

386528



PATENTE DE INVENCION

Case 2868/IV

1050/XD/SR

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C.09

SUBCLASE B

Memoria Descriptiva

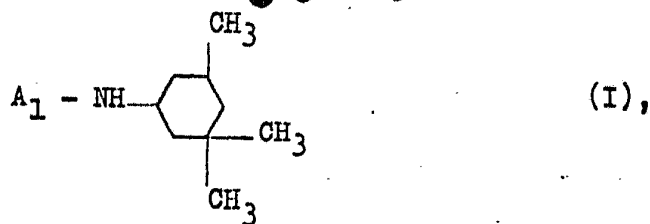
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
ANTRAQUINONICOS.-

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.-

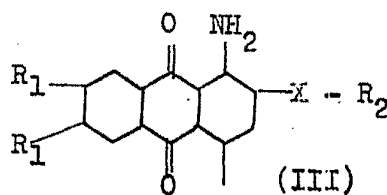
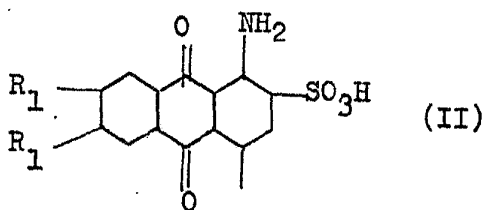
La invención se refiere a un procedimiento para preparar antraquinónicos. Estos compuestos antraquinónicos corresponden a la fórmula:

386528

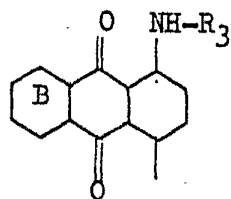


en la que A_1 significa uno de los restos

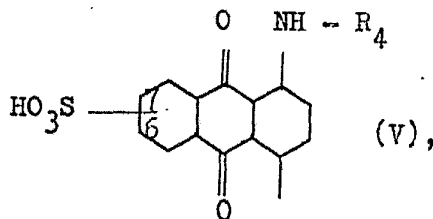
10.



15.



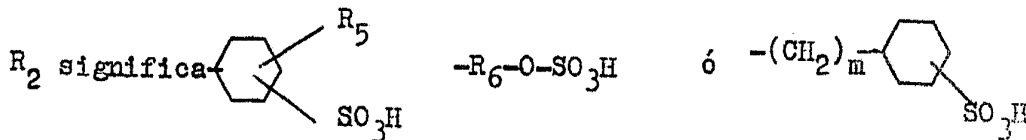
ó



20.

uno de los R_1 significa un átomo de hidrógeno, fluor, cloro o bromo o un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ y el otro R_1 significa un átomo de hidrógeno o ambos R_1 significan átomos de cloro.

25.



30.

R_3 significa

386528



R_{11} significa hidrógeno o alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, R_{12} significa $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ ó $-CH-$,
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$

X significa $-O-$ ó $-S-$,

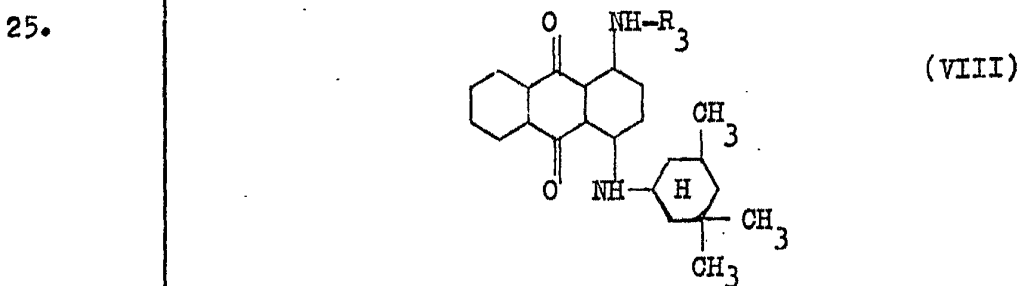
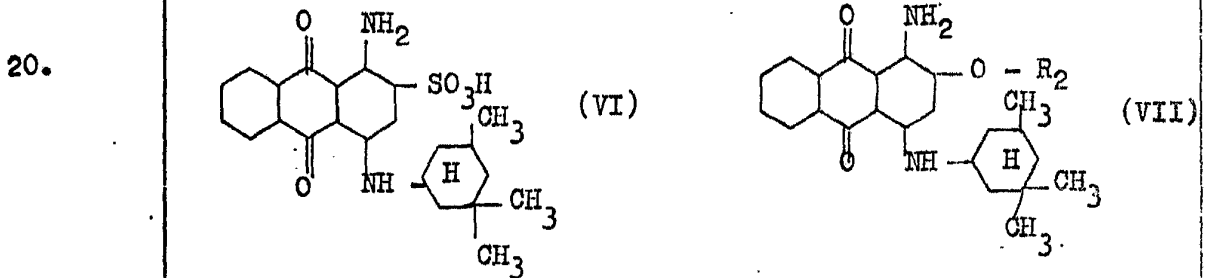
5. alquilo $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH-$, $-CH_2-CH-$ ó $-CH-CH_2-$,
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$

m es 1 ó 2, n es 1 hasta 3, p es 1 hasta 9, r es 1 hasta 6, el grupo SO_3H en la fórmula (V) se encuentra en la posición

10. 6 ó 7, el núcleo B puede llevar un átomo de cloro o un grupo SO_3H en la posición 6 ó 7 o dos grupos hidroxil o amino, o cada vez un grupo hidroxil y un grupo amino en las posiciones 5 y 8, el núcleo C puede llevar 1 hasta 3 grupos de alquilo o alcoxi de bajo peso molecular y, cuando n significa 2 ó 3, cada sustituyente R_8 puede tener su propio significado.

15. **ficado.**

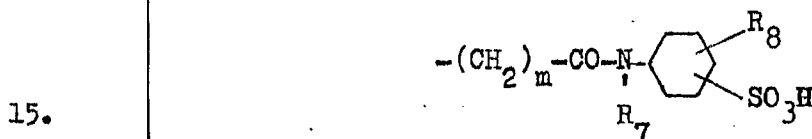
Los compuestos preferentes corresponden a las fórmulas



30.

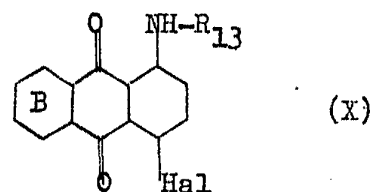
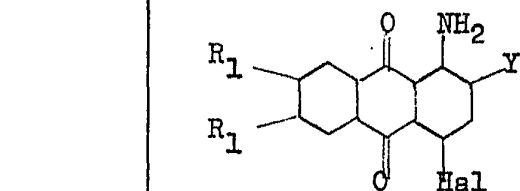


5. De los compuestos de fórmulas (VII) y (VIII) son aquellos especialmente valiosos en los cuales R_2 significa el resto de un fenol sulfonado, que lleva en la posición para un grupo alquilo, o un resto 2-hidroxietil ó 2- ó 3-hidroxi-propilo ó 2,3-dihidroxi-propilo sulfatado y R_3 significa un resto bencénico sulfonado que lleva, en caso dado, 1 hasta 3 grupos de alquilo inferior, un resto alcoxi o acilamino inferior un resto bencilo o fenilalquilo sulfonado, estando el resto alquilo enlazado al grupo amino por un átomo de carbono secundario, o un resto
- 10.



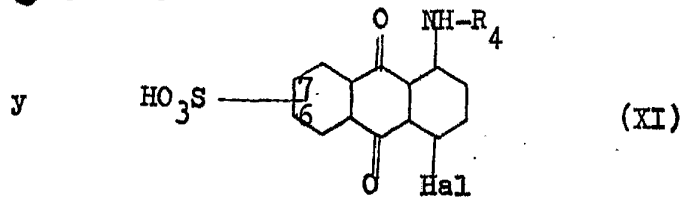
20. en la que m es 1 ó 2, R_7 significa hidrógeno, metilo o etilo y R_8 significa hidrógeno, metilo, etilo, cloro, metoxi, etoxi o acetilamino.

25. El procedimiento para la obtención de los colorantes consiste en hacer reaccionar 1 Mol de una 3,5,5-trimetil-ciclohexilamina con 1 Mol de un compuesto antraquinónico elegido entre:





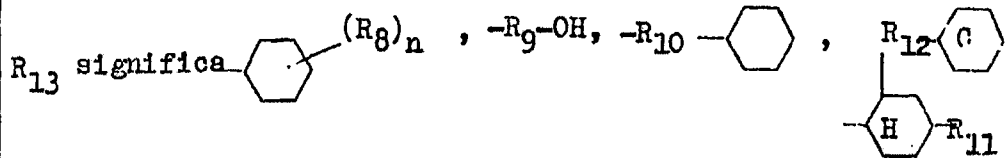
386528



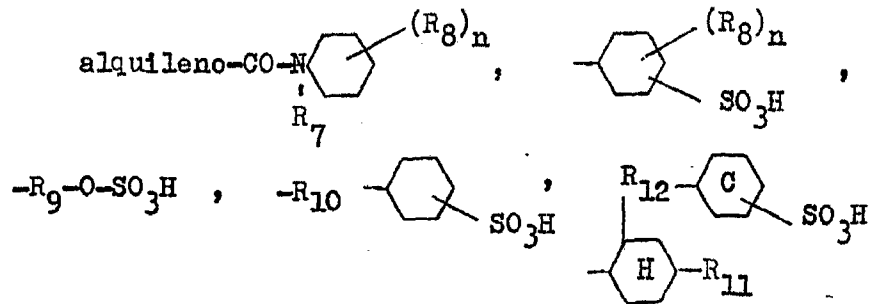
5.

en la que Hal significa cloro, bromo o fluor, Y es Bromo ó -SO₃H y

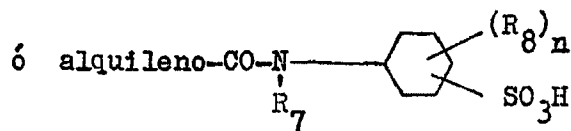
10.



15.



20.



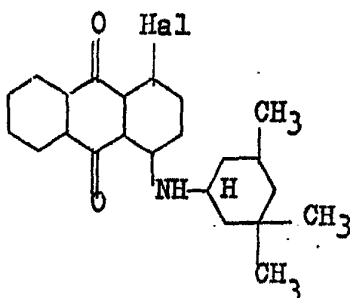
25.

y, cuando Y significa bromo, se trata con un sulfito neutro, acuoso, y, cuando R₁₃ no lleva ningún grupo -SO₃H, se trata con SO₃ ó un medio cededor de SO₃.

Una primera variación del procedimiento consiste en hacer reaccionar 1 Mol de un compuesto antraquinónico de fórmula

30.

386528



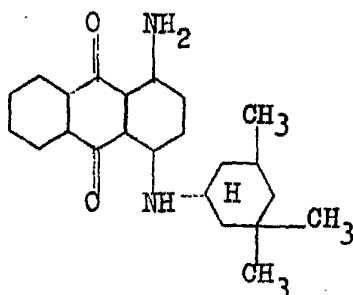
(XII)

5.

con 1 Mol de una amina de fórmula $R_{13}-NH_2$ y, cuando el resto R_{13} no lleva ningún grupo $-SO_3H$, se trata con SO_3 ó un medio cededor de SO_3 .

10.

La segunda variación del procedimiento consiste en hacer reaccionar 1 Mol de un compuesto antraquinónico de fórmula

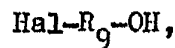
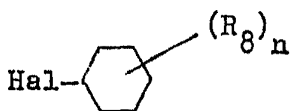


(XIII)

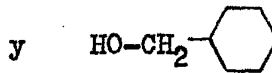
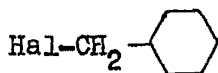
15.

20.

con un compuesto de elegido entre:



25.



30.

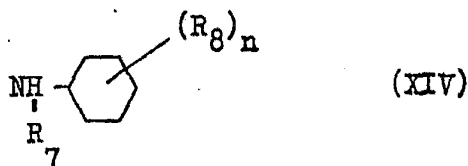
y se trata con SO_3 o medios cededores de SO_3 , o se hace reaccionar con un 1 Mol de un ácido alquilencarboxílico, que muestra en la posición α un doble enlace, con 3 ó 4 átomos

POOR QUALITY



de carbono, o con un ácido haloacético o sus derivados funcionales, después se aminiza, en presencia de un haluro de ácido inorgánico, con una amina de fórmula

5.

