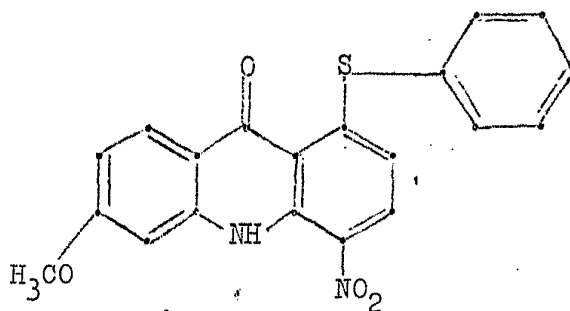
# 335892

g. Este colorante en dispersión acuosa y en presencia de fenil-fenolato sódico, tiñe las fibras de tereftalato de polietilenglicol con matices amarillo-rojizos con solidades al lavado, frote, luz y sublimación muy buenas. ....

5. Asimismo se obtienen colorantes amarillo-rojizos con análogas buenas propiedades tintoreas, cuando con el mismo método de trabajo, se substituyen los 6,1 g de 1-cloro-4-nitro-7-metoix-acridona por 6,4 g de 1-cloro-4-nitro-7-ctoxi-acridona (punto de fusión 241-243°), o bien
10. por 6,4 g de 1-cloro-4-nitro-7-metilmercaptoacridona (punto de fusión 256-258°) o también por 7,32 g de 1-cloro-4-nitro-7-fenoxiacridona (punto de fusión 218-219°).

### EJEMPLO 71

15.



20.

6,1 g de 1-cloro-4-nitro-6-metoxiacridona (obtenida por condensación de 3-metoxianilina con ácido 2,6-dicloro-



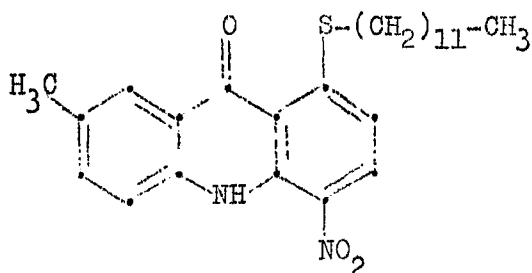
335892

- 3-nitrobencen-1-carboxílico y cierre del anillo en oxiclo-  
ruro de fósforo; punto de fusión 251-252°) se calientan.  
durante 30 minutos a 90-95° con 2,64 g de tiofenol y 2  
g de carbonato potásico anhidro en 100 cc de dimetil-  
5. sulfóxido. Después de enfriar a temperatura ambiente, se  
agregan a la dispersión 500 cc de agua y se filtra el pro-  
ducto amarillo de la reacción, que precipita. Se lava con  
agua caliente y se seca. El rendimiento es de 7,5 g de nitro-  
colorante.
10. Sustituyendo la 1-cloro-4-nitro-6-metoxiacridona  
por la misma cantidad de 1-cloro-4-nitro-5-metoxiacrido-  
na (preparada por condensación de 2-metoxianilina con  
ácido 2,6-dicloro-3-nitro-bencen-1-carboxílico y acto  
seguido cierre del anillo por los métodos conocidos; punto  
15. de fusión 316-318°) y procediendo por lo demás, como se  
indica en dicho ejemplo, se obtiene asimismo, un coloran-  
te nitrado amarillo.
20. 2 partes en peso de cada uno de estos colorantes  
se disponen en forma finamente dispersable, con 6 partes  
en peso de un sulfonato de lignina. Empleando estos colo-  
rantes, las fibras de tereftalato de polietilenglicol,  
en dispersión acuosa y en presencia de o-fenilfenolato  
sódico, se tiñen en matices amarillos. Las tinturas  
son muy sólidas a la luz, al lavado, al frote y a la  
25. sublimación.



335892

EJEMPLO 72



5.

En una suspensión de 5,8 g de 1-cloro-4-nitro-7-metilacridona en la solución de 4,44 g de dodecil-  
10. mercaptano y 90 cc de dietil-formamida, se introducen, a temperatura ambiente, agitando bien, 2 g de carbonato potásico anhidro. Después se calienta la suspensión a 110° durante una hora y media. Una vez enfriada a temperatura ambiente, la mezcla reaccionante se diluye con  
15. 500 cc de agua, se agita la suspensión durante 20 minutos más y se filtra el producto de la reacción, que precipita. Se lava con agua y se seca. El rendimiento llega a 9 g de colorante de nitroacridona, de la fórmula antes citada. La 1-cloro-4-nitro-7-metilacridona  
20. se puede preparar por el siguiente método: 12,1 g de ácido 5-metil-2-aminobenzoic-1-carboxílico se calientan a 70-80° con 325 cc de alcohol amílico. A esta

335892



- temperatura, se segregan en 10 minutos, 12,1 g de carbonato potásico anhidro, luego se calienta a ebullición y se destilan 50 cc de alcohol amílico. Después de enfriar a 60°, se introducen 17,8 g de 1,2-
5. dinitro-4-clorobenceno, y se calienta de nuevo a ebullición. Se forma entonces una solución roja, de la cual precipita la sal potásica roja del ácido 2-nitro-5-cloro-difenilamin-4'-metil-2'-carboxílico. La suspensión roja, de fácil agitación, se mantiene en ebullición toda la
10. noche. Después se enfría a temperatura ambiente y se filtra la sal potásica precipitada. Se leviga con 300 cc de agua y se acidula con 40 cc de un ácido clorhídrico al 15%. Tras la adición de 6 g de ácido sulfúrico, se destila el alcohol amílico aún retenido, arrastrándolo por
15. vapor de agua. El producto amarillo se filtra, aún caliente, se lava con agua y se seca. Rendimiento: 22,3 g; punto de fusión 240-241° (en ácido acético). El cierre del anillo para 1-cloro-4-nitro-7-metilacridona se efectúa del modo usual, en ácido polifosfórico. Punto de fusión
20. 238-240°.

- Si en el ejemplo 72, en lugar de los 5,8 g de 1-cloro-4-nitro-2-metil-acridona, se emplean 6,1 g de 1-cloro-4-nitro-7-etil-acridona (punto de fusión 222-224°), o bien 6,33 g de 1-cloro-4-nitro-7-isopropil-acridona
25. (punto de fusión 261-263 g) y se procede en general, como



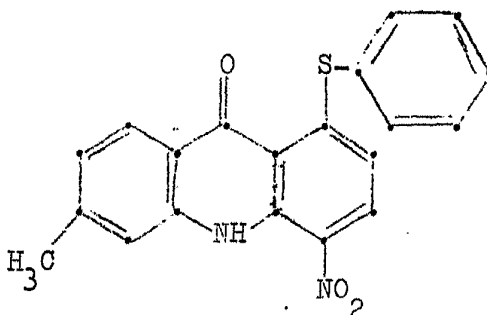
# 335892

se indica en el ejemplo 72 anterior, se obtiene entonces un colorante amarillento.

5. Estos colorantes, en dispersión acuosa y en presencia de o-fenil-fenolato sódico, tiñen las fibras de tereftalato de polietilenglicol en matices amarillo-rojizos con buena solidez a la luz, al lavado, al frote y a la sublimación.

### EJEMPLO 73

10.



15.

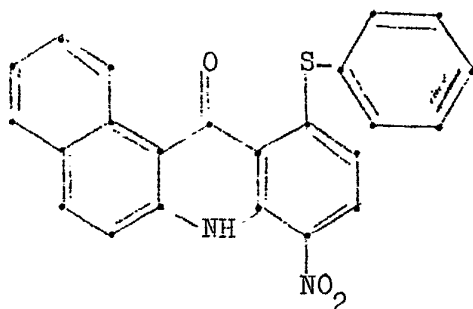
5,8 g de 1-cloro-4-nitro-6-metil-acridona (preparada por condensación de 2-bromo-4-cloro-1-nitrobenceno con sal potásica del ácido 4-metil-2-aminobenceno-1-carboxílico y, a continuación, cierre del anillo en ácido polifosfórico; punto de fusión, 283-284°), se calientan 30



335892

- minutos a 90-95° con 2,42 g de tiofenol, 1,8 g de carbonato potásico anhidro y 90 cc de sulfóxido dimetílico. Después de enfriar a temperatura ambiente, la suspensión amarilla se agita con 500 cc de agua. El colorante amarillo precipitado se filtra, se lava con agua y se seca. El rendimiento alcanza 7,5 g de colorante de nitroacridona de la fórmula indicada. Sustituyendo los 5,8 g de 1-cloro-4-nitro-6-metilacridona por 5,8 g de 1-cloro-4-nitro-8-metilacridona (preparada por condensación de 2-bromo-4-cloro-1-nitrobenceno con la sal potásica del ácido 6-metil-2-amino-benzol-1-carboxílico y cierre inmediato del anillo en ácido polifosfórico; punto de fusión, 216°), se obtiene también, con el mismo modo de operar, un colorante amarillo.

15. EJEMPLO 74



20.



# 335892

- 6,48 g de 1-cloro-4-nitro-7,8-benzacridona (preparada por condensación de la 2-naftilamina con el ácido 2,6-dicloro-3-nitrobenzoico y cierre del anillo en oxicloriguro de fósforo; (punto de fusión: > 330°)
5. se calientan 1 hora a 90-95° con 2,64 g de tiofenol, 1,7 g de carbonato potásico anhidro y 150 cc de sulfóxido dimetilico. Después de enfriar la suspensión amarilla se agita con 500 cc de agua y la mezcla se continúa agitando 10 minutos más. El colorante amarillo precipitado se
10. filtra, se lava con agua caliente y después se seca. El rendimiento alcanza 7,8 g de colorante de nitro-acridona de la fórmula anterior. Sustituyendo los 6,48 g de 1-cloro-4-nitro-7,8-benzacridona por 6,48 g de 1-cloro-4-nitro-6,7-benzacridona (preparada por condensación de 1-nitro-2-bromo-4-clorobenceno con la sal potásica del ácido 2-naftilamino-3-carboxílico y cierre subsiguiente del anillo en oxicloriguro de fósforo: cristales pardo-rojizos en o-diclorobenceno, punto de fusión 333-335° con descomposición), o por 7,8 g de 1-cloro-4-nitro-7-fenilacridona
15. (punto de fusión 258-260°), se obtienen también, entonces, trabajando de un modo análogo, colorantes amarillentos.
- 20.

Estos colorantes una vez molidos con la sal sódica del producto de condensación del ácido naftaleno-sulfónico

25. y formaldehído, en presencia de o-fenil-fenolato sódico,

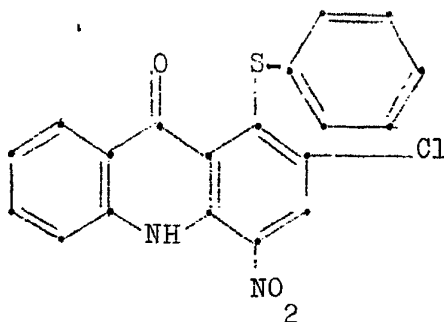
335892



tifien las fibras de tereftalato de polietilenglicol en matices amarillos de muy buena s3lidez a la luz, al lavado, al frote y a la sublimaci3n.

EJEMPLO 75

5.



10.

15.

20.

6,2 g de 1,2-dicloro-4-nitro-acridona (preparado por condensaci3n del 1-nitro-2,4,5-triclorobenceno con la sal pot3sica del 3cido 2-aminobencen-1-carboxilico y sucesivo cierre del anillo en ox3cloruro de f3sforo (punto de fusi3n 220-221<sup>o</sup>), se calientan 5 horas a 135<sup>o</sup> con 3,2 g de tiofenolato pot3sico y 200 cc de o-xilol. Luego se arrastra con vapor el o-xilol, se filtra el producto de color naranja rojizo precipitado, se lava con agua caliente y se seca. El rendimiento es de 7,6 g de colorante nitrado de la formula anterior.

5 partes en peso de este colorante se muelen con 15 partes en peso de sal s3dica del producto de condensa-

335892

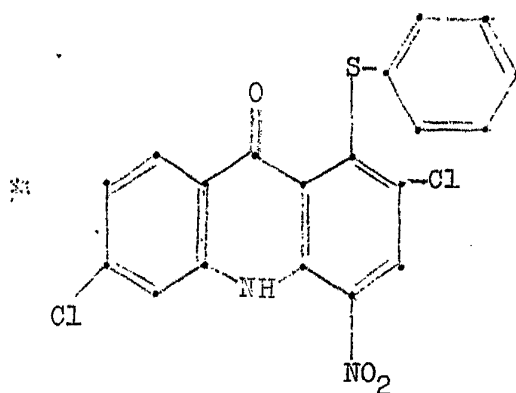


ción del ácido naftaleno-2-sulfónico con el formaldehído.

Este preparado colorante, en dispersión acuosa y en presencia de O-fenil-fenolato sódico, tiñe las fibras de tereftalato de polietilenglicol en matices amarillo-rojizos.

5.

EJEMPLO 76



10.

Sustituyendo en el ejemplo 75 los 6,2 g de 1,2-dicloro-4-nitro-acridona por 6,9 g de 1,2,6-tricloro-4-nitro-acridona (preparada por condensación de 2,4,5-tricloro-1-nitrobencono con la sal potásica del ácido 2-amino-4-clorobencen-1-carboxílico y a continuación, cierre del anillo en oxícloruro de fósforo, cristales pardo-amarillos en 1,2-diclorobenceno, punto de fusión 287-288°), se obtiene también, con el mismo método operatorio, un colorante amarillo rojizo.

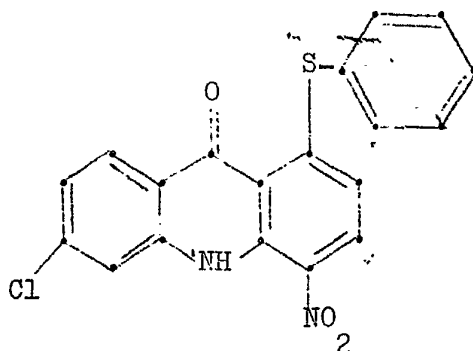
20.

335892



EJEMPLO 77

5.



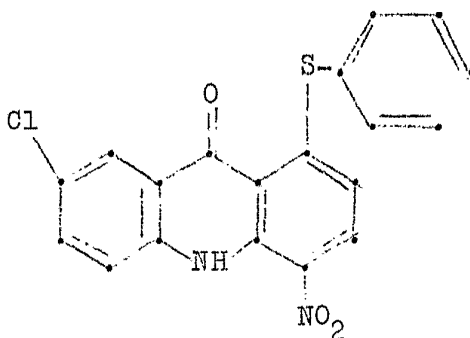
10. 7,1 g de 1-bromo-4-nitro-6-cloro-acridona (preparada por condensación de 1-nitro-2,4-dibromobenceno con la sal potásica del ácido 4-cloro-2-aminobenzoico y sucesivo cierre del anillo en oxiclorigeno de fósforo punto de fusión 290-292°), o bien 6,18 g de 1,6-dicloro-4-nitro-acridona (preparada condensando el 1-nitro-2-
15. bromo-4-clorobenceno en la sal potásica del ácido 4-cloro-2-amino-benceno-1-carboxílico y cierre del anillo en oxiclorigeno de fósforo; punto de fusión 257-258°), se calientan 30 minutos a 90-95° en 120 cc de sulfóxido dimetílico con 2,64 g de tiofenol y 2 g de carbonato potásico anhidro.
20. Después de añadir 500 cc de agua se enfría el conjunto a temperatura ambiente; el producto amarillo de la reacción, precipitado se filtra, se lava con agua y luego se seca. El rendimiento es de 7,5 g de colorante nitrado amarillo de la fórmula antes citada.



335892

EJEMPLO 78

5.



Sustituyendo en el ejemplo 77 los 6,18 g de

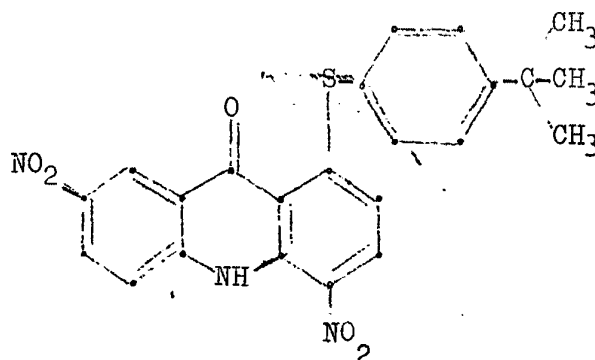
10. 1,6-dicloro-4-nitroacridona por 6,18 g de 1,7-dicloro-4-nitroacridona (preparada por condensación del 1-nitro-2-bromo-4-clorobenceno con la sal potásica del ácido 5-cloro-2-aminobencen-1-carboxílico y cierre del anillo en oxiclорuro de fósforo, cristales rojo-naranja en 1,2-

15. diclorobenceno, punto de fusión, 300-301<sup>o</sup>), se obtiene entonces, con el mismo método de trabajo un nitrocolorante amarillo de la fórmula indicada al principio.



