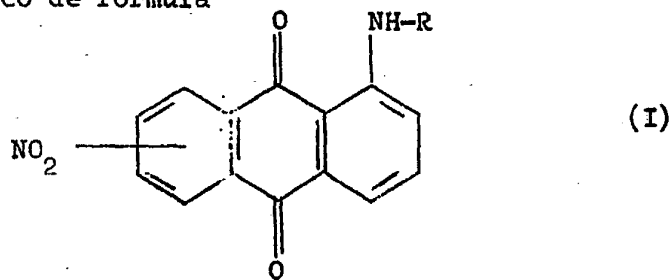




1

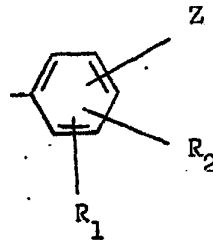
Constituye el objeto de la invención un procedimiento para preparar colorantes derivados de la 1-fenilamino-nitro-antraquinona y exentos de grupos de ácido sulfónico de fórmula

5



10

en la cual R representa, cuando el grupo $-NO_2$ se encuentra en posición 6 ó 7, un grupo de fórmula



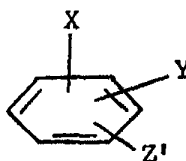
15

donde Z es fenilo, fenilalquilo, ciclohexilo, halógeno, amino, alquilamino, hidroxilo, alcoxi, fenoxi, fenilalcoxi, alquilmercapto, alquilsulfonilo, alquilsulfonilo, alquilcarbonilo, fenilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, fenilcarbonilo, alquilcarbonilamino, alcoxycarbonilamino, alquilaminocarbonilamino, fenoxisulfonilo, sulfamilo, alquilsulfonilamino, dialquilaminosulfonilo, carbamilo o alquilaminosulfonilo; R_1 y R_2 son hidrógeno, alquilo, alcoxi, halógeno, teniendo los mencionados radicales de hidrocarburos alifáticos preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono y pudiendo los mismos estar eventualmente sustituidos, preferiblemente una

25



1 vez, por OH, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno,
ciano o alquilcarboniloxi con 2 a 6 átomos de carbono y pudien-
do los precipitados radicales de hidrocarburos carboxílicos
estar sustituidos, preferiblemente una a tres veces, por ha-
5 lógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi con 1 a
4 átomos de carbono; y donde R representa, cuando el grupo
-NO₂ se encuentra en posición 5 u 8, un grupo de fórmula



en donde Z' es hidroxí, alcoxi, alquilmercapto, fenoxi, ben-
ciloxi, ciclohexilo, fenilo, alquilsulfonilo, alquilsulfoni-
loxi, alquilcarboniloxi, fenilcarboniloxi, alcoxicarboniloxi,
alquilcarbonilo, fenilcarbonilo, alquilcarbonilamino, alcoxi-
15 carbonilamino, alquilaminocarbonilamino, fenoxisulfonilo,
alquilsulfonilamino y dialquilaminosulfonilo; X e Y repre-
sentan hidrógeno, fluor, cloro, bromo, alquilo, alcoxi ó
alquilcarbonilamino, teniendo los grupos alquilo y alcoxi
precitados, entre 1 y 5 átomos de carbono y sus derivados
20 de sustitución, mediante grupos -CN, -OH, alcoxiC₁-C₄ y haló-
geno, pudiendo los mencionados grupos fenilo, bencilo y feno-
xi sustituidos por halógeno y alquilo C₁-C₄.

Ejemplos de compuestos I son:



1 1-anilino-6- o -7-nitro-antraquinona, 1- \square metil-, 2',6'-dimetil-,
2',4',6'-trimetil-, etil-, 4' ter-butil-, 4'-dodecil, 2'-metil-6'-etil-
2',4'-dimetil-6'-etil-, cloro-, bromo-, fluor-, ciano-, metoxi-,
etoxi-, β -hidroxietoxi-, β -cianoetoxi-, 3'-cloro-4'-metoxi-, 2'-metil-
5 4'-metoxi-, 2',5'-dietoxi-, 1'-metilaminometil-, 4'-fenil-, 4'-ciclo-
hexil-, 2',5'-dimetoxi-, 2'-, 3'- o 4'-dimetilaminometil-, 4'-fenoxi-,
4'-metiltio-, 4'-feniltio-, 3'-(β -hidroxietilsulfonil)-, 3'-fenilsulfonil-,
2'-, 3'- o 4'-amino-, acetilamino-, N-metilacetilamino-, N-ciclohexil-
acetilamino-, hidroxiacetilamino-, metoxiacetilamino-, fenilsulfonil-
10 oxi-, metilsulfoniloxi-, fenoxisulfonil-, etoxisulfonil-, 4'-acetilamino-
2'-carboxi-, metoxicarbonilo, acetil-, fenilcarbonil-, dietilamino-
sulfonil-, N-(β -hidroxietil)-N-(β -cianoetil)-aminosulfonil-, N,N-di-
(β -cianoetilamino)-sulfonil-, β -feniletilaminosulfonil-, β -hidroxietoxi-
etoxi-, γ -hidroxipropoxi-, β -hidroxietilmercapto-, N-(β -hidroxietil-
15 amino)-carbonil-, β , γ -dihidroxipropoxifenil; además, metoxi, ciclo-
hexiloxi-, benciloxi- y fenoxicarbonilamino-, o- y p-propiloxi-, o-
y p-ter-butiloxi-, o- y p-metoxietoxi, 4'- o 5'-cloro-2'-metoxi-,
4',5'-dicloro-metoxi, 2'- o 3' o 4'-hidroxi, 3',5'-dicloro-4'-hi-
droxi-, 4'-cloro-3'-hidroxi-, 2'- o 3'-metoxi-4'-acetilamino \square -
20 anilino-6- y -7-nitroantraquinonas. Además, alquil-, hidroxil-, alcoxi-,
amino-1-anilino substituído -6- y -7-nitro-antraquinonas que están
substituídas en el radical anilino por uno o varios radicales ftalimino-
N-metileno, caprolactama-4-metileno, propionilaminometileno, succinimidil-
metileno, benzoilaminometileno, carbamoilaminometileno y/o carbetoxi-
25 aminometileno.



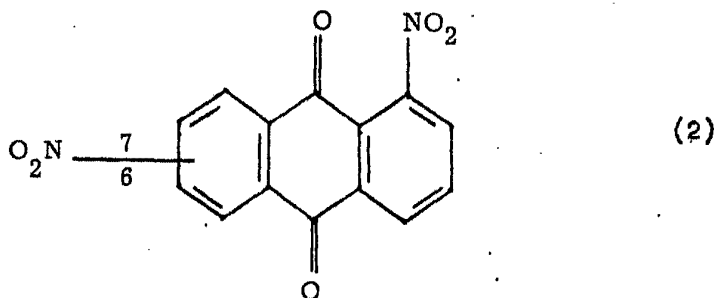
1 El sustituyente Z representa preferiblemente OH, alcoxi con 1 a 5 y alquilcarbonilo con 2 a 6 átomos de carbono, sulfamoilo, alquilsulfonilamino con 1 a 4 átomos de carbono.

5 Además, Z puede representar también un radical alquilo con por lo menos 2 átomos de carbono, preferiblemente un radical ter-butilo, o CF_3 .

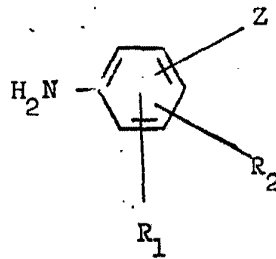
10 Bajo "halógeno" ha de entenderse, dentro del cuadro de esta invención, fluor, bromo y preferiblemente cloro.

Los sutituyentes R_1 y R_2 representan preferiblemente alquilo no sustituido ulteriormente con 1 a 2 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o cloro.

15 El procedimiento de la invención para preparar los nuevos compuestos de la fórmula (1) comprende hacer reaccionar dinitroantraquinonas de fórmula (2)



con anilinas de fórmula (3)



en la cual Z, R₁ y R₂ tienen los significados arriba definidos.

Las anilinas de la fórmula (3) son en su mayor parte conocidas, respectivamente son fácilmente obtenibles según procedimientos conocidos.

10

Como ejemplos de anilinas (3) sean mencionadas:

o-, m-, p-anisidina; o-, m-, p-hidroxianilina; o-, m-, p-fenetidina, o-, p-propiloxianilina; o-, p-ter-butoxianilina; o-, p-(β-hidroxi-etoxi)-anilina; o-, p-(β-metoxi-etoxi)-anilina; 2,4-dimetoxi-anilina; 2,5-dimetoxi-anilina; 4- o 5-cloro-2-metoxi-anilina; 4,5-dicloro-2-metoxi-anilina; 3,5-dicloro-4-hidroxi-anilina; 4-cloro-3-hidroxi-anilina; 3-cloro-4-metoxi-anilina; 2- o 3-metoxi-4-acetamino-anilina; 4-metil-3-metoxi-anilina; 2-metil-3- o -4-metoxi-anilina; 3-metil-4-hidroxi-anilina; 5-metil-2-etoxi-anilina; 2,5-dietoxi-anilina; 2-metoxi-4-cloro-5-metil-anilina; 2- o 4-(β,γ-dihidroxi-propoxi)-anilina; 2- o 4-(β-etoxi-etoxi)-anilina; 2-, 3- o 4-cloro-anilina; 2-, 3-, 4-amino-fenol; 4-ter-butil-anilina; 4-ciclohexil-anilina; m- o p-fenilendiamina; 2-cloro-p-fenilendiamina; 4-cloro-m-fenilendiamina; 1,2,5-toluilen-

15

20



1 diamina; 1,2,6-toluilendiamina; N-metil-p-fenilendiamina; N-acetil-m-
fenilendiamina; N-acetil-p-fenilendiamina; N-metil-N-acetil-p-fenil-
endiamina; N-etil-N-acetil-p-fenilendiamina.

5 Además de este método de síntesis direc-
ta, particularmente en tales casos en que el sustituyente Z está liga-
do con el radical fenilo A por vía de un átomo de O o N, es recomen-
dable preparar los compuestos deseados indirectamente, de tal manera
que primeramente se hacen reaccionar dinitroantraquinonas (2) con ta-
les anilinas de la fórmula (3) en que Z representa OH o NH₂, y subsi-
10 guientemente eterificar o esterificar de un modo en si conocido en el
producto de reacción el grupo hidroxilo libre Z, respectivamente acilar
el grupo amino libre Z.

Compuestos de la fórmula (1) en los cuales
Z representa fenoxisulfonilo o dialquilaminosulfonilo, además, ventajo-
15 samente se preparan de tal manera que en correspondientes compuestos
de la fórmula (1) en que Z = H, se introduce en forma conocida (sulfo-
cloración) un grupo -SO₂Cl y subsiguientemente se substituye el átomo
de cloro en forma correspondiente.

Compuestos de la fórmula (1) con Z = OH,
20 además de la reacción de dinitro-antraquinonas (2) con aminofenoles,
también pueden ser obtenidos a partir de los correspondientes alcoxi-
com-
puestos por desdoblamiento de éter, que es particularmente venta-
joso en el caso de éteres situados en la posición para. El desdoblamien-
to de éter, puede ser efectuado con un ácido, por ejemplo, con ácidos
25 minerales acuosos, o con un medio alcalino, por ejemplo con piridina/



1 metanol/álcali, pero preferiblemente con H_2SO_4 acuoso, cuya concen-
tración es de 50 a 96%, preferiblemente de 70 a 90%.

Las temperaturas necesarias están entre
20 y $100^{\circ}C$, preferiblemente entre 20 y $50^{\circ}C$. En el caso de ciertos gru-
5 pos de éteres, sobre todo de los situados en la posición para, se re-
quieren temperaturas encima de $50^{\circ}C$.

Finalmente, compuestos de la fórmula (1)
pueden transformarse entre si según métodos en si conocidos por otra
modificación del sustituyente Z, por ejemplo por reacilación o reeteri-
10 ficación. Del mismo modo pueden efectuarse modificaciones posteriores
en los demás sustituyentes no ionógenos en el anillo de fenilamina.

Así, por ejemplo, pueden acilarse grupos
amino o saponificarse grupos acilamino o bien, por halogenación por
ejemplo con bromo en H_2SO_4 o con SO_2Cl_2 en disolventes orgánicos o
15 por nitración con ácido nítrico o mezclas de ácido nítrico y de ácido sul-
fúrico, pueden introducirse átomos de halógeno (Cl, Br) o grupos nitro.
Por sulfocloración y subsiguiente reacción con alcoholes o aminas pue-
den introducirse grupos de éster de ácido sulfúrico o grupos de sulfa-
mida. Por reacción con compuestos metileno-activos, finalmente pue-
20 den introducirse sustituyentes ligados mediante puentes de metileno,
tales como por ejemplo N-metilencaprolactama o radicales de N-meti-
lenacetamida (compárese: Patente británica No. 1.163.956).

Desde el punto de vista técnico y económi-
co, sin embargo, es particularmente ventajoso hacer reaccionar mez-
25 clas de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas con arilaminas.



1 La reacción es llevada a cabo en disolven-
tes orgánicos a temperaturas de 60 a 200°C, preferiblemente de 80 a 150°C.
Con ésto, los grupos nitro en la posición β no son atacados. Como disol-
ventes entran en consideración hidrocarburos halogenados o nitrados de
5 alto punto de ebullición, tales como tricloroetano, tetracloroetano, clo-
robenceno, o-diclorobenceno, triclorobenceno y particularmente nitro-
benceno, o tales de la clase hidrófila, por ejemplo trietanolamina, pi-
ridina, dioxano, sulfóxido de dimetilo, sulfolan y particularmente dime-
tilformamida. Es también ventajoso emplear como disolventes las ani-
10 linas de las fórmulas II y (3) en exceso.

En ésto, para la neutralización del ácido
nitroso primariamente desdoblado, pueden agregarse agentes ligadores
de ácidos, tales como sales de ácidos inorgánicos u orgánico débiles,
por ejemplo, las sales de Na, K y Mg del ácido carbónico o ácido acé-
15 tico o también bases orgánicas o inorgánicas, tales como trietanolami-
na, piridina, quinolina u óxido de magnesio.

Los tiempos de reacción dependen de la
clase de la amina a reaccionar, de la temperatura de reacción elegida,
de la concentración del compuesto participante en la reacción. Según la
20 selección de las condiciones, los tiempos de reacción pueden oscilar
dentro de límites amplios; normalmente, las reacciones están termina-
das al cabo de unas 4 a 10 horas.

El aislamiento de los productos de reac-
ción puede ser efectuado en forma en si conocida por dilución con alco-
25 holes de bajo peso molecular o mediante concentración por evaporación



1 de las mezclas de reacción, preferiblemente en el llamado Venuleth. Si se emplean, como disolventes, compuestos de la fórmula (3), los productos de reacción pueden ser separados también por dilución con ácidos minerales eventualmente acuosos o con ácidos orgánicos.

5 Los compuestos de las fórmulas I y (1) se prestan excelentemente bien para la teñidura o estampación de fibras sintéticas, tales como fibras de ésteres de celulosa, de poliamidas y sobre todo de poliésteres. Fibras de poliésteres pueden ser teñidas en forma conocida según el procedimiento de temperatura elevada o los llamados procedimientos carrier y de termolización o en disolventes orgánicos.

10 Las teñiduras y los estampados así producidos se distinguen por buenas propiedades de resistencia en general. A menudo es particularmente ventajoso aplicar mezclas de compuestos de las fórmulas I y/o (1), en virtud de que superan considerablemente a los componentes puros en sus propiedades de teñir, particularmente en su capacidad de fijación. Tales mezclas pueden diferenciarse en la posición del grupo NO_2 en el núcleo de antraquinona y/o en la clase y/o posición de los substituyentes en el radical de arilamina.

20 También se prestan excelentemente bien como productos de base para ajustes de colorantes de matices pardo, azul marino, azul oscuro y negro. Así, por ejemplo, por combinación con colorantes azules o verdes azulados corrientes en el comercio, pueden producirse teñiduras resistentes de poliésteres de color azul marino.

25 En forma particularmente económica, pueden producirse a menudo tales mezclas de colorantes que se derivan de mezclas de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas, en las cuales están presentes aún componentes de 1,5- y/o 1,8-dinitroantraquinonas.



Ejemplo I

1

a) 10 g de material de madeja de tereftalato de polietileno son teñidos en un baño de 400 ml de agua, 0,4 g de una mezcla de 1-anilino-6- y -7-nitro-antraquinonas en estado fina-
mente dividido, 3,4 g de una mezcla de ésteres metílicos de ácidos o-, m- y p-cresotínico y 0,6 g de una mezcla de partes iguales de un agente dispersante aniónico y de un éter poliglicólico no ionógeno, después de la adición de ácido sulfúrico hasta el ajuste de un valor pH de 4,5, durante 2 horas a 96-98^o C, subsiguientemente se enjuaga y se seca. Se obtiene una teñidura de un matiz intenso violeta tirante a rojo que es muy resistente a la luz.

5

10

b) La mezcla de colorantes aplicada en a), puede ser obtenida como sigue: 298 g de una mezcla de 1,6- y 1,7-dinitroantraquinonas (al 80,4%) son introducidos bajo agitación en 900 ml de anilina y son agitados a 100-105^o C, hasta que en una prueba tomada ya no puede comprobarse la existencia de ningún material de aplicación (son necesarias unas 8 horas); se diluye la mezcla a 50-60^o C dentro de 2 horas con 900 ml de metanol, se agita todavía durante 2 horas, se recoge por succión el producto de reacción precipitado en forma cristalina, se lo lava con una solución de 150 g de anilina en 300 ml de metanol, finalmente con 300 ml de metanol y agua caliente y se lo seca a 80^o C. Se obtienen 277 g de una mezcla de 1-anilino-6- y 7-nitro-antraquinonas.

15

20

c) La dinitro-antraquinona aplicada en b), puede ser obtenida como sigue: se disuelven 10 kg de antraquinona en 40 kg de ácido sulfúrico fumante al 20%, en la solución se distribuyen dentro de 2 horas a una temperatura inferior a 50^o C 20,6 kg de una mezcla consistente en 33% de HNO₃ y 67% de H₂SO₄, se ca-

25



1

lienta la mezcla en 2 horas a 90°C y se la mantiene a esta temperatura hasta que deja de comprobarse la existencia de antraquinona y de producto de mono-nitración. Se agita en frío la mezcla, se recoge por filtración a succión la 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinona mixta precipitada y se lava el producto de filtración en porciones con 37 kg de ácido sulfúrico anhidro.

5

Las lejías de escurrimiento (unos 91 kg) son filtradas a 100°C, agitadas hasta enfriarse hasta 70°C, mezcladas dentro de aproximadamente una hora con 7,8 litros de agua, subiendo la temperatura a 80-85°C. Al cabo de otros 30 minutos, se recoge por succión a 80°C y se lava con 20 kg de H₂SO₄ al 88%. Después del lavado hasta la reacción neutra y del secamiento se obtienen 3,3 kg de un producto de la siguiente composición:

10

1,6-dinitro-antraquinona	41,8 %
1,7-dinitro-antraquinona	38,6 %
1,8-dinitro-antraquinona	12,0 %
1,5-dinitro-antraquinona	1,6 %
2,6 + 2,7-dinitro-antraquinona	< 1,0 %
hidroxi-dinitro-antraquinona	1,2 %

15

20

Ejemplo II

a)

10 g de un tejido de tereftalato de polietileno son teñidos en un baño del valor pH de 4,5- que consta de 400 ml de agua y 0,4 g de la mezcla de colorantes finísimamente dividida consistente en 1-m-toluidino-6- y -7-nitro-antraquinonas,

25



1 así como de 0,3 g de una mezcla de partes iguales de un agente dis-
persante aniónico y de un éter poliglicólico no ionógeno, durante
2 horas a 120-130°C. Después del enjuague y del secamiento, se
obtiene una tefidura violeta intensa.

5 b) Si se trata triacetato de celulosa según las
instrucciones dadas en los Ejemplos Ia) y IIa), con igual mezcla de
colorantes, se obtienen también tefiduras violetas.

 c) La mezcla de colorantes aplicada en a)
y b), puede ser obtenida por reacción de 1,6- y 1,7-dinitro-an-
10 traquinonas con m-toluidina, análogamente a las instrucciones da-
das en el Ejemplo Ib).

Ejemplo III

 a) Un tejido de fibras de tereftalato de poli-
etilenglicol es impregnado en el Foulard con un baño que en 1000 g
15 contiene 20 g del colorante finamente dividido 1-(p-ter-butyl-ani-
lino)-6-nitroantraquinona, así como 10 g de un poliéter descrito
en la Patente belga No. 615.102, como agente auxiliar del llamado
procedimiento de termolización.

 Entonces el tejido es exprimido hasta un aumento de peso de 70%
20 y es secado en un secador de toberas suspendidas o en un armario
de secado a 80-120°C. Subsiguientemente el tejido es tratado en un
marco tensor o en tubo de tobera caliente durante 45 segundos a
190-200°C con aire caliente, luego es enjuagado, eventualmente es
sometido a un tratamiento reductivo posterior y es secado. El tra-
25 tamiento reductivo posterior para remover partes de colorante ad-



1 heridas superficialmente a las fibras, puede ser efectuado de tal
manera que se introduce el tejido a 25°C en un baño que contiene
3 a 5 cm³ / litro de lejía de sosa cáustica de 38° Bé y 1 a 2 g/li-
5 tro de hidrosulfito (concentrado). Subsiguientemente se enjuaga en
caliente, se acidifica con 2 a 3 cm³/litro de ácido fórmico al 85%
a 50°C, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tñidura violeta cla-
ra que se distingue por buenas resistencias a la luz, a la fijación
térmica, al frotamiento y al lavado.

10 Se obtiene una tñidura muy similar, si, en lugar de fibras de te-
reftalato de polietileno, se tñen fibras de poliéster producidas a
partir de 1,4-bis-hidroxi-metilciclohexano y ácido tereftálico.

b) El producto aplicado en a) puede ser ob-
tenido como sigue:

15 15 g de 1,6-dinitro-antraquinona y 30 ml de p-ter-butil-anilina son
agitados a 125°C hasta que ya no se puede comprobar más ninguna
dinitro-antraquinona (aprox. 6 horas). Se diluye en caliente con
30 ml de éter monometílico de etilenglicol, se agita para el enfria-
miento, se recoge por succión y se lava sucesivamente con éter mo-
nometílico de etilenglicol y con agua. Se obtienen 13,9 g de 1-(p-
20 ter-butil-anilino)-6-nitro-antraquinona.

Ejemplo IV

a) Un tejido limpiado previamente y fijado
térmicamente de fibras de tereftalato de polietileno es estampado con
una pasta de imprimir que consta de los siguientes componentes:



- 1 40 g de una mezcla de 1-[m- o p-acetilamino-anilino]-6- y
7-nitro-antraquinonas.
475 g de agua,
465 g de goma cristalina (1 : 2) y
5 20 g de aceite de ricino sulfonado.

En lugar de goma cristalina puede encontrar aplicación también un espesante de alginato. La mercancía es-
tampada y secada, para la fijación del colorante se hace pasar a,
190-200^oC por un bastidor tensor de elevado rendimiento o por un
10 aparato de condensación. El tiempo de fijación es de 30 a 60 se-
gundos. El estampado fijado obtenido subsiguientemente es enjua-
gado en frío, lavado con 1 a 2 g/l de un agente de lavar anión-ac-
tivo a 70-80^oC durante 10 minutos, enjuagado primeramente en ca-
liente y luego en frío y secado. Se obtiene un estampado violeta que
15 se distingue por buenas propiedades de resistencia.

- b) Los componentes aplicados en a) pueden obtenerse a partir de la mezcla técnica de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas (véase Ejemplo Ic) ya sea por reacción con m- o p-acetilamino-anilina bajo adición de dimetilformamida a 130-140^oC
20 o sea por reacción en m- o p-fenilendiamina en exceso y por subsiguiente acetilación en piridina como disolvente.

Ejemplo V

- a) Un tejido de triacetato de celulosa es impregnado en el Foulard, como se ha descrito en el Ejemplo IIIa), pero
25



1 con 15 g de 1-m-anisidino-6 (7)-nitro-antraquinona mixta y 15 g
de 1-p-anisidino-6 (7)-nitro-antraquinona mixta y subsiguientemen-
te es tratado con aire caliente como ahí se ha descripto, pero a
210^oC. Se obtiene una teñidura violeta tirante a verde intenso de
5 muy buena resistencia a la luz y a la sublimación.

b) Se obtienen los colorantes aplicados en a)
por reacción de 1, 6- y 1, 7-dinitro-antraquinonas con m- o p-anisidina ya sea análogamente a las instrucciones dadas en el Ejemplo Ib), requiriendo la reacción con m-anisidina un tiempo más
10 largo que aquella con p-anisidina, o sea se hace reaccionar dinitro-antraquinona en 2 a 3 veces la cantidad de nitrobenzeno a 150-160^oC bajo adición de 2 moles anisidina por mol de dinitro-antraquinona.

Ejemplo VI

15 a) 100 g de un tejido de fibras modificadas (estructuradas) de tereftalato de polietileno, sin limpieza previa, son introducidos a la temperatura ambiente en un baño de tefir que está preparado de 1 g de 1-(p-hidroxi-anilino)-6- y -7-nitroantraquinonas y de 1000 g de tetracloroetileno.
20 El baño es calentado bajo circulación viva del líquido de baño dentro de 10 minutos a 115^oC y es mantenido a esta temperatura durante 30 minutos. Entonces el líquido de baño es separado y la mercancía teñida es enjuagada con nuevo disolvente durante 5 minutos a aprox. 40^oC. Después de la separación del líquido de enjuague,
25 la mercancía teñida es centrifugada y secada en una corriente de



1 aire. Se obtiene una tñidura de color rubí tirante a azul con muy
buena resistencia a la sublimación, así como de buena resistencia
al lavado y al frotamiento.

5 Una tñidura equivalente fué obtenida de la misma manera en un
tejido de fibras de tereftalato de policiclohexano-dimetileno.

Si se reemplaza el tetracloroetileno por la misma cantidad de
1,1,2-tricloroetano, se obtiene una tñidura equivalente.

b) 100 g de hilado de acetato son introducidos

a aproximadamente 22°C en un baño de tñir que está preparado de

10 1,0 g del colorante empleado en el Ejemplo VIa),

1000,0 g de tetracloroetileno,

1,5 g de etanolamida de ácido oléico,

1,5 g de éter heptaetilenglicólico de alcohol oleíico y

6,0 g de agua.

15 Se calienta el baño dentro de 20 minutos a 78°C y se lo mantiene

a esta temperatura durante 45 minutos. Después de la separación

del baño de tñir y del enjuague con nuevo tetracloroetileno, por

aspiración y secado en una corriente de aire, la mercancía tñida

es liberada del disolvente adherido a la misma. Se obtiene una tñi-

20 dura de color rubí tirante a azul.

c) La mezcla de colorantes aplicada en a)

y b), puede ser obtenida a partir de 1-p-anisidino-6 (7)-nitro-an-

traquinona mixta por desdoblamiento de éter en 10 g de H₂SO₄ al

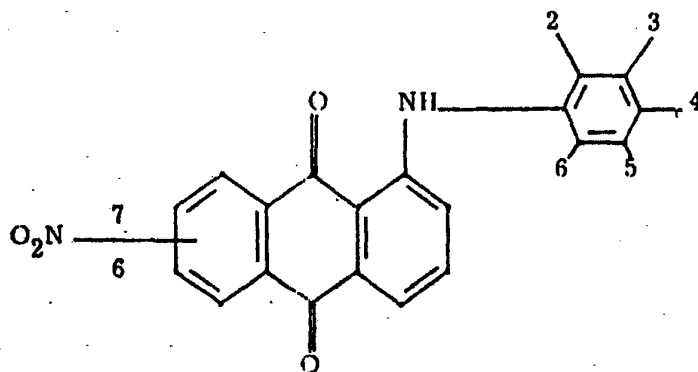
78-80% a 40°C (son necesarias unas 6 horas) con rendimiento cuan-

25 titativo.



1. Si se tñen o se estampan según las instrucciones dadas en los Ejemplos I a VI, fibras de tereftalato de polietileno o fibras de triacetato de celulosa con los colorantes detallados en la tabla, de la fórmula

5



10

se obtienen tñiduras, respectivamente estampados, de color violeta fuertemente tirante a rojo hasta debilmente tirante a azul, significando, en la primera columna, la indicación 6, respectivamente 7, que se ha tñido con un colorante individual cuyo grupo nitro está en la posición indicada, mientras que la indicación 6,7 caracteriza la aplicación de una mezcla de colorantes.

15

20

25

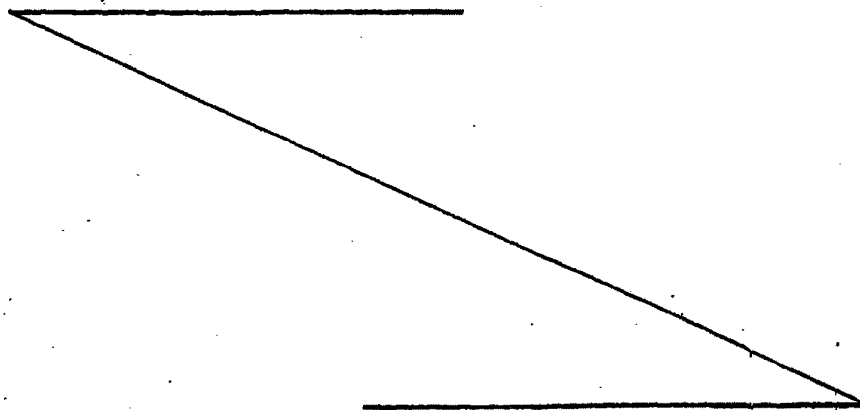




TABLA A


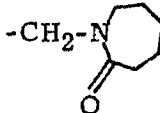
Posición NO ₂	Substituyente en				
	2	3	4	5	6
6	H	H	H	H	H
6,7	CH ₃	H	H	H	H
7	H	CH ₃	H	H	H
6	H	H	CH ₃	H	H
6,7	H	H	CH ₃	H	H
6	CH ₃	H	H	H	CH ₃
6,7	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
7	C-(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	H
6,7	H	Cl	H	H	H
6,7	H	H	Cl	H	H
6,7	H	Cl	Cl	H	H
6,7	H	H	N-CO-CH ₃ CH ₃	H	H
6	H	-NH-CO-CH ₃	H	H	H
6,7	H	H		H	H
6,7	H	Br	H	H	H
6	H	NH ₂	H	H	H
6	CH ₃	H	-CH ₂ -N 	H	H
6	CH ₃	SO ₂ NH ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₃
7	SO ₂ -NH-CH ₃	H	CH ₃	H	H



Tabla A (continuación)



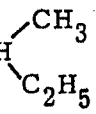




Posición NO ₂	2	3	Substituyente en 4	5	6
6,7	H	H	-O- 	H	H
6,7	H	H	 -S-	H	H
6	H	H	NH-CO-CH 	H	H
7	H	H	S-CH ₂ -CH ₂ -OH	H	H
6	H	CN	H	H	H
6	H	NH-CO-CH ₂ 	H	H	H
6	CH ₃	H	H	N-CO-CH ₃ 	H
7	H	H	-S-CH ₃	H	H
7	SO ₂ -O-CH ₃	H	CH ₃	H	H
6,7	H	CH ₃	Cl	H	H
7	H	CF ₃	H	H	H
6,7	H	H	C ₂ H ₅	H	H
6,7	H	CH ₃	H	CH ₃	H
6	H	H	C ₁₂ H ₂₅	H	H
6	H	H	NH-CH ₃	H	H
6,7	H	H	NH-  -CH ₃	H	H



Tabla A (continuación)

Posición NO ₂	Substituyente en				
	2	3	4	5	6
6,7	H	NH-CO-CH ₃	CH ₃	H	H
6,7	H	H		H	H
6,7	OCH ₃	H	H	H	H
7	OCH ₃	H	H	H	H
6,7	H	OCH ₃	H	H	H
6,7	H	H	OH	H	H
7	H	OH	H	H	H
6,7	-O-CH ₂ -CH ₂ -OH	H	H	H	H
6,7	H	H	OC ₂ H ₅	H	H
6	H	H	OC ₃ H ₇	H	H
6,7	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
6	H	OH	Cl	H	H
7	H	Cl	OH	Cl	H
6,7	CH ₃	H	OCH ₃	H	H
6,7	OC ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
6	OCH ₃	H	Cl	OCH ₃	H
6,7	OCH ₃	H	Cl	CH ₃	H
6,7	OCH ₃	H	NH-COCH ₃	H	H
6,7	OC ₂ H ₅	H	H	OC ₂ H ₅	H
7	O-(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	H	H	H	H



Ejemplo 1

1
a) 298 g de una mezcla de 1,6- y 1,7-dinitro-
antraquinonas (al 80,4 %) son introducidos bajo agitación en 900 g
de p-anisidina y son agitados a 100-105°C hasta que en una prueba
5 tomada ya no puede comprobarse ningún material de aplicación
(son necesarias unas 8 horas); se diluye a 50-60°C dentro de 2 ho-
ras con 900 ml de metanol, se agita durante la noche en frío, se
diluye dentro de 3 horas con otros 900 ml de metanol, se agita to-
davía durante 2 horas, se recoge por succión el producto de reac-
10 ción precipitado en estado cristalino, se lo lava con una solución
de 150 g de p-anisidina en 300 ml de metanol y finalmente con 300
ml de metanol y agua caliente y se lo seca a 80°C.
Se obtienen 312 g de una mezcla de 1-p-anisidina-6- y -7-nitro-an-
traquinonas.

15 b) La dinitroantraquinona aplicada en a), pue-
de ser obtenida como sigue:
10 kg de antraquinona se disuelven en 40 kg de ácido sulfúrico fuman-
te al 20%, se mezcla la solución dentro de 2 horas a una temperatu-
ra inferior a 50°C con 20,6 kg de un ácido mixto que consta de
20 33% de HNO₃ y 67% de H₂SO₄, dentro de 2 horas se calienta a 90°C
y se mantiene esta temperatura hasta que se deja comprobar la exis-
tencia de antraquinona y de producto de mononitración. Se agita has-
ta el enfriamiento, se recoge la 1,5- + 1,8-dinitro-antraquinona
mixta y se lava el material de filtración por porciones con 37 kg
25 de ácido sulfúrico anhidro. Las leñas de escurrimiento (unos 91 kg)



1 son filtradas a 100°C, agitadas para enfriarlas hasta 70°C y mez-
cladas dentro de aproximadamente una hora con 7,8 litros de agua,
subiendo la temperatura hasta 80-85°C. Al cabo de otros 30 minu-
5 tos se recoge por succión a 80°C y se lava con 20 kg de H₂SO₄ al
88%. Después del lavado hasta la reacción neutra y del secado, se
obtienen 3,3 kg de un producto de la siguiente composición:

1,6-dinitro-antraquinona	41,8%
1,7-dinitro-antraquinona	38,6%
1,8-dinitro-antraquinona	12,0%
10 1,5-dinitro-antraquinona	1,6%
2,6 + 2,7-dinitro-antraquinona	1,0%
hidroxi-dinitro-antraquinona	1,2%

Ejemplo 2

a) 312 g del producto obtenido según el Ejem-
15 plo 1a) se disuelven en 3120 g de ácido sulfúrico al 78%, se calien-
ta la solución a 40°C hasta que en una prueba tomada es comprobable
menos de un 5% del material de aplicación (son necesarias unas 5
horas). Se introduce la masa fundida bajo agitación en 12 litros de
agua fría, se calienta hasta 50-55°C, se recoge por succión el pre-
20 cipitado, se lo lava con agua caliente hasta la reacción neutra y se
lo seca. Se obtienen 300 g de una mezcla consistente en 1-(p-hidro-
xi-anilino)-6-nitro-antraquinona y del correspondiente 7-nitro-
compuesto.

b) Puede obtenerse también el mismo producto,
25 si 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona mixta se hace reaccionar con



1 p-aminofenol bajo adición de dimetilformamida como disolvente a
90-100°C.

Ejemplo 3

5 Se procede como se ha descrito en el
Ejemplo 2a), pero ya se interrumpe la reacción si existe todavía apro-
ximadamente un 50% del material de partida. Después de igual elabo-
ración se obtienen 307 g de una mezcla de 1-(p-hidroxi-anilino)-6- y
-7-nitro-antraquinonas y de 1-p-anisidino-6- y 7-nitro-antraquinonas.

Ejemplo 4

10 a) 20 g de una mezcla de 1,6- + 1,7-dini-
tro-antraquinonas y 60 g de p-(hidroxi-etoxi)-anilina son calenta-
dos durante 4 horas a 100-105°C y subsiguientemente a 120-125°C
hasta que desaparezcan las dinitro-antraquinonas (son necesarias
aproximadamente 2 horas); se diluye con 60 ml de metanol y se
15 agita a la temperatura ambiente, hasta que no haya más componen-
tes aceitosos, se recoge por succión el precipitado, se lo lava con
una mezcla de partes iguales de p-(hidroxi-etoxi)-anilina y de me-
tanol y subsiguientemente con metanol y agua. Se obtienen 16,1 g
de una mezcla de 1-[p-(β -hidroxi-etoxi)-anilino]-6- y -7-nitro-
20 antraquinonas.

b) Se obtiene una mezcla similar de 1-[β -
metoxi-etoxi)-anilino]-6- y -7-nitro-antraquinonas, si en a), en
lugar de p-(hidroxi-etoxi)-anilina, se aplica la misma cantidad de
p-(metoxi-etoxi)-anilina.



1

Ejemplo 5

50 g de una mezcla de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas y 150 g de 2,4-dimetoxi-anilina son agitados durante 6 horas a 95-110°C; se diluye con 150 ml de éter monometílico de etilenglicol, se recoge por succión y se lava con metanol y agua. Se obtienen 37,3 g de 1-(2',4'-dimetoxi-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinona mixta.

5

Ejemplo 6

10 g de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona mixta son agitados en 30 ml de nitrobenceno con 8,2 g de p-anisidina y 4,25g acetato de potasio a 150°C hasta que puede comprobarse tan solo la existencia de vestigios de dinitro-antraquinona, se agita durante la noche en frío, se recoge por succión el producto cristalizado en agujas y se lo lava sucesivamente con un poco de nitrobenceno, metanol y agua. Se obtienen 5,4 g de 1-p-anisidino-6- y -7-nitro-antraquinona mixta pura.

10

15

Ejemplo 7

100 g de 1,6-dinitro-antraquinona y 84 g de p-anisidina son agitados en 300 ml de nitrobenceno a 150°C, hasta que en una prueba tomada ya no puede comprobarse la existencia de ningún material de aplicación. Ahora se destila en el llamado Venuleth en un vacío de 5 mm hasta la sequedad y se agita el residuo finamente molido con ácido sulfúrico diluido, se recoge por succión, se lava hasta la reacción neutra y se seca. Se obtienen 125 g de 1-p-anisidino-6-nitro-antraquinona.

20

25



Ejemplo 8

1
50 g de 1,7-dinitro-antraquinona y 150 ml
de o-anisidina son agitados durante 9 horas a 120-125°C; subsiguiente-
mente se diluye con 150 ml de éter monometílico de etilenglicol, se
5
agita en frio, se agita todavía durante varias horas en el baño de hielo,
se recoge por succión, se lava sucesivamente con un poco de éter mo-
nometílico de etilenglicol, metanol y agua. Se obtienen 40,4 g de 1-o-
anisidino-7-nitro-antraquinona.

Ejemplo 9

10 a) 298 g de una mezcla de dinitro-antraquino-
nas, conteniendo 30,4 % de 1,6-, 28,7 % de 1,7- y 28,3 % de 1,8-
dinitro-antraquinona, son introducidos bajo agitación en 900 g de
p-anisidina fundida y agitados hasta que en una prueba tomada ya no
pude comprobarse la existencia de ningún material de aplicación
15 (son necesarias unas 8 horas); se diluye a 50-60°C dentro de 2 ho-
ras con 450 ml de metanol, se agita durante 18 horas en frio, se
diluye dentro de 3 horas con otros 450 ml de metanol, se agita to-
davía durante otras 18 horas, se recoge por succión el producto
de reacción precipitado en estado cristalino, se lo lava con una so-
lución de 150 g de p-anisidina en 300 ml de metanol, finalmente con
20 300 ml de metanol y agua caliente y se lo seca a 80°C.
Se obtienen 308 g de una mezcla de 1-p-anisidino-6-, -7- y -8-nitro-
antraquinona mixta.

b) Si se trabaja como arriba se ha indicado,
25 pero se aplica una mezcla de dinitro-antraquinonas de la siguiente



1 composición:
51,6 % de 1,8-, 10,4% de 1,5-, 15,8% de 1,6- y 16,6% de 1,7-di-
nitro-antraquinona, se obtienen 302 g de una mezcla consistente en
1-p-anisidino-6-, -7- y -8-nitro-antraquinonas.

5 Por saponificación de este producto en forma análoga al Ejemplo 2a)
se obtiene una mezcla de 1-(4'-hidroxi-anilino)-6-, -7- y -8-nitro-
antraquinonas.

Ejemplo 10

10 15 g de una mezcla de 1-(4'-hidroxi-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas, obtenida según el Ejemplo 2a), en
75 ml de piridina son mezclados a la temperatura ambiente dentro de
15 minutos con 10 g de cloruro de p-toluensulfonilo. Subsiguientemente,
bajo enfriamiento con hielo, se agregan gota a gota 7 ml de trietilami-
na y entonces se agita la mezcla de reacción a la temperatura ambiente
15 hasta que no existe más ningún material de aplicación. Después de mez-
clar con 75 ml de metanol, se recoge por succión el producto precipi-
tado, se lo lava sucesivamente con 30 ml de piridina/metanol (1:1),
con metanol y con agua y se lo seca a 60° C en vacío.

20 Se obtienen 14 g de una mezcla de 1-(4'-
toluensulfonil-oxi-anilino)-6- y -7-antraquinonas.

Si se trabaja como arriba se ha indicado,
pero se reemplaza el cloruro de tosilo por cloruro de mesilo, llega a
obtenerse con buen rendimiento una mezcla de 1-(4'-metansulfoniloxi-
anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.



Ejemplo 11

1
5
10
15
20
25

15 g de una mezcla de 1-(3'-amino-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas, obtenida según el Ejemplo 17a), 150 ml de piridina y 7,5 ml de sulfocloruro de metano, son calentados durante poco tiempo con reflujo, hasta que, según cromatografía de capa delgada, no haya más ningún material de aplicación. Después del enfriamiento hasta 60°C, se mezcla con 150 ml de metanol, se recoge por succión a la temperatura ambiente, se lava sucesivamente con un poco de piridina/metanol (1:1), con metanol y con agua y se seca.

Se obtienen 10 g de una mezcla de 1-(3'-metilaminosulfonil-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.

Si se trabaja como arriba se ha indicado, pero se reemplaza el cloruro de mesilo por cloruro de tosilo, se obtienen 12 g de una mezcla de 1-(3'-tosilsulfamoil-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.

Ejemplo 12

Una solución de 15 g de una mezcla de 1-(4'-amino-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas, obtenida análogamente al Ejemplo 17a), en 150 ml de N-etilpirrolidona, se mezcla a la temperatura ambiente dentro de 30 minutos con 15 g de éster etílico de ácido clorofórmico. Se agita todavía a la temperatura ambiente hasta que no haya más ningún material de aplicación. Después de la dilución de la mezcla de reacción con 150 ml de metanol, se recoge por succión, se lava sucesivamente con un poco de N-metilpirrolidona/metanol (1:1), con metanol y con agua y se seca.



1 Se obtienen 16 g de una mezcla de 1-(4'-
etoxi-carbonilamino-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.

Ejemplo 13

5 En una solución de 10 g de una mezcla de
1-(4'-hidroxi-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas en 100 ml de N-me-
tilpirrolidona se instilan a la temperatura ambiente 5 ml de éster etí-
lico de ácido clorofórmico. Subsiguientemente se instilan bajo enfriamien-
to 4 ml de trietilamina y entonces se agita todavía a la temperatura am-
biente hasta que cromatograficamente pueden encontrarse tan solo ves-
10 tigios de material de aplicación. Después de la elaboración con metanol,
se obtienen 8 g de una mezcla de 1-(4'-etoxicarboniloxi-anilino)-6- y
-7-nitro-antraquinonas.