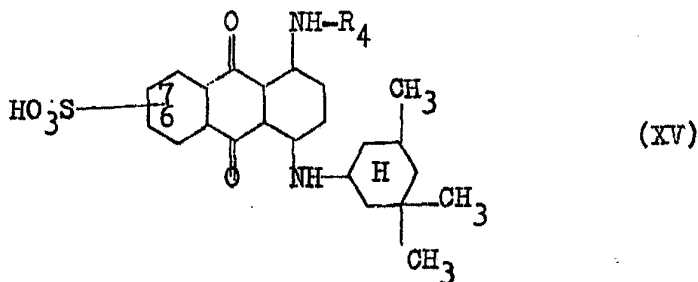


y, se trata con SO_3 o un medio cededor de SO_3 .

10.

Un procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos de fórmula

15.

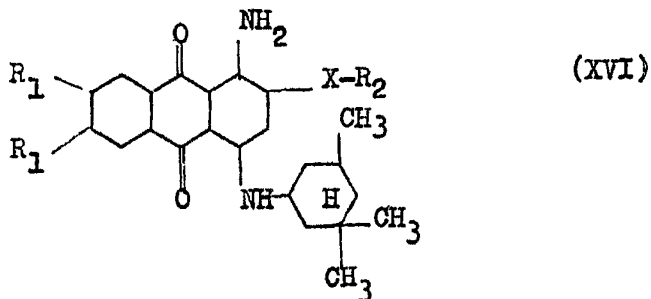


20.

consiste en hacer reaccionar 1 Mol de ácido 1,4-dihidroxi-antraquinon-6- ó -7-sulfónico con 1 Mol de 3,5,5-trimetilciclohexilamina y 1 Mol de una amina de fórmula $\text{R}_4\text{-NH}_2$.

Un procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, de fórmula

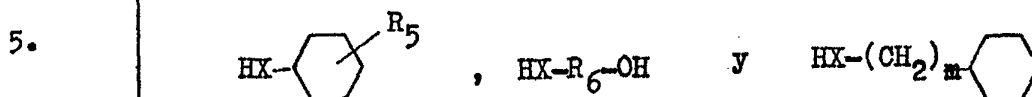
25.



30.



consiste en hacer reaccionar 1 Mol de un compuesto antraquinónico de fórmula (IX) con 1 Mol de 3,5,5-trimetilciclohexilamina y el producto de reacción obtenido con 1 Mol de un compuesto elegido entre:



y se trata con SO_3 o medios cededores de SO_3 .

10. Compuestos adecuados de fórmula (IX) son, por ejemplo, la 1-amino-2,4-dibromo-antraquinona, el ácido 1-amino-4-bromo, 1-amino-4,6- ó -4,7-dibromo-, 1-amino-4-bromo-6-cloro- ó -7-cloro-, 1-amino-4-bromo-6- ó -7-fluor-, 1-amino-4-bromo-6,7-dicloroantraquinon-2-sulfónico, el ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2,6- ó -2,7-disulfónico.

15. Como compuestos de fórmula (X) entran por ejemplo, los siguientes en consideración: la 1-fenilamino-4-bromo- ó -4-cloroantraquinona, 4,6(7)-dicloro-, -4-bromo-6- ó -7-cloroantraquinona, -4-cloro-5,8-diamino-, -5,8-dihidroxi-,
20. -5-amino-8-hidroxi- ó -5-hidroxi-8-amino-antraquinona y el ácido-4-bromoantraquinon-6- ó -7-sulfónico y sus derivados que llevan en el núcleo fenílico restos de alquilo o alcoxi con 1 hasta 5 átomos de carbono (metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, n-amilo, terc.amilo, terc.butilo, isobutilo, metoxi, etoxi, n-butoxi, dimetilo, trimetilo, metiletilo, metil-metoxi, dimetoxi, dietoxi, dietilo), átomos de
25. halógeno (cloro, bromo, fluor) o restos de acilamino inferior (acetilamino, propionilamino, n-butirilamino, metoxicarbonilamino, etoxicarbonilamino) así como los compuestos sulfonados sustituidos o no sustituidos en el núcleo fenílico;
- 30.



- la 1-(2'-hidroxi-etilamino)-, 1-(2'-hidroxipropilamino)-, 1-(3'-hidroxipropil-2'-amino)-, 1-(2'-3'-dihidroxipropilamino)-, 1-(4'-hidroxibutil-3'-amino)-, 1-(4'-hidroxibutil-2'-amino)-4-cloro- ó 4-bromo-antraquinona, 4-6(7)-dicloro-, -4-bromo-6- ó -7-cloro-antraquinona, -4-cloro-5,8-diamino-, -5,8-dihidroxi-, -5-amino-8-hidroxi-, -5-hidroxi-8-amino-antraquinona, -4-cloro- ó -4-bromo-6- ó -7-sulfoantraquinona así como los compuestos sulfatados en el grupo hidroxialquilo; la 1-bencilamino-, 1-(4'-fenil-4'-metil-pentil-2'-amino)-, 1-(4'-fenilbutil-2'-amino)- ó 1-(6'-fenil-2'-metil-hexil-4'-amino)-4-cloro- ó -4-bromo-antraquinon-, 4,6- ó -4,7-dicloro- ó -4-bromo-6- ó -7-cloro-antraquinona, -4-cloro-5,8-diamino-, 5,8-dihidroxi-, -5-amino-8-hidroxi, 5-hidroxi-8-amino-antraquinona, -4-cloro- ó -4-bromo-6- ó -7-sulfoantraquinona; la 1-(2'-bencilciclohexilamino)-, 1-(2'- -fenil-etil-ciclohexilamino)- 1- $\overline{2}$ '-(2''- ó -4''-metilbencil- ó -etilbencil- ó -n-propilbencil)-ciclohexilamino $\overline{7}$ -, 1- $\overline{2}$ '-(2''-4''- ó -(2'',6''-dimetilbencil- ó -dietilbencil)-ciclohexilamino $\overline{7}$ -, 1- $\overline{2}$ '-(2'',4'',6''-trimetilbencil)-ciclohexilamino $\overline{7}$ -, 1- $\overline{2}$ '-(2''- ó -4''-metoxibencil- ó -etoxibencil- ó -n-propoxibencil)-ciclohexilamino $\overline{7}$ -, 1- $\overline{2}$ '-(2'',4''-dimetoxibencil- ó -dietoxibencil- ó -dietoxibencil)-ciclohexilamino $\overline{7}$ -, 1-(2'-bencil-4'-metil-, -4'-etil-, -4'-terc. butil-, -4'-terc. amil- ó -4'-isooctilciclohexilamino)-4-cloro- ó -4-bromo-antraquinona, -4,6- ó -4,7-dicloro- ó -4-bromo-6- ó -7-cloro-antraquinona, -4-cloro-5,8-diamino-, -5,8-dihidroxi-5-amino-8-hidroxi-, -5-hidroxi-8-amino-antraquinon- ó -4-cloro- ó -4-bromo-6- ó -7-sulfoantraquinona; la 1-(2'-fenilaminocarbonil-etilamino)-, 1-(2'-fenilaminocarbonil-propilamino)-, 1-(1-fenilaminocarbonil-propil-2'-amino)-, 1-fenilaminocarbonilmetilamino-, 1-(2'-N-metil-N-fenilaminocarbonil-etilamino)-,

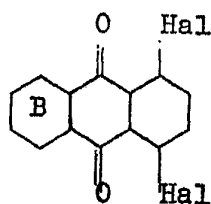
386528



5. 1-(2'-N-etil-N-fenilaminocarbonil-etilamino)-, 1-N-metil-N-fenilamino-carbonilmetilamino-, 1-N-etil-N-fenilamino-carbonilmetilamino- 4-cloro- ó -4-bromo-, -4,6- ó bién -4,7-dicloro-, -4-bromo-6 7-cloro-antraquinona, -4-cloro-5,8-diamino-, -5,8-dihidroxi-, -5-amino-8-hidroxi-, -5-hidroxi-8-amino-antraquinona ó -4-cloro- ó -4-bromo-6- ó -7-sulfoantraquinona; así como sus derivados que en el núcleo fenílico llevan restos de alquilo o alcoxi con 1 hasta 5 átomos de carbono (metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, n-amilo- terc-amilo, terc.butilo, isobutilo, metoxi, etoxi, n-butoxi, dimetilo, trimetilo, metil-etilo, metil-metoxi, dimetoxi, dietoxi, dietilo), átomos de halógeno (cloro, bromo, fluor) ó restos de acilamino inferior (acetilamino, propionilamino, n-butirilamino, metoxicarbonilamino, etoxicarbonilamino),
10. así como los compuestos sulfonados en el núcleo fenílico,
15. sustituido o sin sustituir.

Los compuestos de fórmula (X) se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de 1 Mol de un compuesto de fórmula

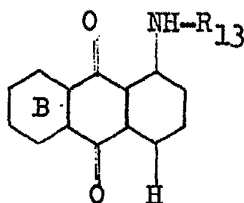
20.



(XVII)

25.

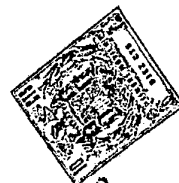
con 1 Mol de una amina $R_{13}-NH_2$ o por halogenización de un compuesto de fórmula



(XVIII)

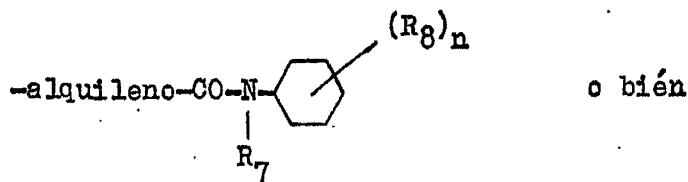
30.

386528

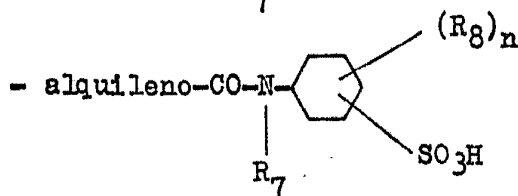


Los compuestos de fórmula (X), en los que R_{13} significa un resto

5.



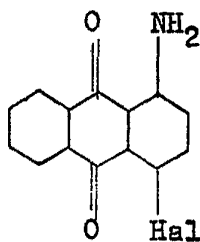
10.



15.

se pueden obtener también por reacción de 1 Mol de un compuesto de fórmula (XVIII) con 1 Mol de un ácido aminocarboxílico H_2N -alquilen-COOH, amidización del grupo carboxílico en presencia de un haluro de ácido orgánico con una amina de fórmula (XIV) o amidización con una amina de fórmula (XIV) y ulterior sulfonación, o por reacción con 1 Mol de un compuesto de fórmula

20.



(XIX)

25.

con 1 Mol de un ácido alquencilcarboxílico, que muestra en la posición \sphericalangle un enlace doble, con 3 ó 4 átomos de carbono, o de un ácido haloacético o sus derivados funcionales, amidización en presencia de un cloruro del ácido orgánico con una amina de fórmula (XIV) o amidización con una amina de

30.

386528



fórmula (XIV) y sulfonación.

- Compuestos adecuados de fórmula (XI) son, por ejemplo: el ácido 1-isopropil-, 1-sec.butil-, 1-sec.amil-, 1-sec. hexil-, 1-ciclohexilamino- ó 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-4-cloro- ó 4-bromoantraquinon-6- ó -7-sulfónico. Se pueden obtener por reacción de 1 Mol de ácido 1,4-dihalógenoantraquinon-6- ó -7-sulfónico on 1 Mol de una amina R_4-NH_2 ó por halogenización, preferentemente bromización, de un ácido 1- R_4-NH -antraquinon-6- ó -7-sulfónico.
- 5.
10. La reacción de la 3,5,5-trimetilciclohexilamina con los compuestos de fórmulas (IX), (X), ó (XI) se puede realizar a temperaturas de 40 hasta 220°C. Los compuestos antraquinónicos acuosolubles se hacen reaccionar ventajosamente en medio acuoso o acuoso-orgánico, por ejemplo, a temperaturas de 45° hasta 100°C, preferentemente a 45° hasta 85° para los compuestos de fórmula (IX) donde Y significa SO_3H ; los compuestos de fórmula (XI) insolubles en agua se hacen reaccionar en un medio orgánico, por ejemplo, a temperaturas de 80° hasta 200°C, preferentemente a temperaturas de 100° hasta 150°C, especialmente a 110-130°C, para los compuestos de fórmula (IX) donde Y significa un átomo de bromo. Como medios acuoso-orgánicos se emplean mezclas de agua y uno o varios disolventes, como mínimo parcialmente acuosolubles, indiferentes con relación a los participantes en la reacción,
- 15.
- 20.
25. por ejemplo, alcoholes inferiores (metanol, etanol, isopropanol, butanol, etilenglicol), éteres (dioxano, 1,2-dimetoxi- ó 1,2-dietoxietano), éter-alcoholes etéricos (2-metoxi- ó 2-etoxi-etanol, 2-(2'-metoxietoxi)- ó 2-(2'-etoxi-etoxi)-etanol), cetonas (metil-etilcetona), amidas (dimetilformamida, dimetilacetamida), sulfóxidos y sulfonas (dimetilsulfóxi-
- 30.



do, sulfolantetrametilensulfona). La cantidad de estos disolventes asciende ventajosamente hasta un 25%, preferentemente a un 5 hasta un 15% de la mezcla.

