

321866



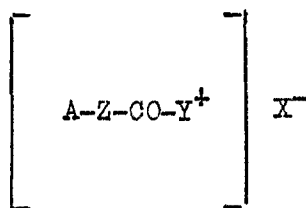
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE COLORANTES BