

361609



CAS 6339/E

TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 09
SUBCLASE	B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANTRIMIDOCARBAZOLE", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se sabe por la patente alemana 451 495 que las diantrimidas y sus derivados monobenzoilamínicos, así como la 1,1',4,1"-triantrimida, pueden ciclizarse en las fusiones de piridina-cloruro de aluminio con mucha facilidad, para formar los respectivos colorantes antrimido-carbazólicos. Se han dado a conocer además numerosos ejemplos que describen la transposición afortunada de dicha técnica operatoria a las tetra- y poliantrimidas, simples y substituídas, así como a las que tienen heteroanillos yuxtacondensados. Para ilustración cabe remitir en este respecto a las indicaciones de las patentes
- 5.
- 10.



alemanas 628 124, 630 703, 638 217, 844 777, 959 578, 960 029, 964 976, 975 600, 1 093 931, 1 105 083, 1 232 296 y 1 239 792.

- En el análisis térmico del sistema de fusión piridina-cloruro de aluminio se ha averiguado ahora, a base de un diagrama de fusión (véase la figura 1), la existencia de un complejo 2:1 de piridina-cloruro de aluminio que hasta aquí se desconocía, de punto de fusión 163,5°, además del complejo 1:1 ya conocido, de punto de fusión 116° (D.D. Eley y H. Watts, Soc. 1952, 1914). También se definen por el diagrama dos eutécticos del sistema hasta ahora desconocidos, a saber: un primer eutéctico entre el complejo 2:1 y 1:1 de piridina-cloruro de aluminio, de punto de fusión 99°, y una composición que corresponde a una ruptura molar  $x$  de cloruro de aluminio = 0,455; y un segundo eutéctico entre el complejo 1:1 y el cloruro de aluminio con punto de fusión 70° y  $x = 0,620$ , definiéndose la ruptura molar  $x$  por la relación de la cantidad molar de cloruro de aluminio respecto a la cantidad molar de cloruro de aluminio y piridina.
5.      dina-cloruro de aluminio se ha averiguado ahora, a base de un diagrama de fusión (véase la figura 1), la existencia de un complejo 2:1 de piridina-cloruro de aluminio que hasta aquí se desconocía, de punto de fusión 163,5°, además del complejo 1:1 ya conocido, de punto de fusión 116° (D.D. Eley y H. Watts, Soc. 1952, 1914). También se definen por el diagrama dos eutécticos del sistema hasta ahora desconocidos, a saber: un primer eutéctico entre el complejo 2:1 y 1:1 de piridina-cloruro de aluminio, de punto de fusión 99°, y una composición que corresponde a una ruptura molar  $x$  de cloruro de aluminio = 0,455; y un segundo eutéctico entre el complejo 1:1 y el cloruro de aluminio con punto de fusión 70° y  $x = 0,620$ , definiéndose la ruptura molar  $x$  por la relación de la cantidad molar de cloruro de aluminio respecto a la cantidad molar de cloruro de aluminio y piridina.
10.     116° (D.D. Eley y H. Watts, Soc. 1952, 1914). También se definen por el diagrama dos eutécticos del sistema hasta ahora desconocidos, a saber: un primer eutéctico entre el complejo 2:1 y 1:1 de piridina-cloruro de aluminio, de punto de fusión 99°, y una composición que corresponde a una ruptura molar  $x$  de cloruro de aluminio = 0,455; y un segundo eutéctico entre el complejo 1:1 y el cloruro de aluminio con punto de fusión 70° y  $x = 0,620$ , definiéndose la ruptura molar  $x$  por la relación de la cantidad molar de cloruro de aluminio respecto a la cantidad molar de cloruro de aluminio y piridina.
15.     una ruptura molar  $x$  de cloruro de aluminio = 0,455; y un segundo eutéctico entre el complejo 1:1 y el cloruro de aluminio con punto de fusión 70° y  $x = 0,620$ , definiéndose la ruptura molar  $x$  por la relación de la cantidad molar de cloruro de aluminio respecto a la cantidad molar de cloruro de aluminio y piridina.
20.     ruro de aluminio y piridina.

- Si se comparan las indicaciones de la patente citada antes con el testimonio de este diagrama de fusión, se reconoce que en la mayoría de los casos los cierres de anillo se producen en un estrecho intervalo de la composición de fusión, de  $x = 0,12$  a  $0,23$  aproximadamente,
25.     composición de fusión, de  $x = 0,12$  a  $0,23$  aproximadamente,



pero en todo caso por debajo de  $x = 0,3$ , o sea en presencia del complejo 2:1 en exceso de piridina.

5. Ahora se ha descubierto que también los sistemas complejos de cloruro de aluminio-piridina en los que la relación molar de cloruro de aluminio : cloruro de aluminio + piridina se halla entre 0,3 y 1 se prestan admirablemente para la carbazolización de las antrimidias.

10. Particular interés tiene este procedimiento para la carbazolización de las antrimidias que por el procedimiento empleado hasta ahora, expuesto al principio, sólo eran carbazolizables con dificultad y con rendimiento insatisfactorio en un exceso de piridina y cuya carbazolización exigía normalmente el empleo de condiciones drásticas, como la fusión de cloruro de aluminio o la fusión de cloruro de aluminio/cloruro alcalino, o métodos especiales, como por ejemplo la técnica del cloruro de aluminio/anhídrido sulfuroso.

20. Estas antrimidias son en primer término antraquinonas que presentan, a lo menos en posición 1,5, un respectivo grupo alfa-antraquinonil-amínico, aunque todavía otras posiciones alfa del radical antraquinónico central pueden estar ocupadas por grupos alfa-antraquinonilamínicos y los radicales antraquinónicos de las posiciones libres 4, 5 ó 8 pueden estar substituídos por grupos benzilamínicos.

25.



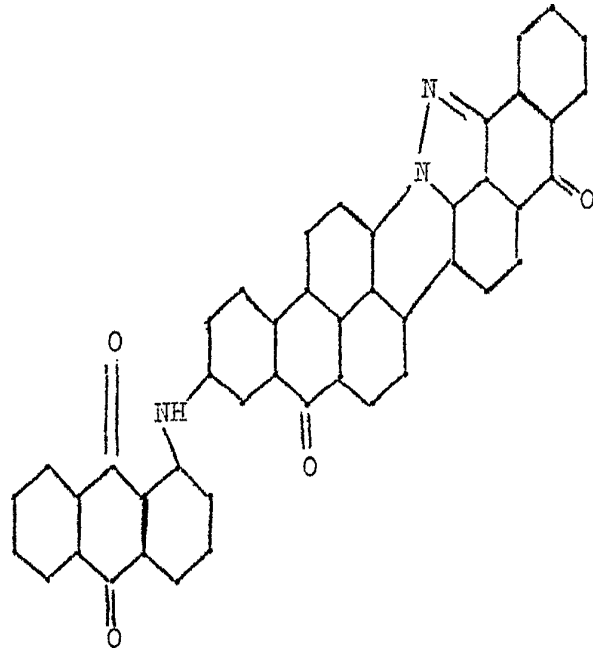
- A las antrimidas particularmente aptas para el procedimiento de este invento vienen a sumarse además las di- y poli-antrimidas que contienen a lo menos un radical antraquinóide iso- o hetero-cíclico de condensación más alta; por ejemplo, las antimidias de la serie benzantrónica, dibenzantrónica, isodibenzantrónica, pirantrónica, dibenzopirenquinónica, acediantrónica, antrapirimidinica, pirazolantrónica, isotiazolantrónica, quinazolinantrónica, azabenzantrónica o flavantrónica, lo mismo que los
- 5.
10. compuestos ftaloílicos de hidrocarburos binucleares o polinucleares.

A título de ejemplos merecen mención:

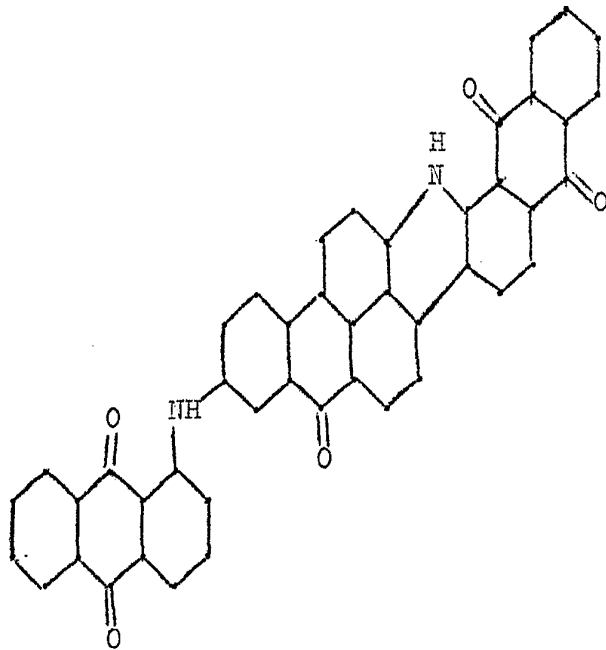
- la 1,5-di-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona,  
la 4,4"-dibenzoilamino-1,1';5,1"-triantrimida,  
15. la 1,4,5-tri-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona,  
la 5,5"-dibenzoilamino-1,1'; 5,1"-triantrimida,  
la 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona,  
la 1,4- y 1,5-di-(5'-antrapirimidilamino)-antraquinona,  
20. así como las antrimidas de las fórmulas



5.



10.





El nuevo procedimiento, sin embargo, es apto también para la carbazolización de poliantrimidias lineales. Por tales deben entenderse las antrimidas en las que a lo menos tres unidades antraquinónicas están ligadas entre sí por grupos NH a través de las posiciones 1,4, aunque unidades antraquinónicas individuales pueden llevar además substituyentes complementarios en las otras posiciones libres, particularmente en las posiciones 5 y 8, lo mismo que en las posiciones terminales 1 y/o 4. En calidad de substituyentes entran en cuenta sobre todo los grupos benzoilamínicos y los grupos benzotiazolilamínicos. Como ejemplos de antrimidas de este tipo cabe mencionar:

- la 1,1',4',1"-triantrimida,
- la 4- o 5-benzoilamino-1,1',4',1"-triantrimida,
- 15. la 8,8"-dibenzoilamino-1,1',4',1"-triantrimida,
- la 4,4"-dibenzoilamino-1,1',4',1"-triantrimida,
- la 8,5",8"-tribenzoilamino-1,1',4',1"-triantrimida,
- 20. la 5-benzotiazolil-(2)-amino-1,1',4',1"-triantrimida,
- la 1,1',4',1"; 4",1"'-tetraantrimida,
- la 1,4"'-dibenzoilamino-1,1';4',1",4",1"'-tetraantrimida,
- el 1,1';4';1";4",1"1-tetraantrimido-3',2"-carbazol,
- 25. la 1,1'; 4',1"; 4",1"' ; 4"' , 1"'-pentaantrimida,



la 1,1'; 4',1'', 4'',1'''; 4''', 1''''; 4''''', 1''''''-hexaan-  
trimida,

así como las poliantrimidas lineales que se describen en  
la patente alemana 1 093 931.

5. Las carbazolizaciones por el nuevo procedimiento  
pueden efectuarse directamente en la fusión de los siste-  
mas complejos de piridina/cloruro de aluminio, los cuales  
se diluyen en ocasiones por adición de diluentes, como  
sales inertes, cloruros de metal alcalino y sulfatos de  
metal alcalino.
- 10.

- No obstante, resulta muy ventajoso actuar en un  
disolvente inerte, pues se ha demostrado, sorprendentemen-  
te, que los sistemas complejos de piridina/cloruro de alu-  
minio según este invento, en un amplio campo de la compo-  
sición que se ha descrito antes, forman, a diferencia del  
cloruro de aluminio puro, soluciones o fusiones homogéneas y  
bien agitables con numerosos disolventes.
- 15.

- En calidad de disolventes sirven, por ejemplo,  
los hidrocarburos y halohidrocarburos alifáticos, cicloali-  
fáticos y, sobre todo, aromáticos; por ejemplo, octanos,  
ligroína, solventnafta, tetracloroetano, tricloroetileno  
y en particular benceno, alquilbencenos como el tolueno,  
xileno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobencenos, o-di-  
clorobenceno o triclorobencenos como el 1,2,4-tricloroben-
- 20.



ceno.

La carbazolización se efectúa con ventaja introduciendo la antrimida en la fusión o la solución fundida del sistema complejo de piridina/cloruro de aluminio a temperatura elevada, con lo que la carbazolización puede iniciarse como reacción exotérmica y queda terminada al cabo de breve tiempo; de no ser así, la reacción puede llevarse a término mediante ulterior calentamiento y, si es preciso, prosiguiendo todavía la agitación.

5. Pero también es posible hacer que una mezcla, eventualmente precalentada, de la antrimida con el cloruro de aluminio o la piridina, y en ocasiones uno de los diluentes o disolventes anteriores, entre en reacción por adición de la piridina o respectivamente del cloruro de aluminio, con lo cual puede aprovecharse el calor de formación del sistema complejo de piridina/cloruro de aluminio para iniciar la reacción de carbazolización.
10. .
- 15.

20. La composición de los sistemas complejos de piridina/cloruro de aluminio de este invento puede variar dentro de la gama que se ha indicado. No obstante, son particularmente aptos para realizar la reacción los sistemas cuya composición se halla cerca de los valores extremos definidos por el diagrama de fusión, en particular cerca de ambos eutécticos, y sobre todo, en la re-



gión del segundo eutéctico, así como del complejo 2:1 de piridina/cloruro de aluminio.

5. Cuando se actúa en fusión, la carbazolización se desarrolla por lo general en un exceso del sistema complejo de piridina/cloruro de aluminio; pero es posible, especialmente cuando se actúa en disolventes, realizar también el cierre del anillo con cantidades más pequeñas, y con frecuencia basta una proporción de (1-4) y moles de cloruro de piridino por mol de antrimidina (y significa aquí el número de los anillos carbazólicos que se han de cerrar).
- 10.

15. A las mezclas reaccionales pueden añadirse todavía, en ocasiones, suplementos de agentes de oxidación (como dióxido de manganeso, óxido de plomo o m-nitro-bencensulfonato sódico) y suplementos que favorecen la mixturación de las masas de reacción (como los carbonatos de metal alcalino).

20. Las temperaturas de reacción se determinan, en el caso de actuarse en fusión, según el punto de fusión de la respectiva mezcla de piridina/cloruro de aluminio; pero en ambas variantes del procedimiento se hallan por lo general entre 70 y 200°, y con frecuencia en la escala de 80 a 150°.

El concepto de "piridina" abarca en general las



bases piridínicas, o sea también las piridinas substituídas, como las metil- y etil-piridinas, lo mismo que las mezclas de bases piridínicas, por ejemplo alfa-picolina, la mezcla técnica de picolinas beta y gamma, la 2-metil-5-etil-piridina o la quinolina.

5.

La reacción de este invento puede llevarse a cabo en los equipos agitadores usuales; pero también sirven las amasadoras caldeables, los secadores de palas con barra batidora o los aparatos continuos. Los colorantes obtenidos por el nuevo procedimiento, o respectivamente sus eventuales productos intermedios hidrogenados que se forman primariamente en el cierre del anillo, pueden someterse de manera conocida a un tratamiento ulterior oxidante.

10.

La ventaja particular del procedimiento de este invento reside en que los cierres de anillo se producen por lo general a temperaturas más bajas que en la carbazolización de las antrimidas mencionadas por los métodos que eran usuales hasta ahora. Esta circunstancia repercute muy favorablemente en la pureza y el rendimiento de los colorantes y aporta ventajas en el aspecto del equipo.

15.

Otra ventaja más consiste en que las reacciones se desarrollan por lo general muy rápidamente, lo cual crea condiciones favorables para las modalidades de realización continua del procedimiento. Pero sobre todo es posible, actuando en un disolvente, salir del paso con cantidades

20.

25.



de cloruro de aluminio y piridina mucho menores que con los procedimientos tradicionales de carbazolización.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los

5. porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre una parte en peso y una parte en volumen existe la misma relación que entre el gramo y el mililitro.

Ejemplo 1

10. En una fusión constituida por 40 partes de cloruro de aluminio anhidro y 14,6 partes de piridina seca, se introducen a 120°, en el espacio de 40 minutos, 11 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona, lo que hace que la temperatura suba transitoriamente hasta
15. 135°. A continuación se agita la fusión viscosa durante una hora todavía, a 120-125°, y luego se la vierte en una solución de 150 partes de agua y 200 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 %. De la suspensión resultante se
20. elimina la piridina, por destilación con vapor de agua, y a continuación se separa el precipitado por succión. Se lava la torta del filtro con 200 partes de lejía de sosa cáustica al 2 % y luego con agua caliente y, en estado húmedo, se la deslíe en una solución de 7 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado en 200 partes de agua. Des-



- pués de calentar a 70°, se instila en el curso de 34 horas una solución de 6 partes de bicromato sódico en 30 partes de agua y se agita todavía a 70° durante 12 horas. Se separa por succión el producto así purificado, se le
5. lava hasta neutralidad y se le seca en vacío, a 100°. Se obtiene, con excelente rendimiento, un colorante que corresponde en gran medida al de la patente alemana 262 788, Ejemplo 2, pero que en tina rojoparduzca y procediendo según la prescripción tintórea que sigue tiñe el
10. algodón con matices caqui claramente verdosos, de propiedades de solidez totalmente excelentes.

Prescripción tintórea:

- En 150 partes de agua, por adición de 9 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % y 3 partes de hidrosulfito sódico, se tinan, a 50-60°, 15 partes de una pasta al 10 % del colorante del Ejemplo 1 (obtenida por molidura en un molino de bolas con una solución al 10 % de dinaftilmetandisulfonato sódico). Se añade esta solución generatriz de tina a una solución de 13 volúmenes
15. de lejía de sosa cáustica al 30 % y 2,7 partes de hidrosulfito en 2000 partes de agua y en el baño tintóreo así obtenido se tiñen 100 partes de algodón durante una hora a 50-60°. Luego se exprime el algodón, se le oxida al aire, se le aclara, se le acidifica, se le vuelve a aclarar y se le enjabona en ebullición.
- 20.
- 25.



Ejemplo 2

- En una suspensión de 20 partes de cloruro de aluminio anhidro en 50 partes de 1,2,4-triclorobenceno seco se instilan 7,3 partes de piridina seca y a continuación se calienta la mezcla a 105°. Sin calentar más, se introducen en la solución fundida, homogénea y de color castaño, 5,5 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona, mientras se mantiene la temperatura entre 105 y 110°. Luego se calienta a 120-125° y se agita durante 2 horas a esta temperatura. Después de verter la mezcla reaccional en 500 partes de agua y 150 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 %, se elimina la mezcla de piridina y triclorobenceno por destilación con vapor de agua. Luego se filtra por succión, se lava con 200 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 2 % y a continuación con agua, hasta neutralidad, y se seca el residuo. Se obtiene, con excelente rendimiento, un colorante que, aún renunciando a un tratamiento oxidante ulterior, corresponde al del Ejemplo 1.
20. Se logra el mismo resultado cuando la reacción se efectúa en o-diclorobenceno seco, a 120-125° durante una hora; en clorobenceno seco, a 95-100° durante una hora; y en 1,1,2,2-tetracloroetano seco, a 120-125° durante 30 minutos.



Ejemplo 3

- Se hacen reaccionar 20 partes de cloruro de aluminio anhidro con 100 partes de o-diclorobenceno seco y 7,3 partes de piridina seca, como en el Ejemplo 2, para formar una fusión fundida, y se trata ésta, a 105-110°, con 16,5 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona. Después de calentar hasta 120-125°, se agita a esta temperatura durante 6 a 8 horas y a continuación se acaba de manera análoga a la del Ejemplo 2. Se obtiene el mismo colorante, con excelente rendimiento.
- 5.
- 10.

- Comparando con el procedimiento industrial alemán del FIAT Final Report n° 1313, pág. 133, la operación según el párrafo anterior aporta, además de la ventaja de una temperatura de trabajo más baja, una reducción del 50 % aproximadamente en el cloruro de aluminio necesario para la reacción de 1 parte de pentaantrimidá.
- 15.

Ejemplo 4

- En una solución fundida de 20 partes de cloruro de aluminio anhidro y 7,3 partes de piridina seca en 50 partes de benceno seco, se introducen, a 70-75°, 5,5 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona, y luego se agita a 80° durante 2 horas. Después de la elaboración final de manera análoga a la del Ejemplo 2,
- 20.



se obtiene, con excelente rendimiento, un colorante que corresponde al obtenible según el Ejemplo 1.

5. Se logra el mismo resultado cuando la reacción se realiza en tolueno seco, a 90-95° y por una hora; en una mezcla técnica, seca, de isómeros de xileno, a 90-95° y durante 1 hora; y en la mezcla reaccional bifásica que se forma con el empleo de ligroína seca, a 90-95° y durante 1 hora.

Ejemplo 5

10. Se hacen reaccionar 20 partes de cloruro de aluminio anhidro en 50 partes de *o*-diclorobenceno seco, según las indicaciones del Ejemplo 2, con 7 partes de una mezcla seca de isómeros de 3,4-picolina, para formar una solución fundida. Después del calentamiento hasta 120°, se introducen 5,5 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona y se agita durante una hora todavía a 120-125°. Después de la elaboración final de manera análoga a la del Ejemplo 2, se obtiene, con excelente rendimiento, un colorante que corresponde al del Ejemplo 1.

20. Ejemplo 6

En una amasadora caldeable con vapor se agitan con precaución 53,5 partes del cloruro de aluminio con 19,4 partes de piridina, para formar una fusión. Después de



- calentar hasta 100°, se introducen 22 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona y se amasa la mezcla a 100° durante 5 horas, con lo cual se origina de la masa, al principio pastosa, un granulado pulverulento, que se elabora de manera análoga a como se ha indicado en el Ejemplo 1 con empleo de una cantidad alícuota doble de bicromato potásico. Se obtiene así un colorante semejante al descrito en el Ejemplo 1, que por la prescripción tintórea del Ejemplo 1 tiñe el algodón con matices caqui que tiran un poco al castaño.
- 5.
- 10.

#### Ejemplo 7

- En una fusión de 17,8 partes de piridina y 30 partes de cloruro de aluminio anhidro se introducen a 120°, 5,5 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona y a continuación se agita a 130-135° durante 2 horas. Luego se prosigue de manera análoga a la del Ejemplo 1, lo que da, con excelente rendimiento, un colorante que tiñe de un matiz algo más castaño.
- 15.

#### Ejemplo 8

- En una fusión de 33 partes de cloruro de aluminio anhidro, 7,5 partes de cloruro sódico seco y 0,5 partes de piridina seca se introducen, a 120-125°, 11 partes de
- 20.



- 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona, lo que hace que la temperatura suba transitoriamente hasta unos 145°. Se agita luego una hora a 130° y a continuación se vierte en 500 partes de agua, se acidifica fuertemente con ácido clorhídrico y se agita durante una hora a 80-90°. Se separa por succión el precipitado, se le lava hasta neutralidad y, todavía húmedo, se le somete a una purificación oxidativa como en el Ejemplo 1. Se obtiene, con buen rendimiento, un colorante que siguiendo la prescripción tintórea del Ejemplo 1, tiñe el algodón con matices caqui un poco más castaños.
- 5.
- 10.

#### Ejemplo 9

- Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2, se hacen reaccionar 10 partes de cloruro de aluminio anhidro en 50 partes de o-diclorobenceno seco con 12 volúmenes de piridina seca, para formar una solución fundida. Después del calentamiento hasta 160-165°, se introducen 6,5 partes de 1,5-di-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona y se agita a 160-165° durante 2 1/2 horas. Después de la elaboración final como en el Ejemplo 2, se suspende el colorante bruto, todavía húmedo, en una solución de 5,6 partes de bicromato sódico en 3000 partes de agua y 30 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y se agita a 90-95° por 4 horas. Luego se filtra por succión, se lava con
- 15.
- 20.



agua y se agita el residuo en 200 partes de agua, 8 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % y 40 volúmenes de lejía de Javel al 10 % aproximadamente, a 90° y durante 24 horas.