Ejemplo 14

15 En una solución de 15 g de una mezcla de
1-(3'-metilamino-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas (obtenida análo-
gamente al Ejemplo 17a), a partir de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona
mixta y de N-metil-m-fenilendiamina) en 150 ml de N-metilpirrolidona,
se instilan dentro de 15 minutos a la temperatura ambiente 8 ml de clo-
ruro de acetilo, se calienta la mezcla a 60°C y se la mantiene a esta tem-
20 peratura bajo buena agitación hasta que según el cromatograma no resulta
comprobable la existencia de ningún material de aplicación. Después de
la dilución con 150 ml de metanol, se recoge por succión en frío, se la-
va sucesivamente con un poco de N-metilpirrolidona/metanol (1:1), con
metanol y con agua y se seca a 80°C.

25 Se obtienen 12 g de una mezcla de 1-(3'-N-



1 metil-N-acetilamino-anilino)-6 y -7-nitro-antraquinonas.

Ejemplo 15

5 En una mezcla de 50 g de ácido clorosulfónico y de 5 g de cloruro de tionilo se introducen a 0-5°C 10 g de una mezcla de 1-p-toluidino-6- y -7-nitro-antraquinonas (obtenida análogamente al Ejemplo 1a). Subsiguientemente se calienta la mezcla dentro de una hora a 50°C y se la mantiene a esta temperatura durante 90 minutos. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se la vierte en agua helada, se recoge por filtración a succión y se lava con agua fría hasta la reacción neutra (40 g de torta húmeda de filtración).

10 El sulfocloruro húmedo es introducido a la temperatura ambiente en una mezcla de 100 g de acetona, 5 g de trietilamina y 10 g de fenol y la mezcla es calentada a la temperatura de reflujo (duración: varias horas). Una vez terminada la reacción, se recoge por succión, se lava sucesivamente con acetona y con agua y se seca. Se obtienen 12 g de una mezcla de 1-(4'-metil-2'-fenoxi-sulfonil-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.

Ejemplo 16

20 a) 15 g de torta de prensado húmeda de sulfocloruro, obtenido según el Ejemplo 15, se introducen bajo enfriamiento en 50 ml de 3-metoxipropilamino y bajo agitación se mantiene la mezcla a la temperatura ambiente hasta la terminación de la reacción. Ahora se la mezcla con 100 ml de metanol y 20 ml de agua, se recoge por succión, se lava sucesivamente con metanol/

25 agua y con agua. Después del secado, se obtienen 5 g de una mez-



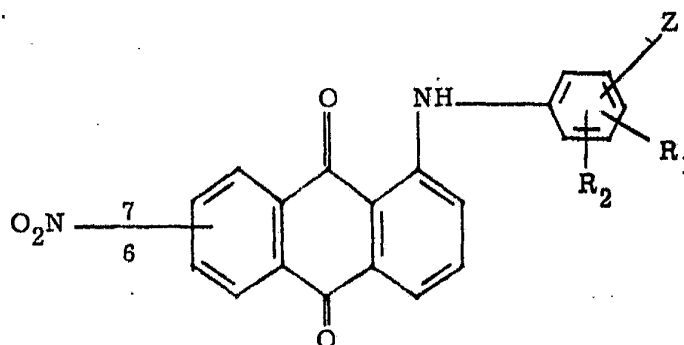
1 lino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.

5 c) Se trabaja como se ha descrito en b), pero no se vierte en agua helada, sino que se diluye con 90 ml de metanol, se recoge por succión, se lava con un poco de ácido acético glacial y finalmente con metanol, obteniéndose así 6,2 g.

Ejemplo 18

10 15 g de una mezcla de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas, 30 ml de dimetilformamida y 45 g de p-amino-acetilamida son agitados a 140°C hasta que pueda comprobarse la existencia de tan solo poca dinitroantraquinona (es necesaria aproximadamente una hora). Ahora se agregan gota a gota a 80°C 75 ml de metanol, se agita para enfriar y durante varias horas a la temperatura ambiente. Se recoge por succión el producto de reacción precipitado, se lo lava con 40 ml de una mezcla de 2 partes en volumen de metanol y de 1 parte en 15 volumen de dimetilformamida y finalmente con agua. Se obtiene una mezcla de 1-(p-acetilamino-anilino)-6- y -7-nitro-antraquinonas.

20 Según uno de los métodos descritos en los Ejemplos 1 a 18, a partir de 1,6- o 1,7-dinitro-antraquinona o su mezcla pueden obtenerse los colorantes detallados en la Tabla B de la fórmula



25



1 que, según las instrucciones dadas en los Ejemplos 24 y 25, tienen fibras
de poliésteres en los matices indicados en la última columna de la tabla,
significando en la primera columna la indicación 6 o 7 que se trata de un
5 colorante individual, mientras que la indicación 6,7 indica que se trata
de una correspondiente mezcla de colorantes. En las columnas Z, R₁
y R₂, las cifras entre parentesis indican la posición del sustituyente en
el radical fenilo.

10

15

20

25

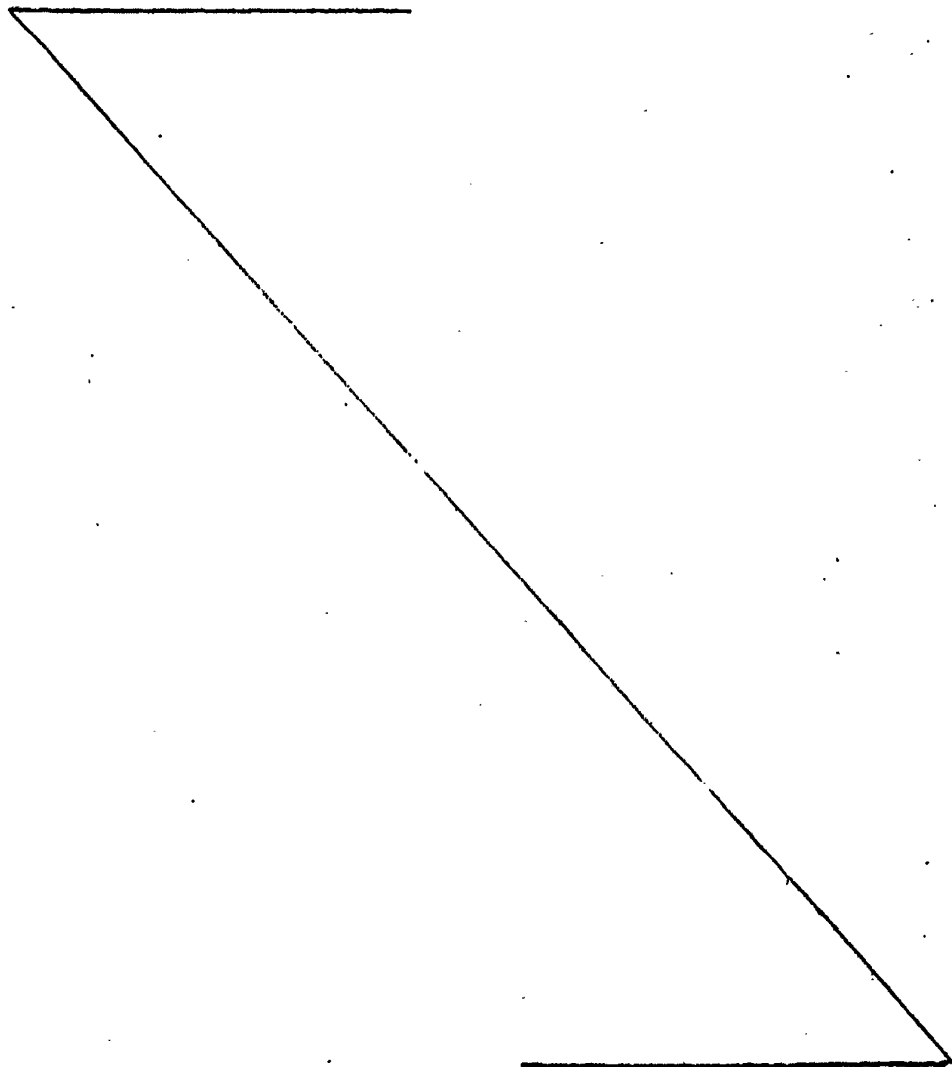






TABLA B

Posición del grupo NO ₂	Z	R ₁	R ₂	matiz
6,7	OCH ₃ (2)	H	H	violeta
7	OCH ₃ (4)	H	H	violeta
6	OCH ₃ (2)	H	H	violeta
6	OCH ₃ (3)	H	H	violeta fuertemente tirante a rojo
6,7	OCH ₃ (3)	H	H	"
6,7	OH (2)	H	H	violeta tirante a azul
6,7	OH (3)	H	H	violeta tirante a rojo
6	OH (4)	H	H	violeta
7	OH (4)	H	H	violeta
6,7	OCH ₂ -CH ₂ -OH (2)	H	H	violeta
7	OCH ₂ -CH-CH ₂ OH (4) OH	H	H	violeta
6	OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃ (4)	H	H	violeta
6,7	OC ₂ H ₅ (4)	H	H	violeta
6,7	OC ₂ H ₅ (3)	H	H	violeta
7	OC ₂ H ₅ (2)	H	H	violeta
6	OC ₃ H ₇ (4)	H	H	violeta
6,7	OCH ₃ (2)	OCH ₃ (5)	H	violeta
6,7	OCH ₃ (2)	Cl (5)	H	violeta



Posición del grupo NO ₂	Z	R ₁	R ₂	matiz
6	OH (3)	Cl (4)	H	violeta
7	OH (4)	Cl (3)	Cl (5)	violeta
6,7	OCH ₃ (4)	CH ₃ (2)	H	violeta
6,7	OC ₂ H ₅ (2)	CH ₃ (5)	H	violeta
6	OCH ₃ (2)	OCH ₃ (5)	Cl (4)	violeta
6,7	OCH ₃ (2)	Cl (4)	CH ₃ (5)	violeta
6,7	OCH ₃ (2)	NH-COCH ₃ (4)	H	violeta
6,7	OC ₂ H ₅ (2)	OC ₂ H ₅ (5)	H	violeta
7	OCH ₂ -CH ₂ -O) ₂ CH ₃ (2)	H	H	violeta
6,7	Cl (4)	H	H	violeta
6,7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (4)$	H	H	violeta
6	 (4)	H	H	violeta
7	NH-SO ₂ -CH ₃ (4)	Cl (2)	H	violeta
6,7	NH-SO ₂ -  -CH ₃ (4)	Cl (2)	H	violeta
6,7	NH-CO-OCH ₃ (3)	H	H	violeta
6,7	O-CO-OCH ₃ (4)	H	H	violeta
6,7	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} \quad (4)$	H	H	violeta



Posición del grupo NO ₂	Z	R ₁	R ₂	matiz
6,7	NH-SO ₂ -NH ₂ (2)	CH ₃ (4)	H	violeta
6,7	NH-SO ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (2)	CH ₃ (4)	H	violeta
6,7	S-CH ₂ -CH ₂ -OH (4)	H	H	violeta
6,7	NH-CO-NH-CH ₃ (3)	H	H	violeta

Ejemplo 19

Una mezcla consistente en 50 g de 1,8-dinitro-antraquinona (al 82%), 150 g de p-anisidina y 21,5 g de acetato de potasio anhidro es calentada bajo fuerte agitación a 95-100 °C, hasta que por cromatografía de capa delgada ya no puede comprobarse la existencia de ningún material de aplicación (duración: aproximadamente 5 horas). Se diluye a 50-60 °C dentro de 30 minutos con 150 ml de metanol, se agita en frío durante la noche, se recoge por succión el producto de reacción, se lo lava con una solución de 30 g de p-anisidina en 30 ml de metanol, finalmente con 200 ml de metanol y agua caliente y se lo seca a 80 °C. Se obtienen 51 g de 1-p-anisidino-8-nitro-antraquinona.

La 1,8-dinitro-antraquinona aplicada en este ejemplo, puede ser preparada según métodos en sí conocidos; compárese, por ejemplo, la Patente belga No. 788.016.



1

Ejemplo 20

5

a) Se disuelven 12 g del producto obtenido según el Ejemplo 19, en 120 ml de ácido sulfúrico al 78 % y se calienta la solución a 50-60°C hasta que en una prueba puede comprobarse la existencia de menos de un 5% del material aplicado (son necesarias unas 3 horas). Se introduce la masa fundida bajo agitación en 600 ml de agua fría, se calienta a 50-55°C, se recoge por succión el precipitado, se lo lava con agua caliente hasta la reacción neutra y se lo seca. Se obtienen 10,5 g de 1-(p-hidroxi-anilino)-8-nitro-antraquinona.

10

b) Puede obtenerse el mismo producto también, si 1,8-dinitro-antraquinona se hace reaccionar a 90-105°C con p-aminofenol bajo adición de dimetilformamida como disolvente.

15

Ejemplo 21

Se procede como se ha descrito en el Ejemplo 20a), pero se interrumpe la reacción ya cuando existe todavía aproximadamente un 50% del material de aplicación. Después de igual elaboración, se obtienen 10 g de una mezcla de 1-(p-hidroxi-anilino)-8-nitro-antraquinona y de 1-p-anisidino-8-nitro-antraquinona.

20

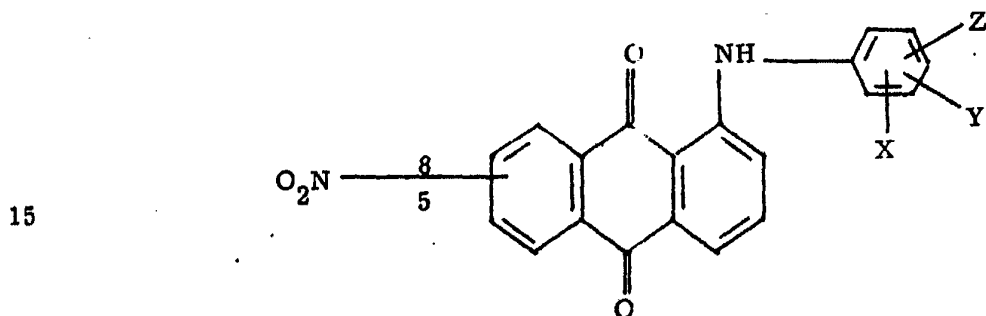
Ejemplo 22

a) En una suspensión de 25 g de 1,5-dinitro-antraquinona (al 95% aproximadamente) en 100 ml de nitrobenceno, se introducen dentro de una hora 15 g de p-anisidina a 180-190°C (reacción de aproximadamente de un 50%).

25

1 metanol y con agua caliente. Después de la separación del residuo por
agitación con HCl diluido, se lo recoge por succión, se lo lava hasta la
reacción neutra y se lo seca a 80°C. Se obtienen 276 g consistentes en
5 1-p-anisidino-5-, -6-, -7- y -8 nitro-antraquinona mixta, contaminada
con 1,5-dinitro-antraquinona y 1,5 + 1,8-dianisidino-antraquinona mixta
(en total aproximadamente 10%). Por saponificación de este producto
en forma análoga al Ejemplo 2a, del mismo se obtiene una mezcla de
1-p-hidroxi-anilino-5-, -6-, -7- y -8-nitro-antraquinonas.

Según uno de los métodos descriptos en los
10 Ejemplos 1 a 23 a partir de 1,5- o 1,8-dinitro-antraquinona o su mezcla
pueden obtenerse los colorantes detallados en la tabla, de la fórmula



que según las instrucciones dadas en los Ejemplos 24 y 25, tienen en los
matices indicados en la última columna de la tabla, significando, en la
20 primera columna, la indicación 5 u 8 que se trata de un colorante indivi-
dual, mientras que la indicación 5,8 indica que se trata de una correspon-
diente mezcla de colorantes. En las columnas Z, X e Y, las cifras entre
paréntesis indican la posición del sustituyente en el radical fenilo.



TABLA C

Posición del grupo NO ₂	Z	X	Y	matiz
8	OCH ₃ (2)	H	H	violeta
5,8	OCH ₃ (3)	H	H	violeta
5	OCH ₃ (3)	H	H	violeta
5,8	OCH ₃ (2)	OCH ₃ (4)	H	violeta
5,8	OCH ₃ (2)	OCH ₃ (5)	H	violeta
8	OC ₂ H ₅ (2)	OC ₂ H ₅ (4)	H	violeta
5,8	OH (4)	H	H	violeta
5,8	OH (3)	H	H	violeta
5,8	OH (2)	H	H	violeta
8	OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃ (4)	H	H	violeta
8	OH (4)	Cl (3)	H	violeta
5	OH (3)	Cl (4)	H	violeta
8	OC ₃ H ₇ (4)	H	H	violeta
8	NH-CO-CH ₃ (3)	H	H	violeta
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-CO-CH}_3 \end{array}$ (4)	H	H	violeta
5,8	$\text{NH-SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (4)	H	H	violeta
8	NH-SO ₂ -CH ₃ (3)	H	H	violeta
8	$\text{NH-SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$ (4)	H	H	violeta



Posición del grupo NO ₂	Z	X	Y	matiz
5	$\text{NH-SO}_2\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (3)	H	H	violeta
8	$\text{NH-CO-NHC}_2\text{H}_5$ (4)	H	H	violeta
5, 8	$\text{NH-CO-OC}_2\text{H}_5$ (4)	H	H	violeta
8	$\text{O-SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ (3)	H	H	violeta
5	$\text{O-SO}_2\text{-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CH}_3$ (3)	H	H	violeta
5, 8	O-CO-OCH_3 (4)	H	H	violeta
8	$\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (4)	H	H	violeta
5, 8	$\text{SO}_2\text{-O-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ (2)	CH ₃ (4)	H	violeta
5, 8	$\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$ (2)	OCH ₃ (4)	H	violeta



Ejemplo 24

1

a) 10 g de material de madeja de tereftalado de polietileno son teñidos en un baño de 400 ml de agua, de 0,4 g del colorante obtenido según el Ejemplo 2a) en forma finamente dividida, de 3,4 g de una mezcla de ésteres metílicos de ácidos o-, m- y p-cresotínicos y de 0,6 g de una mezcla de partes iguales de un agente dispersante aniónico y de un éter poliglicólico no ionógeno, después de la adición de ácido sulfúrico hasta el ajuste del valor pH a 4,5, durante 2 horas a 96-98°C; subsiguientemente se enjuaga y se seca. Se obtiene una teñidura violeta intensa que tiene una resistencia muy buena a la luz y a la sublimación.

5

10

Si se trabaja como arriba se ha indicado, pero se aplica un colorante obtenido según el Ejemplo 20, se obtiene una teñidura violeta rojiza intensa de propiedades de resistencias igualmente buenas.

15

b) 10 g de un tejido de tereftalato de polietileno son teñidos en un baño del pH de 4,5, consistente en 400 ml de agua, 0,4 g del colorante finisimamente dividido del Ejemplo 2a) y en 0,3 g de una mezcla de partes iguales de un agente dispersante y de un éter poliglicólico no ionógeno, durante 2 horas a 120-130°C. Después del enjuague y del secado, se obtiene una teñidura que es ampliamente idéntica con la obtenida según a).

20

c) Si se trata triacetato de celulosa según las instrucciones dadas bajo a) o b), se obtienen también teñiduras violetas.

25

d) Un tejido de fibras de tereftalato de polietil-



1 englicol es impregnado en el Foulard con un baño de tefir que en
1000 ml contiene 20 g de la mezcla de colorantes del Ejemplo 4a),
presente en estado finamente dividido, así como 10 g de un poliéter
conocido de la Patente belga No. 615.102, como agente auxiliar pa-
5 ra el llamado procedimiento de termolización.

Entonces el tejido es exprimido hasta un aumento de peso de 70% y es
secado en un secador de toberas suspendidas a 80-120°C. Subsiguien-
temente, el tejido es tratado en un bastidor tensor o en un tubo de
tobera caliente con aire caliente durante unos 45 segundos a

10 190-200°C, luego es enjuagado, eventualmente sometido a un trata-
miento reductivo posterior y secado. El tratamiento reductivo pos-

terior para remover partes de colorante adheridas superficialmente
a las fibras, puede ser efectuado de tal manera que se introduce el
tejido a 25°C en un baño que contiene 3 a 5 cm³/l de lejía de sosa
15 cáustica de 38° Bé y 1 a 2 g/l de hidrosulfito (concentrado), que se
calienta el baño dentro de unos 15 minutos a 70°C y que se lo mantie-
ne a 70°C durante otros 10 minutos. Subsiguientemente se enjuaga en
caliente y se seca. Se obtiene una teñidura violeta que se distingue por

una buena resistencia a la luz, a la fijación térmica, al frotamiento
20 y al lavado. Una teñidura muy parecida es obtenida, si, en lugar de
fibras de tereftalato de polietileno, se tratan fibras de poliéster produ-
cidas a partir de 1,4-bis-hidroxi-metilciclohexano y ácido tereftálico.

e) Un tejido previamente limpiado y térmica-
mente fijado es estampado con una pasta de imprimir que consta de los
25 siguientes componentes:



1 la mercancía teñida con nuevo tetracloroetileno, se la libera del di-
solvente adherida a la misma por aspiración y secado.

Se obtiene una teñidura de color rubí tirante a azul.

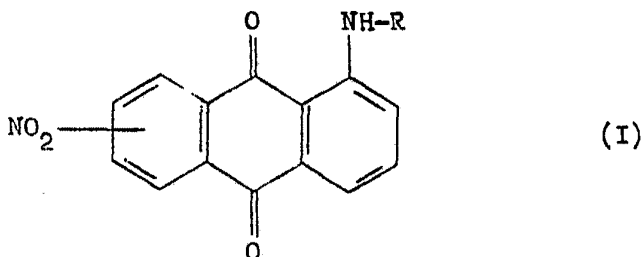
5 c) Si se trabaja como se ha indicado en el
Ejemplo 25a y b, pero se reemplaza el colorante ahí empleado por
una mezcla de colorantes consistente en 1-(p-hidroxi-anilino)-5-
-6-, -7- y -8-nitro-antraquinonas, obtenida según el Ejemplo 23,
se obtiene una teñidura de color rubí tirante a azul con muy buena re-
sistencia a la sublimación y con buena resistencia al lavado y al fro-
10 tamiento.-

Descrita suficientemente la naturaleza
del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
15 no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colo-
rantes derivados de 1-fenilamino-nitro-antraquinona, de fór-
mula:

20



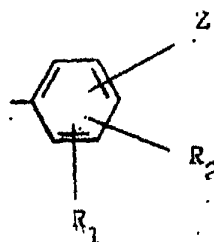
en la cual R representa, cuando el grupo $-NO_2$ se encuentra en
25 posición 6 ó 7, un grupo de fórmula

25





1



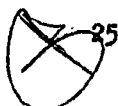
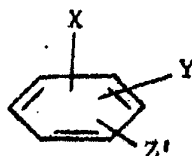
5

10

15

20

donde Z es fenilo, fenilalquilo, ciclohexilo, halógeno, amino, alquilamino, hidroxilo, alcoxi, fenoxi, fenilalcoxi, alquilmecapto, alquilsulfonilo, alquilsulfoniloxi, alquilcarboniloxi, fenilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilcarbonilo, fenilcarbonilo, alquilcarbonilamino, alcoxycarbonilamino, alquilaminocarbonilamino, fenoxisulfonilo, sulfamilo, alquilsulfonilamino, dialquilaminosulfonilo, carbamilo o alquilaminosulfonilo; R₁ y R₂ son hidrógeno, alquilo, alcoxi, halógeno, teniendo los mencionados radicales de hidrocarburos alifáticos preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono y pudiendo los mismos estar eventualmente sustituidos, preferiblemente una vez, por OH, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano o alquilcarboniloxi con 2 a 6 átomos de carbono y pudiendo los precipitados radicales de hidrocarburos carboxílicos estar sustituidos, preferiblemente una a tres veces, por halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono; y donde r representa, cuando el grupo $-\text{NO}_2$ se encuentra en posición 5 u 8, un grupo de fórmula



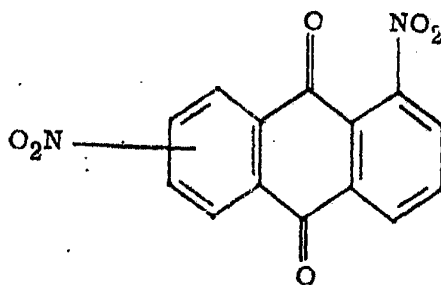
**POOR
QUALITY**



1 en donde Z' es hidroxilo, alcoxi, alquilmecapto, fenoxi, benciloxi, ciclohexilo, fenilo, alquilsulfonilo, alquilsulfoniloxi, alquilocarboniloxi, fenilocarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilocarbonilo, fenilocarbonilo, alquilocarbonilamino, alcoxycarbonilamino, alquilaminocarbonilamino, fenoxisulfonilo, alquilsulfonilamino y dialquilaminosulfonilo; X e Y representan hidrógeno, fluor, cloro, bromo, alquilo, alcoxi ó alquilocarbonilamino, teniendo los grupos alquilo y alcoxi precitados, entre 1 y 5 átomos de carbono y sus derivados de sustitución, mediante grupos -CN, -OH, alcoxiC₁-C₄ y halógeno, pudiendo los mencionados grupos fenilo, bencilo y fenoxi sustituidos por halógeno y alquilo C₁-C₄; caracterizado porque se hacen reaccionar dinitroantraquinonas de fórmula

5

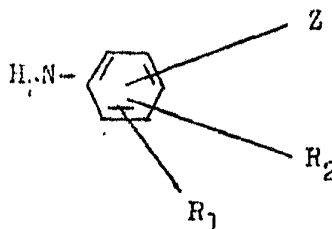
10



(II)

15 con un compuesto elegido entre anilinas de fórmulas:

20



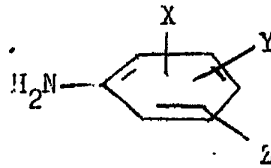
25

en el caso de que el grupo NO₂ flotante en el compuesto





1 de fórmula II esté en la posición 6 ó 7; y



5 en el caso de que el grupo NO₂ flotante en el compuesto de fórmula II esté en posición 5 u 8.

2.- Procedimiento para preparar colorantes derivados de 1-fenilamino-nitro-antraquinona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 FEB 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ASEJO Y ROBLER

De B. Filiales L. Gómez Asociados