335892

EJEMPLO 79



10. 6,4 g de 1-cloro-4,7-dinitro-acridona (prepara-  
da según K. Lehmstedt y K. Schrader, tomo 70, 1526-1538  
(1937)), se calientan durante 40 minutos a 90-95° en 150 cc  
de sulfóxido dimetílico, con 4 g de 4-tercibutiltiofenol  
y 2 g de carbonato sódico anhidro. Una vez fría, la  
suspensión se diluye con 500 cc de agua; el producto ama-  
rillo precipitado se filtra, se lava con agua y se seca  
15. a 80-90°. El rendimiento llega a 8,8 g de nitrocolorante  
de la fórmula arriba indicada.

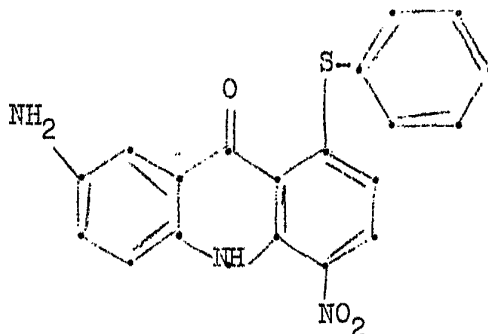
20. Después de molido con la sal sódica del producto  
de condensación del ácido naftalin-2-sulfónico con for-  
maldehído, en presencia de un agente de hinchamiento, el  
colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietilen-  
glicol en matices amarillo-verdosos. Las tinturas son  
muy resistentes a la luz, lavado frote y sublimación.



335892

EJEMPLO 80

5.



10. 5,8 g de 1-cloro-4-nitro-7-amino-acridona (preparada por condensación de 4-acetilamino-anilina con ácido 2,6-dicloro-3-nitro-bencen-1-carboxílico y cierre del anillo con hidrólisis simultánea del grupo acetilamínico en ácido sulfúrico; cristales violeta-parduzcos en o-diclorobenceno; punto de ebullición 300°), se pone en suspensión a temperatura ambiente en 120 cc de sulfóxido dimetílico
15. y 2,64 de tiofenol y se agregan 2 g de carbonato sódico anhidro. Luego, la suspensión se calienta lentamente a 90-95° y se agita aún una hora a dicha temperatura. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la suspensión se introduce agitando en 500 cc de agua,
20. con lo cual el colorante precipita completamente. El producto de la reacción de la indicada fórmula, de co-



# 335892

lor pardo-violeta, se filtra y se lava con agua. Se seca a 78-80° al vacío. El rendimiento es de 7,2 g.

Este colorante, en dispersión acuosa y en presencia de o-fenilfenolato sódico, tiñe las fibras de tereftalato de polietilenglicol con matices pardo-rojizos.

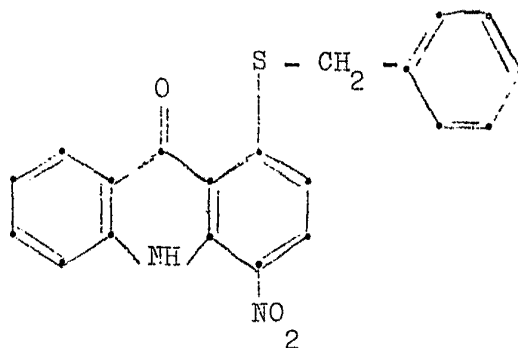
5. 7,26 g de este colorante se calientan 2 horas a ebullición con 80 cc de ácido acético glacial y 30 cc de anhídrido acético. La 1-feniltio-4-nitro-7-acetilamino-acridona cristaliza al enfriar, en cristales rojos.
10. Estos se filtran, se lavan con alcohol, luego con agua y se secan.

Este colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietilenglicol en dispersión acuosa y en presencia de agentes de hinchamiento, con matices rojo-anaranjados.

15. Las tinturas son sólidas al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.

### EJEMPLO 81

20.





# 335892

- 5,5 g de 1-cloro-4-nitro-acridona se introducen agitando, a temperatura ambiente en una solución de 1,8 g de sulfuro de sodio en 120 cc de etanol y 30 cc de agua. La mezcla reaccionante se calienta agitando, a 60-70°, se mantiene esta temperatura unos 10 minutos y se añaden a esta mezcla 5 g de cloruro de bencilo. Después de 4 horas de ebullición bajo reflujo, se deja enfriar la mezcla y se filtra la 1-benciltio-4-nitro-acridona de la fórmula antes citada. Después de purificar por recristalización en clorobenzol, el producto de la reacción es idéntico al colorante preparado según el ejemplo 27. Si con el mismo método operatorio, en lugar de los 5 g de cloruro de bencilo se emplea la cantidad equimolar de uno de los compuestos citados en la siguiente Tabla II, columna 2, se obtienen colorantes que tifican las fibras de tereftalato de polietilenglicol, con los matices sólidos que se indican en la columna 3 de dicha Tabla.