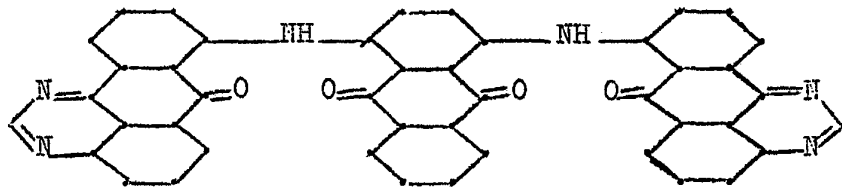
5. Se separa por succión el colorante así purificado, se le lava hasta neutralidad y se le seca. Se obtiene, con buen rendimiento, un producto que en tina alcalina de hidrosulfito tiñe el algodón y la celulosa regenerada con matices amarillos rojizos.

10.

Ejemplo 10

En una solución fundida de 6,2 partes de aluminio anhidro y 2,3 volúmenes de piridina en 50 partes de o-diclorobenceno seco, se introducen, a 150-155°, 5 partes de la triantrimida de la fórmula (representada según la patente alemana 1 191 924)

15.



20.

y se agita a dicha temperatura durante 2 1/2 horas. Se elabora la mezcla reaccional de manera análoga a la indicada en el Ejemplo 2, omitiendo el tratamiento ulterior oxi-



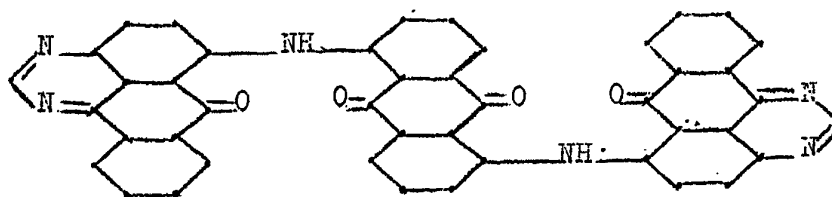
dante, y se obtiene, con rendimiento cuantitativo, un colorante castaño-burdeos, que corresponde al de la patente alemana 1 191 924.

5. Comparada con el procedimiento de preparación indicado en dicha patente, la operación según las indicaciones anteriores significa un ahorro de más del 85 % de la cantidad de cloruro de aluminio necesaria para la reacción de 1 parte de antrimida.

10. Se llega también al mismo colorante cuando se hacen reaccionar a 150-155°, durante 2 horas, 5 partes de la antrimida en una solución fundida preparada según el Ejemplo 9.

Ejemplo 11

15. Se hacen reaccionar a 150-155°, durante 2 horas, 5 partes de la triantrimida isómera de la fórmula



20. (preparada de manera análoga a la del Ejemplo 10) en una solución fundida como la del Ejemplo 9.



El producto bruto que se obtiene después de la elaboración final como en el ejemplo 2 se suspende, todavía húmedo, en 100 partes de agua y se alcaliniza ligeramente la suspensión por adición de carbonato sódico. Se añaden  
5. luego 40 partes de una lejía de Javel al 10 % aproximadamente, se calienta hasta 90° y se agita a esta temperatura hasta que ya no se produce reacción con el papel yodopotasico almidonado. Se separa por succión el producto purificado, se le lava hasta neutralidad y se le seca.

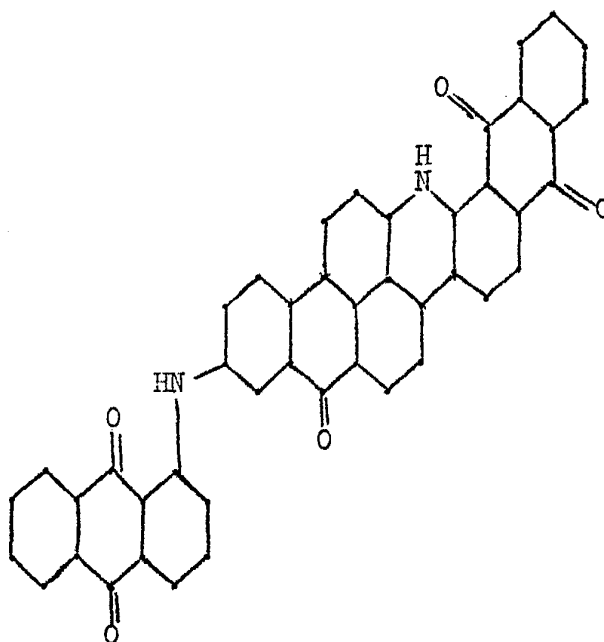
10. Se obtiene un colorante que, en tina roja, tiñe el algodón y la celulosa regenerada con matices anaranjados de excelente solidez a la luz.

Ejemplo 12

15. Se agitan a 120-125°, durante tres horas, 3,4 partes del colorante gris-oliváceo de la fórmula



5.



10.

en una solución fundida de 20 partes de cloruro de aluminio anhidro y 7,4 volúmenes de piridina seca en 50 partes de o-diclorobenceno seco y se procede a la elaboración final como en el Ejemplo 2 pero omitiendo el tratamiento ulterior.

15.

Se obtiene un colorante que presenta un contenido de cloro de 1,5 % aproximadamente y que en tina verdeolivácea tiñe el algodón con tonos caqui.

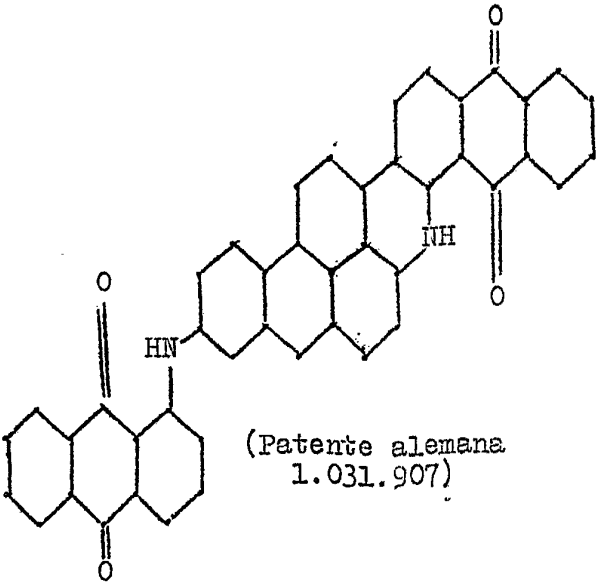
Si se condensa de la manera anterior durante 27 horas, se obtiene un colorante análogo con un contenido de cloro de 8,5 % aproximadamente y que en tina verdeolivácea tiñe el algodón con matices oliváceos de excelencia.