5. Se trabaja convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido que tienen un pH de 11 como mínimo (pH de la solución acuosa saturada de la 3,5,5-trimetilciclohexilamina), preferentemente de hidróxidos de metal alcalino (hidróxido sódico o potásico) y de un catalizador de cobre (polvo de cobre, óxido de cobre I, cloruro de cobre I, óxido de cobre II).
10. Para lograr una reacción rápida es ventajoso emplear un exceso de la 3,5,5-trimetilciclohexilamina, por ejemplo, 1,3 hasta 3 Moles, preferentemente 1,5 hasta 2 Moles por Mol de compuesto halogenoantraquinónico.

15. Para la reacción en agente orgánico se emplea la misma 3,5,5-trimetilciclohexilamina como disolvente y, en caso dado, como agentes aceptores de ácido o un disolvente de alto punto de ebullición, indiferente con relación a la 3,5,5-trimetilciclohexilamina, por ejemplo, a temperaturas de 130° hasta 220°, por ejemplo, el mono- y diclorobenceno,
20. la dimetilformamida, la dimetil-acetamida, el dimetilsulfóxido, el glicoléter y especialmente el nitrobenzono; como agente aceptor de ácido entran, por ejemplo, en consideración, un exceso de la amina, una amina terciaria poco volátil que sea más fuertemente básica que la 3,5,5-trimetilciclohexilamina, una sal metálica básica, por ejemplo, el carbonato sódico o potásico o un hidróxido de metal alcalino.
25. Si es necesario se emplean los catalizadores de cobre arriba mencionados. Los productos de reacción se pueden precipitar en la forma usual, por ejemplo, por evaporación, preferentemente
30. bajo presión reducida, destilación de vapor de agua o




dilución con un agente adecuado (por ejemplo, con agua en el caso de los disolventes solubles en agua, con un alcohol inferior, tal como metanol, etanol, isopropanol o con un hidrocarburo tal como éter de petróleo), se filtran, en caso dado se lavan y se secan.

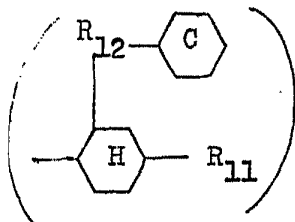
5.

Después de la condensación de la 3,5,5-trimetilciclohexilamina con un compuesto de fórmula (IX) donde Y significa un átomo de bromo, se hace reaccionar el producto de reacción con un sulfito neutro acuoso soluble, en un medio acuoso-orgánico, por ejemplo, acuoso-alcohólico o acuoso-fenólico (el fenol mismo, un cresol o mezcla de cresol) representando una solución de sulfito concentrado la parte acuosa, a temperaturas de 100° hasta 150°, preferentemente a 120 - 130°C bajo presión.

10.

15.

Cuando los compuestos de fórmula (X), donde R₁₃ significa un resto aralquilo (-R₁₀-) o un resto ciclohexilo



20.

se acila antes de la condensación con 3,5,5-trimetilciclohexilamina, entonces se acelera fuertemente la reacción, de manera que se rebaja la temperatura, por ejemplo a 60° hasta 130°, preferentemente a 80° hasta 100°C. Cuando se trabaja en un

25.

exceso de amina y/o se acorta la duración o se puede reducir mucho la formación de productos secundarios. Como agente de acilación entran en consideración, por ejemplo, los cloruros del ácido alcano inferior-sulfónico (los cloruros de ácidos metano- o etanosulfónicos), los cloruros de ácidos arensulfónicos (los cloruros de ácidos benceno- o 4-metilben-

30.

cenosulfónico, además, los cloro carbonatos de alquilo (el



386528

5. clorocarbonato de metilo o de etilo) y especialmente los cloruros o anhídridos de ácidos carboxílicos inferiores (el cloruro o anhídrido del ácido propiónico y preferentemente el cloruro o anhídrido del ácido acético). Para la formación del compuesto acetílico se puede calentar, por ejemplo, el compuesto antraquinónico en 5 hasta 10 veces su cantidad de anhídrido acético, en presencia de un 2 hasta un 5 % de cloruro de cinc (referido a la cantidad del compuesto antraquinónico), a temperaturas de 60° hasta unos 135-140°C, preferentemente a 80 hasta 100°C, hasta que haya desaparecido el compuesto de partida, después de lo cual se enfría la mezcla, se vierte en agua, se saponifica cuidadosamente el anhídrido acético en exceso y se filtra el producto precipitado, se lava con agua, se seca y en caso dado se recristaliza en ácido acético al 100% o en un alcohol.
- 10.
- 15.

Después de la condensación con la 3,5,5-trimetilciclohexilamina, se vuelve a disociar el grupo acilo, por ejemplo, mediante calentamiento en ácido sulfúrico al 55 hasta 80%, preferentemente al 60 hasta 65%, a temperaturas de 50 hasta 80°C, preferentemente a 60 - 70°C.

20. La reacción de los compuestos antraquinónicos de fórmula (XII) con una amina $R_{13}-NH_2$ se puede efectuar bajo las condiciones de reacción arriba mencionadas. La acilación del grupo trimetilciclohexilamónico produce, también aquí, una rápida reacción cuando se trabaja con un gran exceso de una amina no sulfonada.
- 25.

30. Cuando la reacción se efectúa en un disolvente orgánico se puede emplear, según la fuerza de la amina empleada, un acetato, carbonato o hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, en el caso de una amina aromática, o un carbonato o

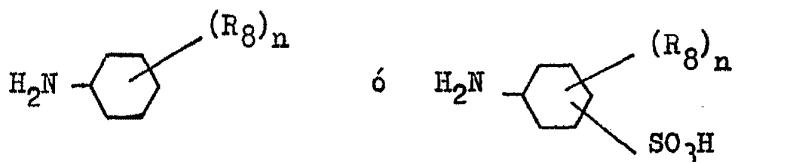


386528

hidróxido de metal alcalino en el caso de otra amina.

Cuando el compuesto antraquinónico (XII) en la posición 6 ó 7 lleva un grupo $-SO_3H$ se trabaja convenientemente en un medio acuoso o acuoso-orgánico en presencia de un

5. aceptor de ácido, por ejemplo, un acetato, bicarbonato, carbonato de metal alcalino, o también un hidróxido de metal alcalino al emplear una amina aromática, o un hidróxido de metal alcalino al emplear una amina aromático-alifática. Aminas $R_{13}-NH_2$ adecuadas son, por ejemplo, el aminobenceno,
10. 1-amino-2-, -3- ó -4-metil-, -etil- o -isopropilbenceno, 1-amino-2,4-, -2,5- ó -2,6- dimetil- o -dietil-benceno, 1-amino-2,4,6- ó -2,4,5-trimetilbenceno, 1-amino-2-metil-4,6-dietilbenceno, 1-amino-4-n-butyl-, -4-isobutil-, -4-terc. butil-, -4-terc. amil-, -4-n-amil-, -4-isooctil-, -4-terc. octil-
15. benceno, 1-amino-2-, -3- ó -4-cloro- o -bromobenceno, 1-amino-2,4-diclorobenceno, 1-amino-2-, -3- ó -4-metoxi- ó -etoxibenceno, 1-amino-2,5-dimetoxi- o -dietoxibenceno, 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno, 1-amino-4-acetilamino-, -propionilamino-, butirilamino-, -metoxicarbonil-amino- o -etoxicarbonil-amino-benceno o los ácidos monosulfónicos de estos aminobencenos, según las fórmulas
- 20.



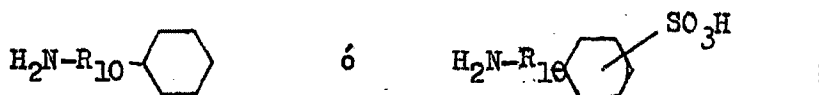
- 2-hidroxi-etilamina, 2-hidroxi-propilamina-1, 3-hidroxi-propilamina-1, 1-hidroxi-propilamina-2, 1-hidroxi-butylamina-3, 1-hidroxi-butylamina-2, 2,3-dihidroxi-propilamina-1 ó sus sulfatos de acuerdo con las fórmulas
- 30.

386528



bencilamina, 2-amino-4-metil-4-fenilpentano, 2-amino-4-fenilbutano, 4-amino-2-metil-6-fenilhexano y ácidos monosulfónicos según las fórmulas

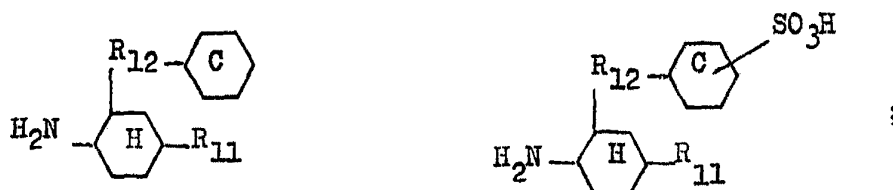
5.



10.

2-bencil- o 2-feniletíl-ciclohexilamina, 2-(2'-metil- ó -etilbencil)-ciclohexilamina, 2-(4'-metil-, -etil- ó n-propilbencil)-ciclohexilamina, 2-(2',4'- ó 2-(2',6'-dimetil- ó -dietilbencil)-ciclohexilamina, 2-(2',4',6'-trimetilbencil)-ciclohexilamina, 2-(2'- ó 2-(4'-metoxi-, -etoxi- ó -n-propoxibencil)-ciclohexilamina, 2-(2'-4'-dimetoxi- ó -dietoxibencil)-ciclohexilamina, 2-bencil-4-metil-ciclohexilamina y sus ácidos sulfónicos según las fórmulas

15.



20.

fenilamida, -N-metil- ó -N-etil-N-fenilamida, -2',3'- ó -4'-metil-, metoxi-, e toxi- ó -clorofenilamida), -(2'-4',2',5'- ó -2',6'-dimetilfenilamida), -(2',4',6'-, ó -(2',4',5'-trimetilfenilamida), -(4'-etil-, -(4'-isopropil-, -(4'-n-butil-, -(4'-isobutil-, -(4'-terc.butil-, -(4'-n-amil-, -(4'-isoamil-, -(4'-terc.amil-, -(4'-isooctil- ó -(4'-terc.octilfenilamida), -(4'-bromofenilamida, -(2',5'-dicloro-, -(2',5'-dimetoxi- ó -(2',5'-dietoxi-fenilamida), -(2'-metoxi-5'-metilfenilamida),

25.

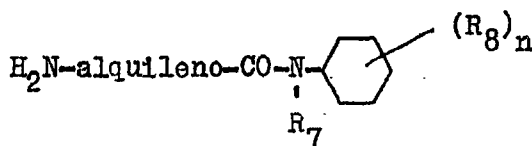
30.

POOR QUALITY



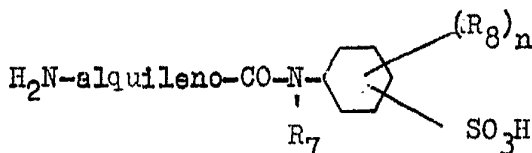
-(4'-acetilamino-, -(4'-propionilamino-, -(4'-etoxicarbonilaminofenilamida) de los ácidos amino-acético, α -amino- y β -amino-propiónico, α -aminometil-propiónico y β -amino-butírico o sus ácidos monosulfónicos, según las fórmulas

5.



6

10.



15.

La reacción del compuesto antraquinónico de fórmula (XIII) con un compuesto $\text{Hal}-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array} (\text{R}_8)_n$
 $\text{Hal}-\text{R}_o-\text{OH}$ ó $\text{Hal}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array}$ se puede realizar en un gran exceso del compuesto halogénico o en un disolvente polar, tal como dimetilformamida, dimetilsulfóxido o preferentemente nitrobenzono a temperaturas de 90° hasta 200°C, preferentemente a 130 - 180°C y en especial a 135-150°C para los haluros arílicos y preferentemente a 80 - 130°C, especialmente 100-110°C para los haluros bencílicos y 80 - 130°C para los haluros hidroxialquílicos, en presencia de un agente aceptor de ácido tal como acetato, bicarbonato, carbonato o hidróxido de metal alcalino y un catalizador de cobre (polvo de cobre, óxido de cobre I ó cloruro de cobre I).

25.

30.

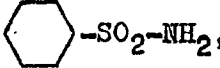

Los compuestos de fórmula (XIII) se pueden obtener por condensación de ácido bromamínico y sus derivados con



386528

3,5,5-trimetilciclohexilamina y desulfonización o mediante reacción de 1 Mol de un compuesto dihalógeno de fórmula (XVIII) en secuencia arbitraria con 1 Mol de 3,5,5-trimetilciclohexilamina y 1 Mol de amoniaco o de una sulfonamida alifática o aromática

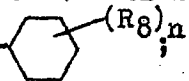
5.

(CH₃-SO₂-NH₂, C₂H₅-SO₂-NH₂, , CH₃--SO₂-NH₂) y en el último de los casos disociación del resto sulfónico.


10.

Compuestos de halógeno adecuados para la reacción con los compuestos aminoantraquinónicos de fórmula (XIII) son, por ejemplo, el bromobenceno, 1,2-, 1,3- ó 1,4-dibromobenceno, 1-bromo-2-, -3- ó -4-metil- ó -etilbenceno, 1-bromo-2-, -3- ó -4-clorobenceno, 1-bromo-2-, -3- ó -4-metoxi- ó -etoxibenceno, 1-bromo-2,4,6-trimetilbenceno, 1-bromo-2-metoxi-5-metil-

15.

benceno, 1-bromo-4-isopropil-, -4-n-butil-, -4-terc.butil-benceno, 1-bromo-4-acetilamino-, -4-propionilamino- ó -4-butirilamino-benceno, correspondiente a la fórmula Hal-, 2-cloro- ó 2-bromoetanol, 2-cloro- ó 2-bromopropanol-1, 1-cloro- ó 1-bromo-2-propanol, 3-cloro- ó 3-bromopropanol, 1-cloro-

20.

ó 1-bromo-2,3-propandiol, correspondiente a la fórmula Hal-R₉-OH; cloruro o bromuro bencílico correspondiente a la fórmula Hal-CH₂-.

25.

La reacción de los compuestos aminoantraquinónicos de fórmula (XIII) con alcohol bencílico se efectúa, ventajosamente, en un gran exceso del alcohol a temperaturas de 80^o hasta 130^oC, preferentemente a 100-110^oC, en presencia de yodo como catalizador, ascendiendo la cantidad de yodo al 3 hasta 15%, preferentemente al 8 -12% del compuesto aminoantraquinónico.

30.

La reacción de los compuestos antraquinónicos de

386528



5. fórmula (XIII) con los ácidos alquilencarboxílicos, que muestran en la posición α un enlace doble, con 3 ó 4 átomos de carbono, y sus ésteres funcionales, por ejemplo, el ácido acrílico, acrilares, acrilamida, acrilnitrilo, ácido metacrílico, y sus ésteres, ácido crotonico, se efectúa convenientemente en solución ácido sulfúrica, ascendiendo la concentración del ácido sulfúrico preferentemente entre 50 ó 96%.

10. La reacción se realiza a temperaturas entre 40° y 100°, preferentemente entre 60° y 80°C. La cantidad del ácido alquilencarboxílico empleada deberá ascender como mínimo a 1 Mol. Para lograr buenos rendimientos es frecuentemente ventajoso emplear un exceso de ácido alquilencarboxílico. También la adición de otro ácido, por ejemplo, ácido fosfórico concentrado, puede acelerar la reacción. Durante la reacción se hidrolizan los derivados funcionales frecuentemente a ácidos libres. Si esto no es el caso, entonces se efectúa la hidrólisis más tarde. Los productos de reacción se pueden aislar en la forma descrita en la patente británica n° 841.927.

15. La reacción de los compuestos aminoantraquinónicos de fórmula (XIII) con un ácido haloacético se puede efectuar, por ejemplo, en ácido bromo- o cloroacético fundido, en caso dado, en presencia de un acetato de metal alcalino y de un compuesto de cobre, a temperaturas de 60° hasta 120°, preferentemente a 80-90°C, o en un disolvente orgánico inerte, tal como fenol, un cresol o mezcla de cresol o nafta en presencia de un acetato de metal alcalino y de un compuesto de cobre a temperaturas de 100° hasta 150°C, preferentemente a 100-120°. Para el aislamiento se retira el disolvente, preferentemente mediante destilación, por ejemplo, con

20.

25.

30.

386528



vapor de agua o bajo presión más reducida, y el producto de reacción se precipita en forma de sal y/o acidificación, se aspira y se sigue limpiando en la forma usual.

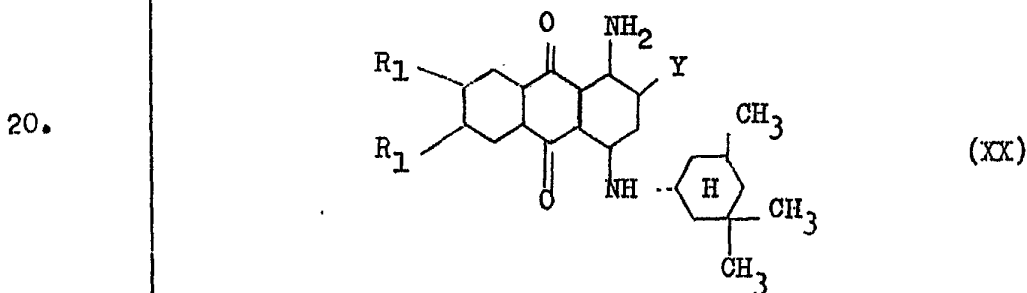
5. Para la amidación de los ácidos carboxílicos secos, así obtenidos, en presencia de un haluro de ácido (cloruro tionílico, penta-cloruro de fósforo o penta-bromuro de fósforo preferentemente tricloruro o tribromuro de fósforo) en un disolvente orgánico inerte (por ejemplo, en un hidrocarburo en caso dado halogenado, tal como cloroformo, tetraclorocarbono, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno o en un éter, tal como dioxano, 1,2-dimetoxi- ó 1,2-dietoxietano, di-isopropil-, di-n-propiléter) o en una amina terciaria (piridina, una mezcla de bases de piridina, quinolina, dimetilamino- o dietilaminobenceno) se hace reaccionar con una amina de fórmula (XIV). En lugar de un disolvente orgánico inerte se puede emplear también la misma amina de fórmula (XIV) como disolvente. Se trabaja a temperaturas entre 0° y 50°C en presencia de uno de los haluros de ácido arriba mencionados y la reacción se termina a temperaturas de 0° hasta 100°C, preferentemente a 40° hasta 80°. El aislamiento de las fenilamidas del ácido carboxílico obtenidas se puede realizar en la forma descrita en los ejemplos de la patente británica nº 1.061.424.
- 10.
- 15.
- 20.

25. La reacción del ácido 1,4-dihidroxi-antraquinon-6-sulfónico, con 1 Mol de 3,5,5-trimetilciclohexilamina y 1 Mol de una amina R_4-NH_2 se puede realizar, por ejemplo, a temperaturas de 50° hasta 150°C, preferentemente a 80-120°C. Mediante adición de compuestos bóricos (ácido bórico), trifluoruro de boro) y/o empleando el ácido 1,4-dihidroxi-antraquinon-6-sulfónico, parcialmente o en su totalidad en forma
- 30.

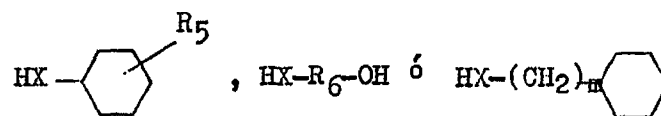


- del compuesto leuco, se puede acelerar considerablemente la introducción, especialmente de un segundo grupo de 3,5,5-trimetilciclohexilamino. Se puede trabajar en un gran exceso de 3,5,5-trimetilciclohexilamina ó, especialmente al
5. condensar con dos aminas distintas, en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo en un alcohol, por ejemplo, etanol, n-propanol, n- ó iso-butanol, n- ó iso-amilalcohol, en un glicol, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, en un éter-alcohol, por ejemplo,
10. 2-metoxi-, 2-etoxi- ó 2-n-butoxietanol, 2-(2'-metoxi-, -etoxi- ó n-butoxi-etoxi)-etanol, en un éter, tal como dioxano, etc., en caso dado bajo adición de hasta un 30% de agua. Después de la condensación, que preferentemente se efectúa bajo exclusión de aire, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno o de gas de villa, se sigue oxidando el compuesto leuco,
15. por ejemplo, mediante introducción de aire.

La reacción del producto de reacción de fórmula



25. (obtenido de 3,5,5-trimetilciclohexilamina y los compuestos de fórmula (IX)), con los compuestos hidroxí o tiólicos



30. se efectúa convenientemente a temperatura más elevada, por

386528



- ejemplo a 50° hasta 200°C, preferentemente a 50° hasta 150°C, especialmente a 60° hasta 120°C, para los compuestos tióliccos, y a 100 hasta 200°C, especialmente a 110° hasta 180°C, para los compuestos hidroxii, en presencia de agentes aceptores de ácido, tales como los carbonatos e hidróxidos de metal alcalino. Se trabaja ventajosamente en un disolvente inerte, por ejemplo, en un alcohol, tal como etanol, butanol, ciclohexanol, o en un éteralcohol, tal como 2-metoxii-, 2-etoxii- ó 2-butoxietanol, 2-(2'-metoxii-, 2-(2'-etoxii- ó 2-(2'-butoxii-etoxii)-etanol, o en un éter, tal como dioxano, o en un hidrocarburo, tal como ciclohexano, tolueno, clorobenceno o, cuando los compuestos de fórmula (IX) llevan grupos ácido sulfónicos, hasta en agua, en el caso de los compuestos tióliccos. Naturalmente se puede emplear como disolvente también un exceso de los compuestos tióliccos. Disolventes adecuados para la reacción con los compuestos hidroxii son, por ejemplo, la piridina, una mezcla de piridina-base, quinolina, nitrobenzeno, 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol o un exceso de los mismos compuestos hidróxii. El agua, eventualmente formada o existente, se retira antes o durante la reacción. Para la reacción de átomo de bromo en la posición 2 puede ser ventajosa la adición de un catalizador de cobre, por ejemplo, cloruro de cobre I, especialmente en el caso de los compuestos tióliccos. Los productos de reacción se separan en forma conocida, por ejemplo, por dilución con un alcohol inferior o, cuando se emplearon compuestos hidróxii o tióliccos solubles en agua, o bién en alcali, también con agua o con soluciones de hidróxido alcalino, se filtran, se lavan y se secan.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El tratamiento con SO₃ (como gas, por ejemplo di-

386528



- luido con aire o como compuesto de adición a piridina o a dioxano) o con ácido clorosulfónico se puede realizar en un disolvente inerte, tal como cloroformo, 1,2-dicloroetano, nitrobenzeno, a temperaturas de 0° hasta 50°, ventajosamente a
5. 15-30°C. Generalmente se trabaja, sin embargo, con ácido sulfúrico concentrado, aproximadamente al 96 hasta 100%, o con oleum con un contenido de hasta aproximadamente un 15% de SO₃ bajo las temperaturas indicadas más arriba. Aquí se sulfonizan los núcleos bencénicos, o bien se sulfatan los grupos hidroxilo alifáticos. Para la sulfatación se puede emplear ácido sulfúrico concentrado a 10-20°C, mientras para la sulfonación, a igual temperatura, es conveniente emplear oleum con, por ejemplo, un contenido del 5 hasta 10% de SO₃. Para la transformación de los grupos hidroxialquilo en grupos sulfalquilo se puede emplear también ventajosamente el ácido aminosulfónico, por ejemplo, a 100-150°C. Los colorantes sulfonados o sulfatados se pueden aislar, por ejemplo, vertiendo en agua o en una solución de sal y en caso dado precipitando por adición de sal. Los colorantes solubles en agua obtenidos
10. contienen como mínimo un grupo -SO₃H y sirven para el teñido, impregnación o estampación de lana, seda, pelos, fibras sintéticas de poliamida y poliuretano y cuero. Los teñidos y estampaciones obtenidos son brillantes y poseen unas propiedades de solidez al mojado muy buenas (al lavado, al batanado, al sudor, al agua, al agua de mar) así como buenas solidesces al frote y al secado en seco. La solidez a la luz sobre las fibras sintéticas de poliamida es muy buena y mejor que sobre la lana.
15. 20. 25.

Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso.

30.



Las temperaturas se indican en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5. Una mezcla de 400 partes de agua, 40,4 partes de sodio 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 20 partes de 1-amino-3,5,5-trimetil-ciclohexano, 15 partes de una solución al 30 % de hidróxido sódico, 50 partes de etanol y 1 parte de polvo de cobre se agita durante 5 horas a 65°. El colorante azul que se ha formado se aísla y seca en la forma usual. Este corresponde a la fórmula (VI). Con su solución
10. acuosa se tiñen las fibras de las poliamidas sintéticas en un brillante azul, tirando a rojo. Los teñidos tienen muy buena solidez al mojado y una excelente solidez a la luz.
- En comparación con el conocido colorante comercial, que en la posición 4 lleva un grupo ciclohexilamino sin sustituir, se destaca el nuevo colorante por una solidez al mojado mucho mayor de sus teñidos sobre las fibras de poliamida sintética.
15. El mismo colorante se puede obtener de la manera siguiente:
20. Una mezcla de 38,1 partes de 1-amino-2,4-dibromoantraquinona, 160 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamino, 25 partes de acetato potásico anhidro y 0,5 partes de cloruro de cobre I se calienta a 110-120° hasta que haya desaparecido toda la sustancia de partida. La masa de reacción se diluye con metanol, el precipitado se aspira en frío, se lava con metanol, después con agua y se seca. 10 partes
25. del producto, en caso dado recristalizado, se calientan en un autoclave con 50 partes de fenol y 20 partes de solución al 50 % de sulfito potásico durante 16 horas a 130°. El fenol se separa por destilación con vapor de agua y el coloran-
- 30.

386528



te se precipita en forma de sal, se aspira, se lava con una solución salina, en caso dado disolviendo en agua caliente, filtración en caliente y precipitación en forma de sal se libera de las impurezas acuoinsolubles en caso dado existentes, y se seca.

5.

Instrucciones para el teñido:

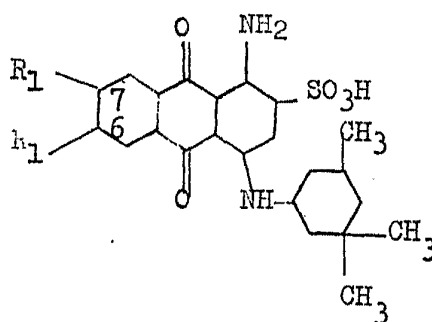
En 6000 partes de agua de 40° se disuelven 2 partes del colorante preparado según el ejemplo 1 y se agregan 4 partes de sulfato amónico. En esta flota de teñido se introducen 100 partes de hilo de poliamida sintético (Nylon 66), se calienta en el plazo de 30 minutos hasta hervir y se mantiene aún durante una hora a temperatura de ebullición. Finalmente se enjuaga el hilo y se seca. Las fibras tienen un brillante azul, tirando a rojo, y un teñido muy sólido.

10.

15.

La tabla siguiente contiene ulteriores colorantes de fórmula

20.



(XII),

25.

que se caracterizan por los sustituyentes R_1 en las posiciones 6 y 7 así como por la tonalidad de color de los teñidos sobre lana o fibras de poliamida sintética.



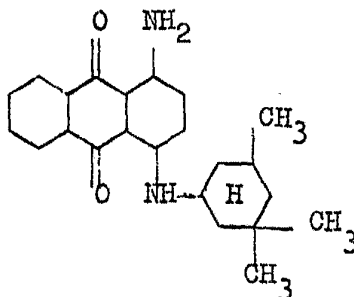
TABLA I

Ejemplo N°	R ₁ en la posición 6	R ₁ en la posición 7	Tonalidad de color de los tejidos	
5.	2	Cl	H	azul, tirando a rojo.
	3	H	Cl	idem
	4	Br	H	idem
	5	F	H	idem
10.	6	-SO ₂ H	H	azul
	7	Cl	Cl	azul, tirando a rojo.

EJEMPLO 8

Se disuelven 46,4 partes de la sal sódica del colorante, preparado según el ejemplo 1, en 600 partes de agua a 60°, se agregan 46,5 partes de una solución al 30 % de hidróxido sódico y en el transcurso de una hora se esparcen en ella 19 partes de ditionita sódica. Después de otra hora ha terminado la desulfonización. El compuesto, que se ha vuelto insoluble en agua, se filtra, se lava neutro con agua caliente y se seca.

Se obtiene un polvo de color violeta oscuro que, después de recristalizar en tolueno, funde a 204 hasta 205°. El compuesto obtenido tiene la fórmula



(XXII)

30.

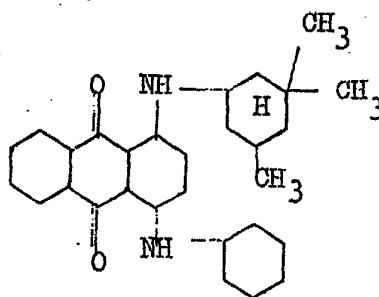
36,2 partes de la 1-amino-4-(3',5',5'-trimetilci-



clohexilamino)-antraquinona así obtenida, 75 partes de bromobenceno, 15 partes de carbono sódico anhidro y 2 partes de cloruro de cobre se calientan durante 4 horas a 134-140°.

Después se enfría la mezcla de reacción a 100° y se diluye con 150 partes de alcohol etílico. El colorante azul, así precipitado, se separa por filtración, se lava con alcohol etílico

5. y agua y se seca. Tiene la siguiente estructura:



(XXIII)

10.

15. y un punto de fusión de 183-184° (en tolueno y alcohol etílico). El colorante insoluble en agua se puede sulfonizar en el núcleo bencénico según los métodos usuales, por ejemplo, mediante tratamiento con 5 veces su cantidad de oleum al 10 % a 5-10°. Se obtiene un colorante azul, insoluble en agua, que tinte la lana y las fibras de poliamida en bellos tonos azules. Los teñidos poseen una excelente solidez al mojado y destaca solidez a la luz.

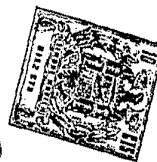
20.

25. Si en lugar de bromobenceno se emplea la cantidad correspondiente de 4-etoxi-1-bromobenceno, se obtiene una base colorante con el punto de fusión 191-192°, cuyo derivados sulfonizado tinte las fibras de poliamida en brillantes tonalidades azules, tirando a verde, de excelente solidez a la luz y muy buenas solideces al mojado (lavado, batanado, al suduro, al agua y al agua de mar), así como buenas solideces al frote y a la limpieza en seco. En comparación con el

30.

correspondiente colorante con un grupo ciclohexilamino se des-

386528



taca el colorante según la presente invención por un mayor brillo y una mejor solidez al lavado y al sudor.

Empleando otros bromobencenos se obtienen los resultados siguientes:

5.

TABLA 2

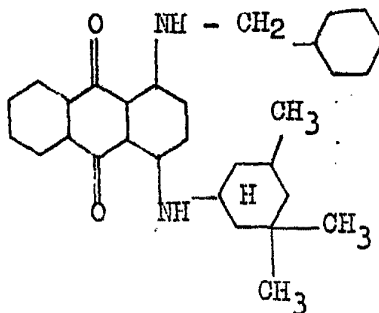
Ejemplo N°.	Bromobenceno empleado	Punto de fusión de la base colorante	Tonalidad de color de la solución acuosa de los derivados sulfonizados.
10. 9	1-bromo-4-metil-benceno	174-5°	azul
10 10	1-bromo-2,4-dimetilbenceno	178-9°	azul tirando a rojo
11	1-bromo-2,4,6-trimetilbenceno	176-7°	idem

EJEMPLO 1

15.

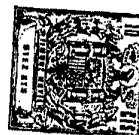
8 partes de yodo se disuelven en 150 partes de alcohol bencílico de 60°. Después se agregan 72,4 partes de 1-amino-4-(3,5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona, mientras se aumenta la temperatura a 100°. La mezcla se agita durante 6 horas a 100°, se enfría entonces a 80° y se diluye con 300 partes de isopropilalcohol. La 1-bencilamino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona cristalizada se separa por filtración, primero se lava con alcohol isopropílico y a continuación con agua y se seca a 100°. Corresponde a la fórmula

25.



(XXIV)

30.



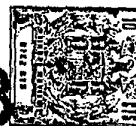
45,2 partes de la base colorante obtenida se disuelven en 135 partes de ácido sulfúrico al 100 % y 80 partes de oleum al 25 % a 5-8°. La sulfonización ha terminado después de 6 horas. La masa se vierte entonces en una mezcla compuesta de 150 partes de agua, 400 partes de solución acuosa al 28% de cloruro sódico y 250 partes de hielo. El colorante se precipita. Este se separa por filtración, se lava con una solución al 10 % de cloruro sódico y se seca a 100°. El colorante así obtenido tiñe las fibras sintéticas de poliamida en tonalidades brillantes azules, sólidas a la luz y al mojado. Los teñidos son más sólidos al mojado que los correspondientes teñidos con el colorante que lleve un grupo ciclohexilamino sin sustituir.

EJEMPLO 13

72,4 partes de 1-amino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona se disuelven en 160 partes de cloruro bencílico a temperatura ambiente. Se agregan 18 partes de bicarbonato sódico y se calienta a 100°. La condensación dura 10 horas. Después de este tiempo se enfría la masa a 60° y la base colorante se precipita con 300 partes de alcohol isopropílico. Al sulfonizar se obtiene el mismo colorante como en el ejemplo 12.

EJEMPLO 14

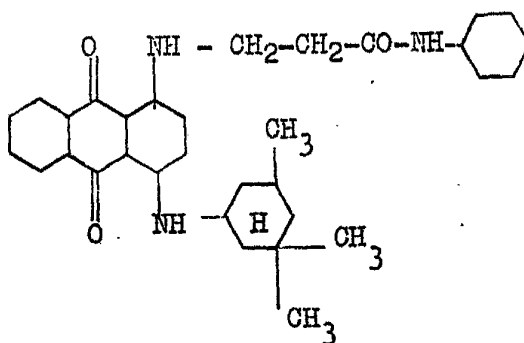
36,2 partes de 1-amino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona se disuelven a 70° en una mezcla, compuesta de 90 partes de ácido sulfúrico al 55 % y 14 partes de ácido acrílico, y se sigue agitando durante 4 horas a esta temperatura. La masa caliente se vierte entonces en 500 partes de agua de 60°. La pulpa cristalina se separa por filtración y se lava con agua caliente hasta que la sa-



lida se prácticamente incolora y casi neutra, y se seca a 100°.

5. 43,4 partes de 1-(42'-carboxi-etilamino)-4-(3",5",5"-trimetilciclohexilamino)-antraquinona se disuelven en 150 partes de anilina a temperatura ambiente. Después se gotean, a 40°, 14 partes de tricloruro de fósforo. La temperatura de la masa de reacción se sube a continuación a 60° y se mantiene durante 4 horas a 60-65°. Se agregan ahora 160 partes de alcohol metílico con lo que se separa en forma cristalina la base colorante. Esta se separa por filtración, se lava primeramente con alcohol metílico, a continuación con agua y se seca a 100°. El producto azul cristalizado corresponde a la fórmula

15.



(XXV)

20.

A 16° se disuelven 50,9 partes de la base colorante obtenida en 100 partes de ácido sulfúrico al 100 % y 60 partes de oleum al 25 %. La sulfonización ha terminado después de 5 horas.

25.

La masa se vierte entonces en una mezcla compuesta de 150 partes de agua, 400 partes de una solución acuosa al 28 % de cloruro sódico y 250 partes de hielo. Se precipita el colorante. Este se separa por filtración, se lava con una solución al 10 % de cloruro sódico y se seca a 100°. Se obtiene un colorante azul brillante que, sobre fibras de poliami-

30.

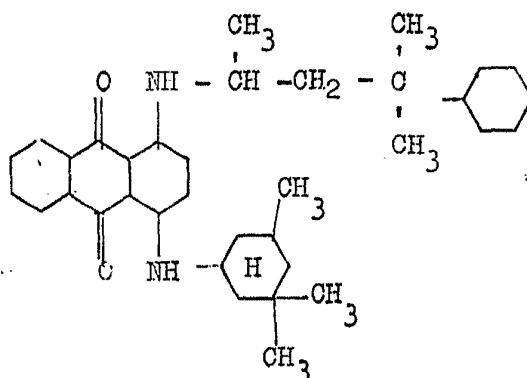


da sintética, da unos teñidos sólidos a la luz y al mojado.

Si el ácido acrílico, aquí empleado, se sustituye por una cantidad equivalente de ácido 2-metilacrílico se trabaja ventajosamente en ácido sulfúrico al 96 % a 95-100° y, en presencia de ácido fosfórico al 100 %, con una cantidad de un 3 - 5%.

EJEMPLO 15

Una mezcla de 23,1 partes de 1-(4'-metil-4'-fenil-pentil-2'-amino)-4-bromoantraquinona, 0,1 partes de polvo de cobre y 42 partes de 3,3,5-trimetilciclohexilamina se calienta durante 48 horas, bajo agitación, a 80-85°. Se deja enfriar la mezcla a 60° y se gotean 120 partes de metanol. El precipitado formado se aspira a 20-25°, se lava con metanol y se seca. Este corresponde a la fórmula:



(XXVI)

10 partes de esta base colorante se disuelven en 40 partes de ácido sulfúrico al 100 % a 25° y se agita hasta que esté presente ningún producto de partida. La masa se vierte entonces sobre hielo y el precipitado formado se separa por filtración. El residuo se lava con una solución al 10 % de cloruro sódico y se seca. Se obtiene un polvo azul que tinte la lana y el nylon en tonalidades azules, tirando a verde, brillantes, de buenas solidez a la luz y

386528



al mojado.

EJEMPLO 16

5. 42,7 partes de ácido 1-(3',3',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-6-sulfónico se disuelven en 220 partes de ácido sulfúrico al 100 % y a 20-25° se mezcla con 16 partes de bromo. Se aumenta entonces la temperatura lentamente a 75° y se mantiene durante unas 16 horas a esta temperatura. Después de enfriar se vierte la mezcla de reacción sobre 650 partes de hielo, se filtra el ácido 1-(3',3',5'-trimetilciclohexilamino)-4-bromoantraquinon-6-sulfónico precipitado, se lava neutro con agua y se seca.

15. 25,3 partes de ácido 1-(3',3',5'-trimetilciclohexilamino)-4-bromoantraquinon-6-sulfónico se suspenden en 300 partes de agua y se mezcla con 15 partes de solución al 30 % de hidróxido sódico, 1 parte de cloruro cúprico I, 20 partes de alcohol isopropílico y 15 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamina. La mezcla se calienta a 65-70° hasta que el producto de partida haya desaparecido. La mezcla de reacción se vierte en una mezcla de 100 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico al 30 %, la suspensión se calienta a 80°, se separa por filtración en caliente y se lava con agua acidificada. El residuo de filtración se recoge en 500 partes de agua, se calienta a 80°, se neutraliza con carbonato sódico, se precipita en forma de sal y se aísla.

25. Sustituyendo las 15 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamina por 10 partes de ciclohexilamina ó 6 partes de isopropilamina se puede realizar la reacción sin el alcohol isopropílico. Los colorantes obtenidos dan sobre fibras de apoliamida sintética unos teñidos brillantes, sólidos a la luz y al mojado.

30.



386528

5. Si para la condensación se emplea una amida aromática, por ejemplo, 9 partes de aminobenceno ó 14 partes de 1-amino-4-acetilaminobenceno, se puede emplear el carbonato sódico (9 partes) como aceptor de ácido y trabajar sin alcohol isopropílico. Los colorantes obtenidos dan sobre fibras sintéticas de poliamida brillantes tonalidades azules, sólidas a la luz y al mojado.

10. Efectuando la misma condensación con 18 partes de sodio 1-aminobenceno-3-sulfónico se obtiene un colorante igualador para la lana.

El ácido 1-(3',3',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-6-sulfónico, empleado como producto de partida, se obtiene como sigue:

15. 108 partes de sodio antraquinon-1,6-disulfónico se mantienen con 50 partes de 3,3,5-trimetilciclohexilamina, 40 partes de sodio nitrobencenosulfónico y 1,5 partes de sulfato de cobre en 360 partes de agua en el autoclave durante 36 horas a 160°. Después de enfriar se precipita en forma de sal la sal sódica del ácido 1-(3',3',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-6-sulfónico, se aspira y se lava ulteriormente con solución de cloruro sódico hasta que el filtrado salga incoloro. El residuo se recoge a continuación en 3600 partes de agua de 70°, se acidifica con ácido clorhídrico (rojo al congo), se separa por filtración, se lava con agua acidificada hasta que el filtrado salga incoloro, y se seca.

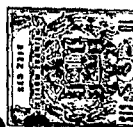
20. Se obtiene el ácido 1-(3',3',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-6-sulfónico como cristales rojos.

25.

EJEMPLO 17

30. 173,5 partes ($\frac{1}{2}$ mol) de 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona se bromizan en la posición 4 en

386528



la forma indicada en el ejemplo 16.

5. 42,7 partes de 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-4-bromoantraquinona se introducen en 250 partes de anhídrido acético. Después de agregar 2 partes de cloruro de cinc anhidro se calienta la mezcla a 90-100° y se mantiene a esta temperatura hasta que haya desaparecido el producto de partida. Después de enfriar se vierte la mezcla de reacción lentamente en 1000 partes de agua bajo fuerte agitación. Enfriando desde el exterior se cuida de que la temperatura no sobrepase los 30°, y se agita hasta que el anhídrido acético se haya saponificado totalmente a ácido acético. Se aspira entonces la suspensión, se lava con agua y se seca.

10. 23,5 partes de la 1-(N-acetil-N-3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-4-bromoantraquinona se agitan durante 20 horas a 110° con 19 partes de 1-fenil-3-amino-butano. La fusión se vierte sobre una mezcla de 200 partes de hielo 170 partes de agua y 30 partes de ácido clorhídrico al 30 % = La resina precipitada se separa y en porciones se introduce en 175 partes de ácido sulfúrico al 65 % y se calienta a 60-70° hasta que no se puede demostrar más compuesto de acilo rojo. 20. La mezcla de hidrólisis se vierte sobre agua, la base colorante azul se recristaliza en caso dado en n-butanol y se sulfoniza con oleum al 5-10 % a 20-30°. El colorante así obtenido tiñe las fibras sintéticas de poliamida en tonalidades azules, sólidas a la luz y al mojado.

25. La 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona, empleada como producto de partida, se puede preparar, por ejemplo, como sigue: Se calienta una mezcla de 242,5 partes (1 mol) de 1-cloroantraquinona y 100 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamina a 100° hasta que ya no se pueda demostrar

30.



ninguna 1-clorocantraquinona más. La amina en exceso se expulsa con vapor de agua y el residuo se agita en 1000 partes de agua y tanto ácido clorhídrico concentrado de manera que la solución esté fuertemente ácida, a 80°, después se aspira, se lava neutro con agua y se seca.

5.

EJEMPLO 18

Una mezcla de 21,4 partes de 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-4-bromocantraquinona, 20 partes de 1-fenil-3-amino-butano, 5 partes de acetato potásico anhidro, 0,1 partes de cloruro de cobre I, 0,1 partes de agua y 3 partes de 2-etoxi-etanol se agita durante 48 horas a 110°. Después de agregar 60 partes de n-butanol se deja enfriar todo, se separa por aspiración la base colorante, se lava con butanol, después con metanol, se cristaliza en n-butanol y se seca.

10.

El producto sulfonizado es idéntico al colorante del ejemplo 17.

15.

Si la 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-4-bromocantraquinona se sustituye por 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-4-clorocantraquinona (obtenida por clorización de 1-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona con cloruro sulfurílico en nitrobenceno) se obtiene el mismo colorante.

20.

EJEMPLO 19

10 partes de ácido 1-ciclohexilamino-4-bromo-antraquinon-6-sulfónico se introducen en una mezcla de 200 partes de agua, 20 partes de alcohol etílico, 20 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamina, 0,5 partes de bronce de cobre y 7 partes de solución al 7% de hidróxido sódico y se calienta a 60-70° hasta que ya no existe ningún producto de partida más. La elaboración se efectúa en la forma indicada en el ejemplo 15. El colorante es isómero al colorante en el tercer párrafo

25.

30.



del ejemplo 16 y posee propiedades muy similares.

Si se emplea ácido 1-fenilamino-4-bromo-antraqui-
non-6-sulfónico en lugar del ácido 1-ciclohexilamino-4-bromo-
antraquinon-6-sulfónico se obtiene un colorante muy parecido.

5.

EJEMPLO 20

23,5 partes de 1-(N-acetil-N-3',5',5'-trimetilci-
clohexilamino)-4-bromoantraquinona, 0,01 partes de óxido de
cobre I, 5 partes de acetato potásico, 17,8 partes de 2-amino-
1-butanol y 50 partes de n-butanol se agitan durante 24 horas
a 115°. Después de agregar 75 partes de metanol a 60° se deja
enfriar a 20-25°. El producto cristalizado se separa por fil-
tración, se lava con metanol y se seca. 20 partes del produc-
to obtenido se disuelven en 100 partes de ácido sulfúrico al
80 % y se agita durante 8 horas a 60°. La solución se vierte
entonces sobre hielo. La base colorante precipitada se separa
por filtración, se lava neutro con agua y se seca a 60°. 10
partes de la base colorante así preparada se sulfatan en 40
partes de ácido sulfúrico al 100 % a temperatura ambiente. La
masa se vierte sobre hielo y el precipitado se separa por
filtración, se lava con solución al 10 % de cloruro sódico
y se seca. Se obtiene un polvo que tinte la lana y el nylon
en tonalidades azules, brillantes, con buenas solidez a
la luz y al mojado.

10.

15.

20.

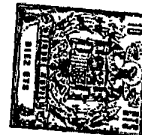
EJEMPLO 21

Se trabaja en la forma indicada en el ejemplo 20,
pero en lugar de 2-amino-1-butanol se emplean 37 partes de
2-bencilciclohexilamina y la base colorante obtenida se sul-
fona con oleum al 5 hasta 10 %. Se obtiene un colorante azul,
cuyos tejidos sobre fibras de poliamida sintética tienen
buenas solidez a la luz y al mojado.

25.

30.

386528



EJEMPLO 22

5. 45 partes de 1-(2'-fenilaminocarbonil-otilamino)-
4-bromoantraquinona se calientan en una mezcla de 150 partes
de 3,5,5-trimetilciclohexilamina, 7 partes de carbonato só-
dico anhidro y 0,5 partes de óxido de cobre I a 130-135° has-
ta que ya no se puede demostrar ningún producto de partida
más. La mezcla de reacción se elabora en la forma usual y
la base colorante se sulfoniza con siete veces su cantidad
de oleum al 3 % a 18-20°. El colorante obtenido es idéntico
10. al colorante del ejemplo 14.

EJEMPLO 23

15. 33,4 partes de 1,4-dihidroxi-5-hidroxi-etilamino-8-
cloroantraquinona se calientan con 20 partes de carbonato
sódico anhidro en 100 partes de nitrobenzono a 150°. Se
agregan 150 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamina en el
transcurso de una hora y se mantiene a 150-155° hasta que
ya no se pueda demostrar ningún producto de partida más. La
mezcla de reacción se mezcla con metanol a 60°, se enfría
a 0°, se aspira, se lava con metanol y después con agua,
20. y se seca.

El producto sulfatado según las indicaciones del
ejemplo 20 tinte la lana y las fibras sintéticas de poliamida
en tonalidades verde-azulado sólidas a la luz y al mojado.

EJEMPLO 24

25. Se obtiene asimismo un colorante verde azulado si
la 1,4-dihidroxi-5-hidroxi-etilamino-8-cloroantraquinona se
sustituye por 1,4-dihidroxi-5-(4'-metilfenilamino)-8-cloro-
antraquinona y la sulfonización se efectúa con oleum al 5 %
a 20-25°.

30. Se puede obtener también el mismo colorante si 30



- partes en peso de 1,4-dihidroxi-5,8-dicloroantraquinona se calientan con 25 partes de 3,5,5-trimetil-cialohexilamina y 240 partes de nitrobenzono a 150° hasta que haya desaparecido todo el producto de partida, la mezcla de reacción se elabora en la forma usual y 12 partes de la 1,4-dihidroxi-5-(3', 5', 5'-trimetilciclohexilamino)-8-cloroantraquinona obtenida se calientan con 6 partes de acetato sódico anhidro y 75 partes de 4-metil-1-aminobenceno a 170-175° hasta que haya terminado la reacción y la base colorante se sulfoniza.
- 5.
10. EJEMPLO 25
- Una mezcla de 10 partes de ácido 1,4-dihidroxiantraquinon-6-sulfónico, 40 partes de 3,5,5-trimetilciclohexilamino, 70 partes de etanol al 95 %, 0,8 partes de polvo de cinc y 1,1 partes de ácido acético al 100 % se calientan en una atmósfera de nitrógeno a 80° hasta que después de unas 4 hasta 6 horas ya no se puede demostrar ningún producto de partida más. Se introduce una corriente de aire a través de la mezcla hasta que la proporción de colorante aún existente en la forma leuco se haya reoxidado. La mezcla de reacción se elabora en la forma usual y se limpia. Se obtiene un colorante azul que tinte la lana y las fibras de poliamida sintéticas en tonalidades puras, azules, muy sólidas a la luz y al mojado.
- 15.
- 20.
25. En lugar del producir el compuesto leuco del ácido 1,4-dihidroxiantraquinon-6-sulfónico en la mezcla de reacción se puede partir también del ácido leuco-1,4-dihidroxiantraquinon-6-sulfónico puro o de una mezcla de ácido 1,4-dihidroxiantraquinon-6-sulfónico y su compuesto leuco.
30. En lugar del etanol al 95 % se puede emplear con igual resultado, por ejemplo, n-propanol o n-butanol o una



mezcla de alcohol-agua, por ejemplo, 80 partes de sec. butanol y 20 partes de agua.

EJEMPLO 26

5. En 200 partes de glicerina se disuelven a 100-110° 5,5 partes de hidróxido potásico y se introduce una solución bien agitada de 23,2 partes de 1-amino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-2-sulfonato de sodio y 12 partes de sodio 3-nitrobenceno-1-sulfónico. Se agita todo durante 8 horas a 120-125°, se vierte en 800 partes de agua, se acidifica con ácido clorhídrico, el producto precipitado se separa por filtración, se lava neutro con agua y se seca.

10. 10 partes de la base colorante se agitan en 40 partes de ácido sulfúrico al 100 % a 15-20° hasta que una prueba se haya vuelto totalmente soluble en agua y el colorante se aísla en la forma usual. Tíñe este la lana y las fibras de poliamida sintética en brillantes tonalidades violeta sólidas a la luz y al mojado.

15. Sustituyendo las 23,2 partes de 1-amino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-2-sulfonato de sodio por 28,3 partes del correspondiente 2,6-disulfonato, se obtiene un colorante violeta para lana.

EJEMPLO 27

20. En 100 partes de fenol se disuelven a 100-110° 7,5 partes de hidróxido sódico. En esta fusión se introducen 18 partes de 1-amino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-2-sulfonato de sodio y se calienta a 170° hasta que una prueba sea insoluble en agua. Se deja enfriar a 100°, se mezcla con 150 partes de metanol y se deja enfriar a 20°. La base colorante se aspira, se lava con metanol, después

25. con agua y se seca.

30.



5. Para la sulfonización se disuelven 10 partes de la base colorante en 45 partes de oleum al 5 hasta 10 % y se agita a 15-25° hasta que todo sea soluble en agua. El colorante elaborado en forma usual tiñe la lana y las fibras de poliamida sintéticas en brillantes tonalidades violetas, sólidas a la luz y al mojado.

10. Se obtiene el mismo colorante si 16 partes de l-amino-2-bromo-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinona se calientan en una mezcla de 16 partes de fenol, 50 partes de nitrobenzeno y 7,5 partes de hidróxido potásico a 150° hasta que el producto de partida haya desaparecido.

EJEMPLO 28

15. Una mezcla de 23,2 partes de l-amino-4-(3',5',5'-trimetilciclohexilamino)-antraquinon-2-sulfonato de sodio, 13,5 partes de solución al 30% de hidróxido sódico, 100 partes de agua y 22 partes de 4-metil-1-mercaptobenceno se calienta durante 24 horas a 95-100° bajo reflujo. Se mezcla ahora con 120 partes de etanol, se deja enfriar, el producto de reacción precipitado se separa por filtración, se lava con etanol, después con agua y se seca.

20. 10 partes de la base colorante así obtenida se disuelven en 50 partes de ácido sulfúrico al 100 % a 15-20°. Después se gotean 15 partes de oleum al 25 % y todo ello se agita hasta que una prueba sea totalmente soluble en agua, se vierte sobre hielo, el precipitado se aspira, se le vuelve a recoger en 200 partes de agua, se neutraliza y se precipita en forma de sal. Después de aspirar, lavar, secar y molturar se obtiene un polvo oscuro que tiñe la lana y las fibras sintéticas de poliamida en tonalidades azul tirando a verde sólidas a la luz y al mojado.

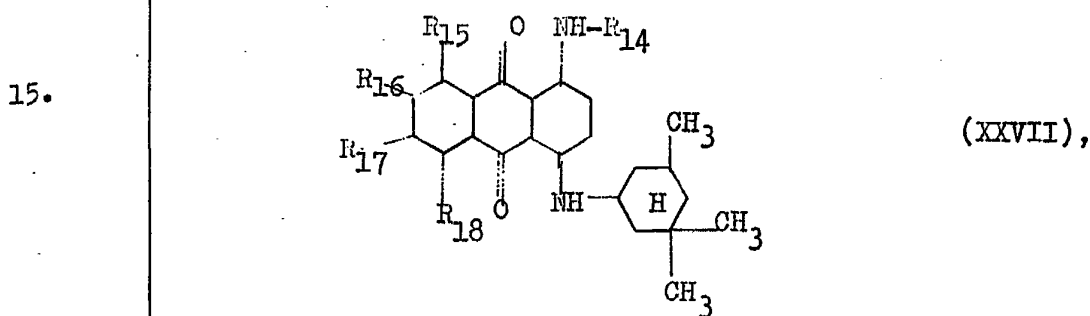
30.



El mismo colorante se puede obtener de la manera siguiente:

5. 11,1 partes de 1-amino-2-bromo-4-(3',5',5'-trimetil-ciclohexilamino)-antraquinona, 50 partes de 2-(2'-metoxi-etoxi)-etanol, 2 partes de carbonato sódico anhidro y 5 partes de 4-metil-1-mercaptobenceno se calientan a 80-85° hasta que no se pueda demostrar ningún producto de partida más. El precipitado separado con 40 partes de etanol se aspira, se lava con etanol y con agua y se seca. La sulfonización se efectúa en la forma arriba descrita.
- 10.

La siguiente tabla 3 contiene ulteriores colorantes de fórmula



20. que tiñen la lana y las fibras sintéticas de poliamida en tonalidades azul verdoso hasta azul tirando a rojo y están caracterizados por los sustituyentes R₁₄ hasta R₁₈.



TABLA 3

Ejemplo Nº	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	
5.	29	Sulfo-3-metilfenilo	H	H	H	H
	30	Sulfo-4-clorofenilo	H	H	H	H
	31	Sulfo-4-metoxifenilo	H	H	H	H
	32	Sulfo-2,5-dimetilfenilo	H	H	H	H
	33	Sulfo-2-metoxifenilo	H	H	H	H
10.	34	Sulfo-2-metoxi-5-metilfenilo	H	H	H	H
	35	Sulfofenilo	OH	H	H	OH
	36	idem	OH	H	H	NH ₂
	37	Sulfo-4-metilfenilo	NH ₂	H	H	OH
15.	38	idem	NH ₂	H	H	NH ₂
	39	Sulfo-4-acetilaminofenilo	H	Cl	H	H
	40	Sulfo-4-propionilaminofenilo	H	H	H	H
	41	Sulfo-4-bromofenilo	H	SO ₃ H	H	H
	42	Sulfo-4-n-butilfenilo	H	SO ₃ H	H	H
20.	43	idem	H	H	H	H
	44	Sulfo-4-isopropilfenilo	H	H	H	H
	45	Sulfo-4-etilfenilo	H	H	H	H
	46	Sulfo-4-terc.amilfenilo	H	H	H	H
	47	Sulfo-4-etoxicarbonilaminofenilo	H	H	H	H
	48	4-Metilfenilo	H	SO ₃ H	H	H
25.	49	4-Metoxifenilo	H	SO ₃ H	H	H
	50	2-Sulfato-etilo	H	H	H	H
	51	2-Sulfato-propilo-1	H	H	H	H
	52	1-Sulfato-propilo-2	H	H	H	H
30.	53	1-Sulfato-butilo-2	H	H	H	H
	54	4-Sulfato-butilo-2	H	H	H	H



TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo N°	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	
5.	55	3-Sulfato-2-hidroxipropilo-1	H	H	H	H
	56	idem	OH	H	H	OH
	57	2-Sulfato-propilo-1	NH ₂	H	H	NH ₂
	58	2-Sulfato-etilo	NH ₂	H	H	OH
	59	idem	H	Cl	H	H
10.	60	idem	H	H	Cl	H
	61	4-(Sulfofenil)-4-metil-pentilo-2	H	H	H	H
	62	idem	OH	H	H	OH
	63	idem	H	SO ₃ H	H	H
15.	64	4-(Sulfofenil)-butilo-2	H	H	H	H
	65	6-(Sulfofenil)-2-metil-hexilo-4	H	H	H	H
	66	idem	H	SO ₃ H	H	H
	67	idem	H	H	SO ₃ H	H
	68	idem	OH	H	H	OH
20.	69	idem	NH ₂	H	H	NH ₂
	70	4-(Sulfofenil)-butilo-2	NH ₂	H	H	OH
	71	idem	H	Cl	H	H
	72	Sulfoencilo	H	Cl	H	H
	73	idem	OH	H	H	OH
25.	74	idem	NH ₂	H	H	NH ₂
	75	2-(Sulfofeniletil)-ciclohexilo	H	H	H	H
	76	2-(Sulfo-4'-metilencil) ciclohexilo	H	H	H	H
30.	77	2-(Sulfo-2',4'-dimetilencil)-ciclohexilo	H	H	H	H

386520



TABLA 3 (Continuación)

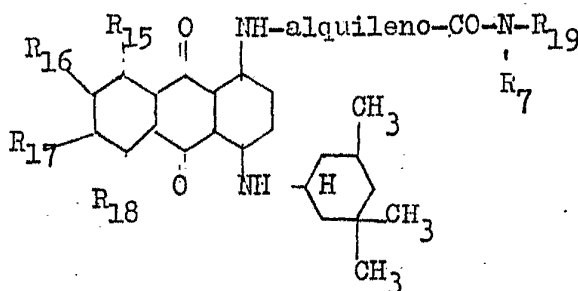
Ejemplo Nº.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	
5.	78	2-(3'-Sulfo-2',4',6'-trimetilbencil)-ciclohexilo	H	H	H	H
	79	2-(Sulfo-4'-metoxibencil)-ciclohexilo	H	H	H	H
	80	2-(Sulfo-4'-etoxibencil)-ciclohexilo	H	H	H	H
10.	81	2-(Sulfo-2',4'-dimetoxibencil)-ciclohexilo	H	H	H	H
	82	2-(Sulfobencil)-4-metil-ciclohexilo	H	H	H	H
	83	idem	H	SO ₃ H	H	H
	84	2-(Sulfobencil)-4-etil-ciclohexilo	H	H	H	H
15.	85	2-(Sulfobencil)-4-terc.-butil-ciclohexilo	H	SO ₃ H	H	H
	86	2-(Sulfobencil)-4-terc.-amil-ciclohexilo	H	SO ₃ H	H	H
	87	2-(Sulfobencil)-4-isoocetil-ciclohexilo	H	SO ₃ H	H	H
20.	88	2-Metilfenilo	H	SO ₃ H	H	H
	89	3-Clorofenilo	H	SO ₃ H	H	H
	90	4-Metoxifenilo	H	H	SO ₃ H	H
	91	4-Acetilaminofenilo	H	SO ₃ H	H	H
	92	3-Acetilaminofenilo	H	SO ₃ H	H	H
25.	93	2,4-Dimetilfenilo	H	SO ₃ H	H	H
	94	2,4,6-Trimetilfenilo	H	SO ₃ H	H	H
	95	2-Metoxi-5-metilfenilo	H	SO ₃ H	H	H

La siguiente tabla 4 contiene ulteriores colorantes de fórmula

POOR
QUALITY



386528



(XXVIII),

5.

que tiñen lana y fibras de poliamida sintética en tonalidades azul tirando a verde hasta azul tirando a rojo y que se caracterizan por los símbolos alquileno, R_7 y R_{15} hasta R_{19} .

10.

TABLA 4

Ejemplo Nº	Alquileno	R_7	R_{19}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}
96	-CH ₂ -	H	Sulfofenilo	H	H	H	H
15. 97	idem	CH ₃	idem	H	H	H	H
98	idem	C ₂ H ₅	idem	H	H	H	H
99	idem	H	idem	H	Cl	H	H
100	idem	H	idem	OH	H	H	OH
101	idem	H	idem	NH ₂	H	H	NH ₂
20. 102	idem	H	idem	NH ₂	H	H	OH
103	idem	H	Sulfo-4-metil- fenilo	H	H	H	H
104	idem	H	Sulfo-4-terc.bu- tilfenilo	H	SO ₃ H	H	H
105	idem	H	Sulfo-4-isopropil- fenilo	H	H	H	H
25. 106	-CH ₂ -	H	Sulfo-4-terc.amil- fenilo	H	SO ₃ H	H	H
107	idem	H	Sulfo-2,4-dimetil- fenilo	H	H	H	H
108	idem	H	3-Sulfo-2,4,6-tri- metilfenilo	H	H	SO ₃ H	H
30. 109	idem	H	Sulfo-4-metoxi- fenilo	H	H	H	H

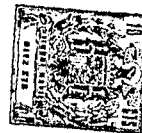


TABLA 4 (Continuación)

Ejemplo Nº	Alquileno	R ₇	R ₁₉	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	
5.	110	-CH ₂ -	H	Sulfo-2-metoxi- -5-metilfenilo	H	H	H	H
	111	idem	H	Sulfo-3-clorofe- nilo	H	H	H	H
	112	idem	H	Sulfo-4-acetila- minofenilo	H	H	H	H
10.	113	idem	H	Sulfo-4-etoxicar- bonilaminofenilo	H	H	H	H
	114	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	Sulfofenilo	H	H	H	H
	115	idem	C ₂ H ₅	idem	H	H	H	H
	116	idem	H	idem	H	Cl	H	H
	117	idem	H	idem	H	H	Cl	H
15.	118	idem	H	idem	H	SO ₃ H	H	H
	119	idem	H	Sulfo-2-metilfe- nilo	H	H	H	H
	120	idem	H	Sulfo-3-metilfe- nilo	H	H	H	H
20.	121	idem	H	Sulfo-4-metilfeni- lo	H	H	H	H
	122	idem	H	Sulfo-4-etilfe- nilo	H	H	H	H
	123	idem	H	Sulfo-2,4-dime- tilfenilo	H	H	H	H
	124	idem	H	Sulfo-2,5-dimetil- fenilo	H	H	H	H
25.	125	idem	H	Sulfo-2,6-dime- tilfenilo	H	H	H	H
	126	idem	H	Sulfo-2,4,6-tri- metilfenilo	H	H	H	H
	127	idem	H	Sulfo-2,4,5-tri- metilfenilo	H	H	H	H
30.	128	idem	C ₂ H ₅	Sulfo-3-metilfe- nilo	H	H	H	H

386520

TABLA 4 (Continuación)

Ejemplo Nº	Alquileno	R ₇	R ₁₉	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
5.	129	-CH ₂ -CH ₂ -	C ₂ H ₅	Sulfo-4-metoxife- nilo	H	H	H H
	130	idem	H	idem	H	H	H H
	131	idem	H	Sulfo-2-metoxife- nilo	H	H	H H
	132	idem	H	Sulfo-4-clorofe- nilo	H	H	H H
10.	133	idem	H	Sulfo-2-clorofe- nilo	H	H	H H
	134	idem	H	Sulfo-4-etoxife- nilo	H	H	H H
	135	idem	H	Sulfo-4-n-butoxi- fenilo	H	SO ₃ H	H H
15.	136	idem	H	Sulfo-4-n-amilfe- nilo	H	H	SO ₃ H H
	137	idem	H	Sulfo-4-n-butil- fenilo	H	SO ₃ H	H H
	138	idem	H	Sulfo-4-terc.bu- tilfenilo	H	SO ₃ H	H H
20.	139	idem	H	Sulfo-4-isopro- pilfenilo	H	SO ₃ H	H H
	140	idem	H	Sulfo-2-metoxi- -5-metilfenilo	H	H	H H
	141	idem	H	Sulfo-2,5-dime- toxifenilo	H	H	H H
	142	idem	H	Sulfo-2,4-dieto- xifenilo	H	H	H H
25.	143	idem	H	Sulfo-4-etil-2- metilfenilo	H	H	H H
	144	idem	H	Sulfo-2-metil- -4,6-dietilfeni- lo	H	H	H H
	145	idem	H	Sulfo-2,4-dimetil- -6-etilfenilo	H	H	H H
30.	146	idem	H	Sulfo-4-acetila- minofenilo	H	H	H H



TABLA 4 (Continuación)

Ejemplo Nº	Alquileno	R ₇	R ₁₉	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	
5.	147	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	Sulfo-4-acetila- minofenilo	H	H	H	H
	148	idem	H	Sulfo-4-propioni- laminofenilo	H	H	H	H
	149	idem	H	Sulfo-4-butilila- minofenilo	H	SO ₃ H	H	H
10.	150	idem	H	Sulfo-4-etoxicar- bonil-aminofeni- lo	H	H	H	H
	151	idem	H	Sulfo-4-metoxi- carbonil-amino- fenilo	H	H	H	H
	152	-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	H	Sulfofenilo	H	H	H	H
15.	153	idem	CH ₃	idem	H	H	H	H
	154	-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	CH ₃	idem	H	H	H	H
20.	155	idem	H	Sulfo-4-metilfe- nilo	H	H	H	H
	156	idem	H	Sulfofenilo	H	Cl	H	H
	157	idem	H	idem	H	H	Cl	H
	158	-CH ₂ -CH ₂ -	H	idem	OH	H	H	OH
	159	idem	H	idem	NH ₂	H	H	OH
25.	160	idem	H	idem	NH ₂	H	H	NH ₂
	161	idem	CH ₃	idem	OH	H	H	OH
	162	idem	H	Sulfo-4-metilfe- nilo	OH	H	H	OH
	163	idem	H	Sulfo-4-clorofe- nilo	OH	H	H	OH
30.	164	idem	H	Sulfo-4-acetila- minofenilo	OH	H	H	OH

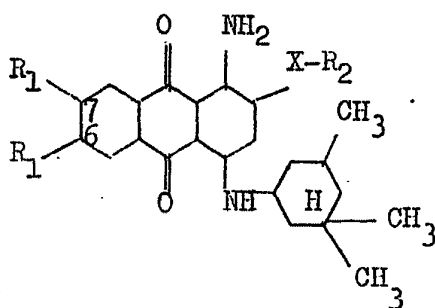


TABLA 4 (Continuación)

Ejemplo Nº	Alquileo	R ₇	R ₁₉	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
5. 165	-CH ₂ -CH ₂ -	H	Sulfo-4-metoxi- fenilo	OH	H	H	OH

La siguiente tabla 5 contiene ulteriores colorantes de fórmula

10.



15.

que dan sobre lana y fibras de poliamida sintética tonalidades violeta (cuando X significa -O-) o azul tirando a verde (cuando X significa -S-) y que se caracterizan por los símbolos R₁₍₆₎, R₁₍₇₎, X y R₂.

20.

TABLA 5

Ejemplo Nº	R ₁₍₆₎	R ₁₍₇₎	X	R ₂
25. 166	H	H	-O-	Sulfo-4-metilfenilo
167	H	H	-S-	Sulfofenilo
168	H	H	-O-	Sulfo-2-metilfenilo
169	H	H	-O-	Sulfo-4-metoxifenilo
170	H	H	-O-	Sulfo-4-etoxifenilo
171	H	H	-O-	Sulfo-4-n-butoxifenilo
30. 172	Cl	H	-O-	Sulfofenilo

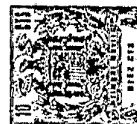


TABLA 5 (Continuación)

Ejemplo Nº	R ₁ (6)	R ₁ (7)	X	R ₂
	H	Cl	-O-	Sulfofenilo
5.	F	H	-O-	idem
	Br	H	-O-	idem
	Cl	Cl	-O-	idem
	H	H	-O-	Sulfo-4-isopropilfenilo
	SO ₃ H	H	-O-	Sulfo-4-terc.butilfenilo
10.	SO ₃ H	H	-O-	Sulfo-4-terc.amilfenilo
	SO ₃ H	H	-O-	Sulfo-4-terc.octilfenilo
	SO ₃ H	H	-O-	Sulfo-4-terc.nonilfenilo
	H	H	-O-	Sulfo-4-terc.butilfenilo
	H	SO ₃ H	-O-	Sulfo-4-terc.butilfenilo
15.	H	H	-O-	Sulfo-4-clorofenilo
	H	H	-O-	Sulfo-4-fluorfenilo
	H	H	-O-	Sulfo-4-bromofenilo
	H	H	-O-	Sulfo-bencilo
	H	H	-S-	Sulfo-bencilo
20.	H	H	-O-	2-(Sulfofenil)-etilo
	H	H	-O-	2-Sulfato-etilo-1
	H	H	-S-	idem
	H	H	-O-	2-Sulfatopropilo-1
	H	H	-O-	3-Sulfatopropilo-1
25.	H	H	-O-	3-Sulfatopropilo-2
	H	H	-O-	2-(2'-Sulfato-etoxi)- -etilo-1
	H	H	-O-	2-(2'-(2''-Sulfato-etoxi)-eto- xi)-etilo-1
	Cl	H	-O-	3-Sulfato-2-hidroxi-propilo-1



386528

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

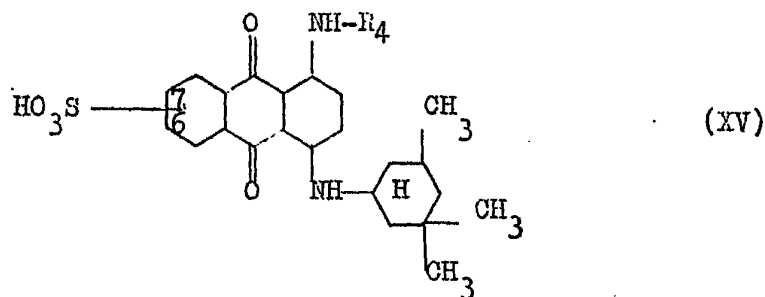
5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres solicitudes de patente presentadas en Suiza, con los números y fechas siguientes:

10. 5122/68 de 8 de Abril de 1968; 8169/68 de 31 de Mayo de 1968, y 14593/68 de 30 de Septiembre de 1968; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-

15. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, de fórmula

20.



25.

en la que R_4 significa alquilo secundario con 3 a 6 átomos de carbono, ciclohexilo, 3,5,5-trimetilciclohexilo ó



30.

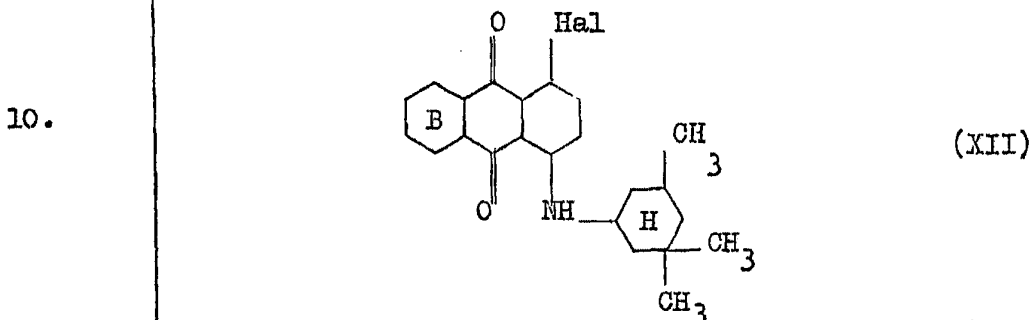
en donde R_8 significa hidrógeno, alquilo o alcoxi inferior,



386528



5. halógeno o acilamino inferior; y n es 1 - 3 y cuando n significa 2 ó 3 cada substituyente R₈ puede tener su propio significado, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un mol de ácido 1,4-dihidroxi-antraquinon-6- ó -7-sulfónico con un mol de 3,5,5-trimetilciclohexilamina y un mol de una amina de fórmula R₄-NH₂; o hacer reaccionar un mol de un compuesto de fórmula:



15. en la que el núcleo B lleva un grupo ácido sulfónico, con un mol de una amina de fórmula R₄-NH₂.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 54 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 ABR. 1973

SANDOZ A.G.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
 p. p. Elmer de L. García Fernández