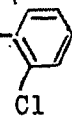


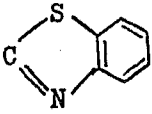

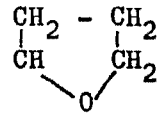


335892

**Ejemplo**  
Nº

**TABLA II**  
Compuesto

Color sobre fibra de tereftalato de polietilenglicol

	82	Br - CH <sub>2</sub> - 	amarillo verdoso
5.	83	Cl - CH <sub>2</sub> -  - Cl	"
	84	Cl - CH <sub>2</sub> -  - Cl	"
10.	85	Cl - CH <sub>2</sub> -  - CH <sub>3</sub>	"
	86	Br - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - 	"
	87	J - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
	88	Br - (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	"
15.	89	Br - CH <sub>2</sub> - CH = CH <sub>2</sub>	"
	90	Br - CH <sub>2</sub> - CH = CH - CH <sub>3</sub>	"
	91	Cl - CH <sub>2</sub> - CO - CH <sub>3</sub>	"
	92	Cl - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
	93	Cl - CH <sub>2</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
20.	94	Cl - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - OH	amarillo
	95	Cl - 	"
	96	Br - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - O - 	"
25.	97	Cl - CH <sub>2</sub> - 	amarillo verdoso



# 335892

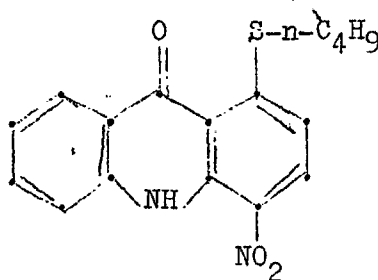
TABLA II (Continuación)

Ejemplo Nº	Compuesto	Color sobre fibra de tereftalato de po- lietilenglicol
5.	98 <chem>Cl-CH2-C1=CC=CS1</chem>	amarillo verdoso
	99 <chem>Br-CH(CH3)-C1=CC=CC=C1</chem>	amarillo
	100 <chem>C2H5O-SO2-OC2H5</chem>	"
10.	101 <chem>Cl-C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])</chem>	amarillo rojizo
	102 <chem>Cl-C1=NC(=C(N=C1)OC)Cl</chem>	amarillo
15.	103 <chem>Cl-C1=NC(=C2N(C2)N(C)CC)N1CC</chem>	"
	104 <chem>Cl-C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])S(=O)(=O)O</chem>	"
20.	105 <chem>F-C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])S(=O)(=O)C</chem>	"
	106 <chem>F-C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])</chem>	amarillo rojizo
25.	107 <chem>F-C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])C(=O)OC</chem>	amarillo



335892

EJEMPLO 108



10. 24,9 g de ácido 2-nitro-5-n-butylmercapto-difenil-amino-2'-carboxílico (preparado por condensación de 3-cloro-4-nitro-1-n-butyl-mercapto-benceno con ácido 2-aminobencen-1-carboxílico, en presencia de carbonato potásico, según H.H. Hodgson y F.W. Handley, J. Chem. Soc. 1928, 166) se calientan durante 20 minutos, agitando con 110 g de oxiclорuro de fósforo, manteniendo la
15. ebullición durante 30 minutos más. Después de enfriar a temperatura ambiente, el exceso de oxiclорuro de fósforo se descompone con 1000 g de agua. La dispersión producida se calienta durante 45 minutos a 90-95°, filtrando en caliente el producto separado, se lava con
20. agua caliente y se seca. El rendimiento alcanza 18,5 g de colorante nitrado de la fórmula indicada antes.



335892

- El colorante obtenido en este ejemplo, una vez molido con la sal sódica de un producto de condensación del ácido naftalin-2-sulfónico con formaldehído, en presencia de o-fenilfenolato sódico, tinte las fibras de teroftalato de polietilenglicol de tonos amarillos verdosos.
- 5.

EJEMPLO 109

- 24,9 g de ácido 2-nitro-5-n-butilmercapto-difenilamina-6-carboxílico (preparado por condensación de ácido 2-nitro-5-cloro-difenilamino-6-carboxílico con n-butilmercaptano en presencia de carbonato potásico) se introducen en 210 g de ácido sulfúrico concentrado, y se agita durante 2 horas, calentando a 90-95°. Después de enfriar, la solución resultante se introduce, gota a gota, en 1500 cc de agua helada. El producto amarillo precipitado se filtra y se lava en medio no ácido. Para su purificación se le disuelve en 500 cc de agua se agregan 5 g de carbonato sódico y se calienta luego, durante 45 minutos a 50°. Después, el colorante se filtra, se lava con agua y se seca. El rendimiento es de 17,8 g.
- 10.
- 15.
- 20.

El colorante es idéntico al producto preparado según el ejemplo 108.



335892

EJEMPLO 110

- 2 g del colorante obtenido según el ejemplo 69 se dispersan en 4000 g de agua. A esta dispersión se añade, como agente de hinchamiento, 12 g
5. de sal sódica de p-fenil-fenol, así como 12 g de sulfato diamónico y se tiñen 100 g de hilo de tereftalato de polietilenglicol, durante 1 hora y media a 95-98°. La tintura se lava con agua y, a continuación, con lejía de sosa cáustica diluida con agua y un dispersante.
10. Se obtiene así una tintura amarillo-verdosa, sólida a la luz, al lavado y a la sublimación.

- Si en este ejemplo se sustituyen los 100 g de tereftalato de polietilenglicol en hilo, por 100 g de tejido de triacetato de celulosa, se tiñe bajo las condiciones indicadas y se lava enseguida con agua, se obtiene
15. también, una tintura amarillo-verdosa con muy buena solidez al lavado y a la sublimación.

EJEMPLO 111

- En un aparato de tintura a presión se dispersa finalmente 2 g del colorante obtenido en el ejemplo 72, en
20. 2000 cc de agua que contiene 4 g de éter oleil-poliglicólico. El valor del pH del baño de tintura se ajusta con ácido acético a 6-6,5.



# 335892

Se entra a 50° con 100 g de tejido de tereftalato de polietilenglicol, se calienta el baño a 130° en 20 minutos y se tinte el tejido a dicha temperatura durante 50 minutos. A continuación, la tintura se lava con agua, se jabona y se seca. Manteniendo estas condiciones se obtiene una tintura amarillo-rojiza sólida al lavado, al sudor, a la luz y a la sublimación.

Según este procedimiento, con los colorantes descritos en los otros ejemplos, resultan asimismo, tinturas de igual calidad.

## EJEMPLO 112

Un tejido de tereftalato de polietilenglicol (como el "Dacron", marca registrada de la Casa E.J. Dupont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA), se impregna en un fular, con un baño a 40° de la composición siguiente:

20 g del colorante según el ejemplo 1, finamente disperso en

7,5 g de alginato sódico

20 g de trietanolamina

20 g de éter octilfenol-poliglicólico y

900 g de agua.

El tejido, oscurecido hasta un contenido en agua próximo al 100% (referido al peso en seco), se seca



# 335892

- a 100° y, acto seguido, se fija durante 30 segundos a una temperatura de 210°. El género teñido se enjuaga con agua, se jabona y se seca. Bajo estas condiciones se obtiene una tintura amarillo-verdos sólida al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.
- 5.

### EJEMPLO 113

- 0,5 g del colorante básico obtenido según el ejemplo 22, se empasta con 0,5 g de ácido acético al 80% y se disuelven por adición de 4000 g de agua caliente. A esta solución se añaden, de nuevo, 1 g de ácido acético al 80%, 2 g de acetato sódico y 4 g de un producto de adición de 15 moléculas de óxido de etileno al alcohol oleico, y se entra en este baño con 100 g de fibra de poliacrilonitrilo. En 30 minutos, se calienta el baño a 90°, se mantiene 10 minutos a esta temperatura y luego se tiñen las fibras, hirviendo durante una hora. Con esto, el baño de tintura se agota casi por completo. El género así tratado se jabona inmediatamente durante 15 minutos a 80° en 5000 g de agua bajo adición de 6 g de la sal sódica de la oleil-N-metil-N-beta-sulfonil-etilamida, se enjuaga luego y se seca. Las fibras de poliacrilonitrilo quedan teñidas con un color amarillo puro de extraordinaria solidez al lavado y al decatisaje.
- 10.
- 15.
- 20.