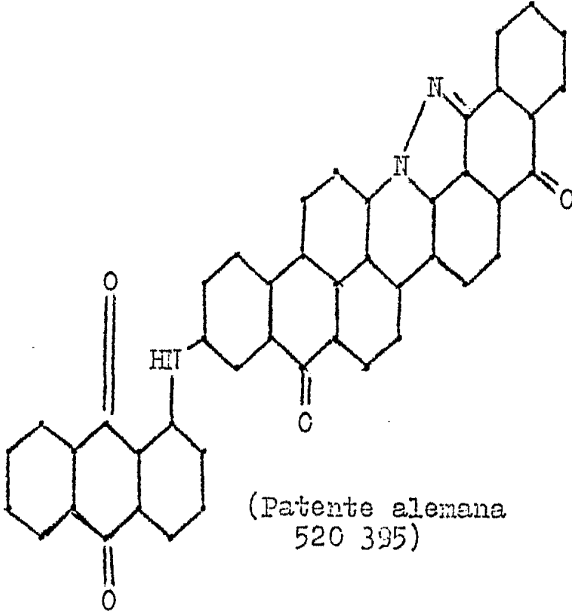
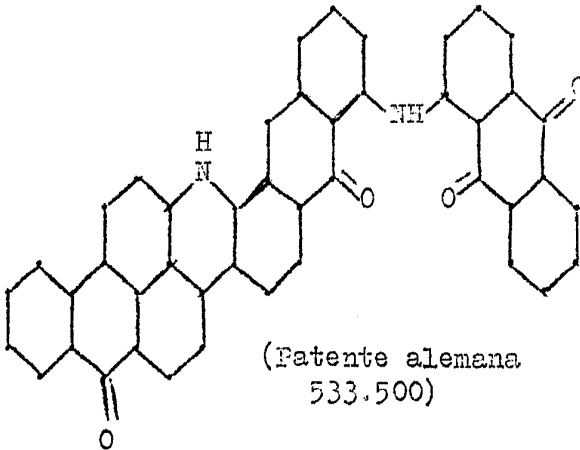
tes propiedades de solidez.

Los colorantes obtenidos corresponden ampliamente a los de la patente alemana 1 250 030, que siguiendo las indicaciones anteriores resultan asequibles de manera más sencilla y con ahorro de cloruro de aluminio. Se obtuvieron otros colorantes procediendo del mismo modo con empleo de cantidades equimolares de los colorantes de benzantromimida que se reseñan en la tabla que sigue.

10.

Nº	Colorante de partida	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Matiz del producto final
	 <p>(Patente alemana 1.031.907)</p>	120-125º	4 horas	oliva-ceo



Nº	Colorante de partida	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Matiz del producto final
5. 2	 <p>(Patente alemana 520 395)</p>	180º	6 horas	gris verduzco
10. 3	 <p>(Patente alemana 533.500)</p>	150-155º	3 horas	caqui



Ejemplo 13

5. En una solución fundida como la del Ejemplo 9 se introducen, a 150-155°, 4,5 partes de 4',4"-dibenzoilamino-1,1'; 5,1"-triantrimidada y se agita durante tres horas a dicha temperatura. Luego se elabora la mezcla reaccional según las indicaciones del Ejemplo 2, omitiendo el tratamiento ulterior.

10. Se obtiene, con excelente rendimiento, un colorante de tina que tinte de pardorrojizo, el cual corresponde al colorante de la patente alemana 745.546 y presenta sobre el algodón la misma pureza de matiz.

Comparada con el procedimiento de preparación de dicha patente, la operación según las indicaciones anteriores aporta un respetable ahorro de cloruro de aluminio.

15. Ejemplo 14

De la manera que se ha indicado en el Ejemplo 13, se hacen reaccionar a 150-155°, durante 30 minutos, 4,5 partes de la 5',5"-dibenzoilamino-1,1'; 5,1"-triantrimidada isómera de la del Ejemplo 13 y se elabora el producto.

20. Se obtiene un colorante que, en tina alcalina de hidrosulfito, tinte el algodón y la celulosa regenerada con matices pardoanaranjados.



Ejemplo 15

5. En una solución fundida de 11 partes del cloruro de aluminio anhidro y 2 partes de piridina seca en 50 partes de o-diclorobenceno seco se introducen, a 120-125°, 5,5 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona y se agita durante 1 1/2 horas.

Luego se procede a la elaboración final como en el Ejemplo 2, omitiendo el tratamiento oxidante ulterior. Se obtiene el mismo colorante, con excelente rendimiento.

10. Ejemplo 16

15. En una solución fundida de 21,3 partes de cloruro de aluminio y 7,9 partes de piridina seca en 70 partes de o-diclorobenceno seco, se introduce, a 120-125°, una mezcla íntima de 11 partes de 1,4,5,8-tetra-(alfa-antraquinonilamino)-antraquinona y 1,8 partes de carbonato sódico anhidro y se agita a 120-125° durante 8 horas.

La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 15 y conduce al mismo colorante, con excelente rendimiento.

Ejemplo 17

20. En una solución fundida como la del Ejemplo 9 se introducen, a 110°, 6,5 partes de 1,1';4',1"-triantrimida y a continuación se agita a 120-125° durante 2 horas. Lue-



- go se elabora la mezcla reaccional de manera análoga a la indicada en el Ejemplo 2, omitiendo el tratamiento oxidante ulterior. Se obtiene, con rendimiento cuantitativo, un colorante que en tina alcalina de hidrosulfito tife el algodón y la celulosa regenerada con matices pardorrojizos puros, de excelentes propiedades de solidez.
- 5.

De la misma manera pueden carbazolizarse cantidades equimolares de las triantrimidas reseñadas en la tabla que sigue.

10.	Nº	Antramida	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Matiz del colorante obtenido
	1	5'-benzoilamino-1,1'; 4', 1"-triantrimida	120-25º o 150-55º	7 horas	pardogrisáceo
	2	4,4"-dibenzoilamino-1,1'; 4', 1"-triantrimida	150-55º	3 horas	corinto
	3	8,8"-dibenzoilamino-1,1'; 4', 1"-triantrimida	150-55º	4 horas	pardorrojizo

Ejemplo 18

15. En una solución fundida como la del Ejemplo 9 se introducen, a 150º, 4,4 partes de 1,1'; 4', 1"; 4", 1"-tetraantrimida y se agita durante una hora a 150-155º. Después de la elaboración de manera análoga a la indicada en



el Ejemplo 2, pero omitiendo el tratamiento oxidante ulterior, se obtiene con rendimiento cuantitativo un colorante que, en tina alcalina de hidrosulfito, tiñe el algodón y la celulosa regenerada con matices grises tirando a oliváceos, de excelentes propiedades de solidez.

5. El producto corresponde al que se obtiene según la patente alemana 960.029 partiendo de 1,1'; 4',1"; 4",1"-tetraantrimido-3',2"-carbazol. Su preparación por el procedimiento de este invento, partiendo directamente de la tetraantrimida, significa por lo tanto una simplificación esencial de la vía sintética. También se obtiene el mismo colorante, como era de esperar, en la carbazolización del 1,1'; 4',1"; 4",1"-tetraantrimido-3',2"-carbazol. Si la carbazolización según el párrafo primero se deja discurrir a 150-155° durante 5 horas, se llega a un producto un poco más oliváceo, que corresponde al colorante obtenible según la patente alemana 1 105 083, Ejemplo 1. Comparado con el procedimiento de preparación que allí se indica, el procedimiento de este invento permite ahorrar el 45 % del cloruro de aluminio necesario para la carbazolización de 1 parte de tetraantrimida.
- 10.
- 15.
- 20.

Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1, pudieron ciclizarse además, para formar los respectivos colorantes, las poliantrimidas que se reseñan en la tabla que sigue:



Nº	Partes en peso	Poliantrimida	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción en horas	Matiz del colorante obtenido
1	4,4	1,1';4',1";4",1";4"', 1"-pentaantrimida pre- parada según la paten- te alemana 975 600	150-55º	2,5	gris
2	4,5	poliantrimida prepara- da según la patente ale mana 1 093 931, Ejem- plo 6	150-55º	4	gris



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patentes suizas núms. 17794/67 del 19 de Diciembre de 1.967 y 15237/68 del 11 de Octubre de 1.968.

5. 1. Procedimiento para la preparación de antrimidocarbazoles, por carbazolización de antrimidas, caracterizado por emplearse, como agente de carbazolización, un sistema complejo de cloruro de aluminio y bases de piridina en el que la proporción molar de cloruro de aluminio: cloruro de aluminio + base piridínica se halla entre 0,3 y 1.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un sistema complejo de cloruro de aluminio/bases de piridina en el que la proporción molar de cloruro de aluminio : cloruro de aluminio + base piridínica se halla entre 0,33 y 1.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por emplearse, en calidad de antrimidas; antraquinonas que presentan, a lo menos en posición 1 y 5, un grupo alfa-antraquinonilamínico respectivo.
- 20.



4. Procedimiento según la reivindicación 3, carac-  
terizado por emplearse, en calidad de antrimida, la 1,5-di-  
(alfa-antraquinonil-amino)-antraquinona.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, carac-  
5. terizado por emplearse, en calidad de antrimida, la 1,4,5,8-  
tetra-(alfa-antraquinonil-amino)-antraquinona.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado por emplearse, en calidad de materias de partida,  
poliantrimidas lineales.
10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, carac-  
terizado por partirse de tri- o tetra-antrimidas lineales.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7,  
caracterizado por emplearse, en calidad de base piridínica,  
la piridina.
15. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8  
caracterizado por actuarse a temperaturas entre 80 y 170°.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9  
caracterizado por actuarse en presencia de un diluyente.
20. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, ca-  
racterizado por emplearse, en calidad de diluyente, un di-  
solvente orgánico inerte.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, ca-  
racterizado por emplearse, en calidad de diluyente, un clo-  
ruro alcalino.



13. Procedimiento para la preparación de antrímido-carbazoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Diciembre de 1.968

p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: ROGUE SANZ HERRERO

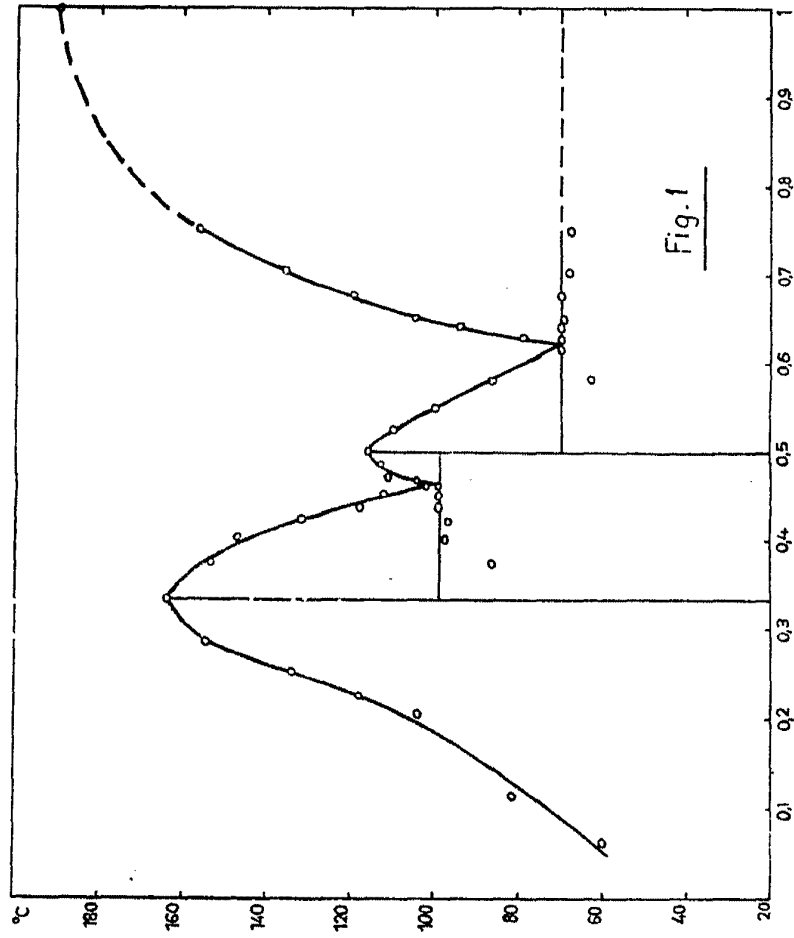
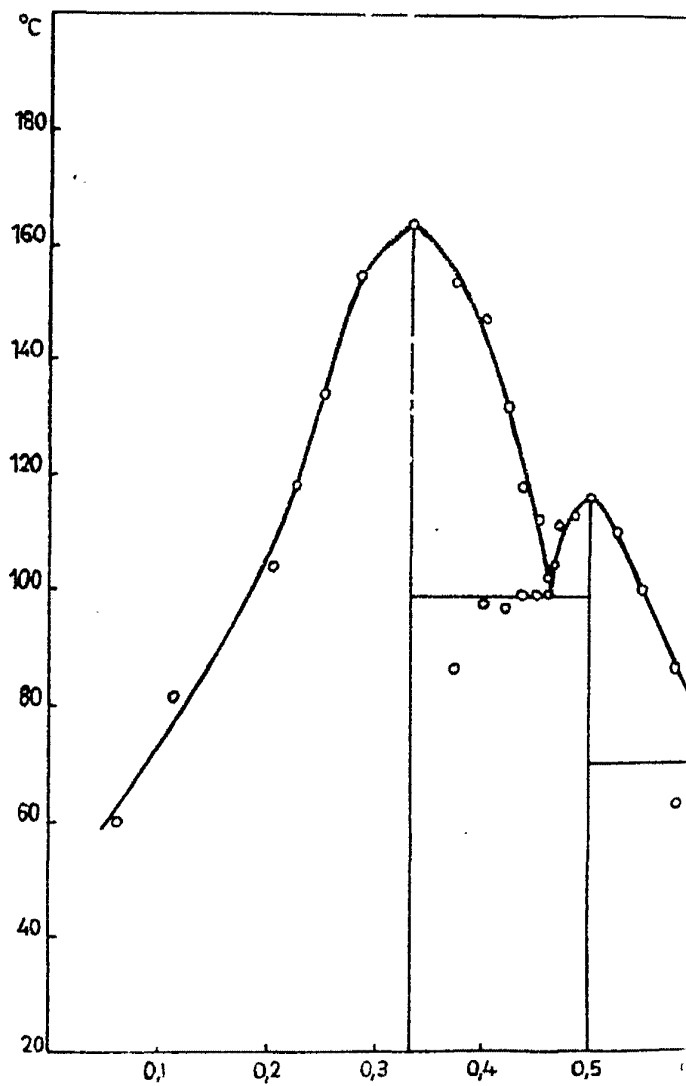


Fig. 1

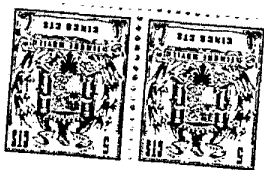
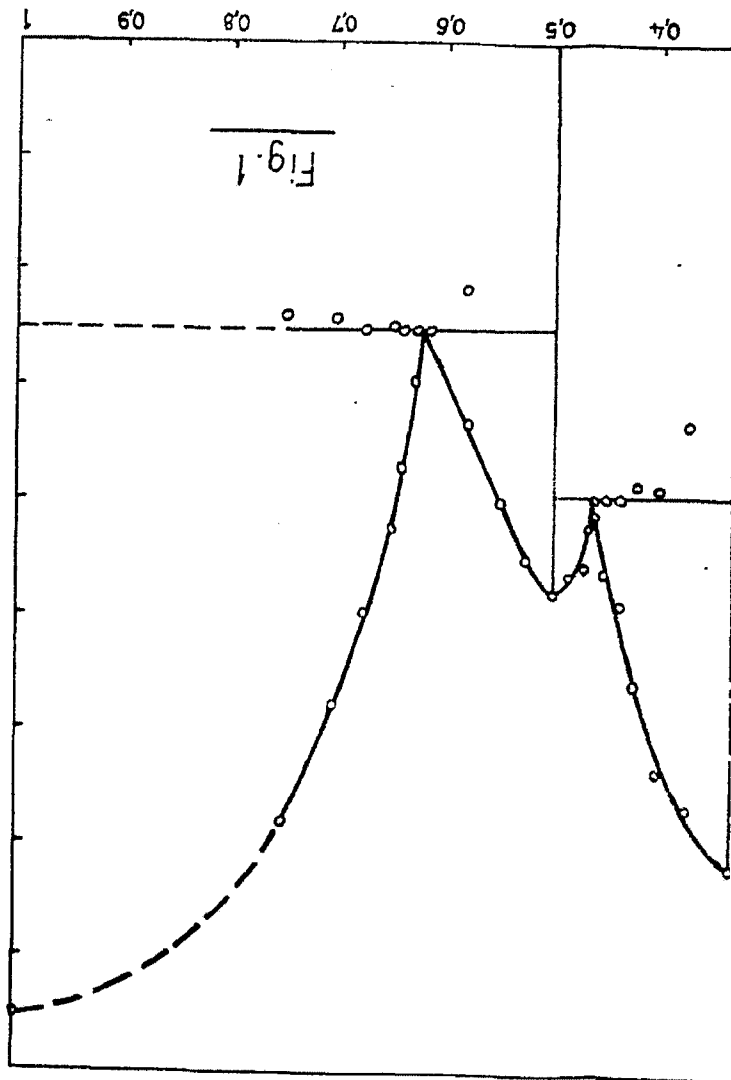
*Maatid. 13.1.1906*  
*S. J. J. J.*  
*D. D.*

*Handwritten signature or initials*



Handwritten text at the top of the page, possibly a date or reference number.

Handwritten text, possibly a name or title, written in a cursive style.



Handwritten text at the bottom of the page, possibly a name or address.