335892

EJEMPLO 114

- 0,8 g del colorante finamente disperso, obtenido según el ejemplo 46, se introduce en 2500 g de agua conteniendo 1,5 g de éter ocilipoliglicólico y 1,5 g de sulfato amónico. Se ontra en 100 g de hilado de poli- propileno (como "Policrost" SDR-1 de la firma U.S.-Rubber Company) a 50° en el baño de tintura, se calienta en 30 min. a 100° y se tñe durante 1 hora a dicha temperatura. Después, el hilado se lava con agua caliente y se secca. Se obtiene una intensa tintura amarilla de muy buena sólidez a la luz así como al lavado y a los gases de escape.
- 5.
- 10.

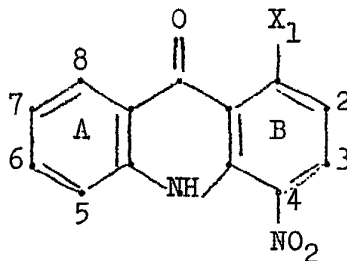


335892

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 849/66 del 21 de Enero de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nitrocolorantes de la serie acridónica, caracterizado porque un compuesto de acridona de la fórmula I



(I)

en la que

X significa un sustituyente móvil que facilita la sustitución nucleófila y

15. en donde los anillos A y B pueden sustituirse ulteriormente y pueden condensarse con otros anillos, se hace reaccionar con un compuesto mercapto de la fórmula II



335892

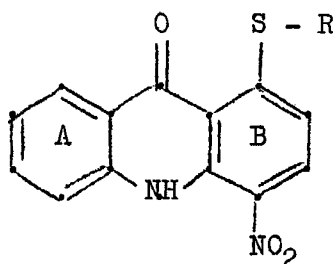


en la que

R significa un radical alifático, cicloalifático, carbocíclico-aromático, eventualmente sustituido,

5. eventualmente en presencia de un agente ligador de ácido, o bien con una sal metálica de un compuesto mercapto de la fórmula II para llegar a un colorante nitro-acridónico de la fórmula III

10.



(III)

en la que para A, B y R vale lo aducido bajo las fórmulas

15. I o bien II.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un compuesto acridónico de la fórmula I, en la que X significa fluor, cloro o bromo.

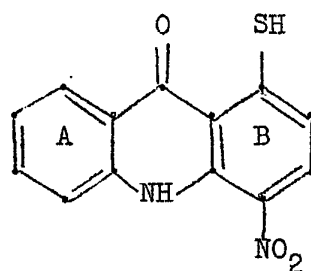
20. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un compuesto mercapto de la fórmula II, en la que R significa el radical fenílico



# 335892

o un radical fenílico alquil-sustituido, alcoxi-sustituido o cloro-sustituido.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización para la preparación de colorantes nitroacridónicos de la fórmula III, se caracteriza porque un compuesto acridónico de la fórmula IV



(IV)

en la que

los anillos A y B pueden sustituirse ulteriormente y pueden condensarse con otros anillos, se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula V



en la que Z significa un sustituyente desdoblado como anión y

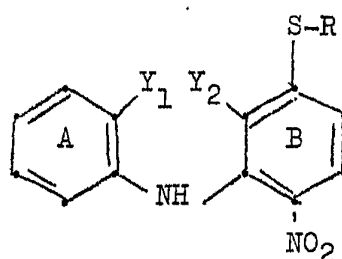
R significa un radical alifático, cicloalifático, carbocíclico-aromático o heterocíclico, eventualmente sustituido.



335892

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización para la preparación de colorantes nitroacridónicos de la fórmula III, se caracteriza porque un compuesto de la fórmula VI

5.



(VI)

10.

en la que

una de las Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> significa hidrógeno y la otra el grupo carboxílico o un derivado funcional del mismo, apto, para reacción y

15.

R significa un radical alifático, cicloalifático, carbocíclico-aromático o heterocíclico, eventualmente sustituido,

en donde

Los anillos A y B pueden sustituirse ulteriormente o pueden condensarse con otros anillos,

20.

se hace reaccionar, bajo condiciones de cierre de anillo, eventualmente en presencia de un agente de condensación ácido.



335892

ácido.

6. Procedimiento para la preparación de nitro-colorantes de la serie acridónica.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de **57** hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Enero 1967

p.a.

JAIMÉ ISERÓ

ENCARGADO JOSÉ RODRIGUEZ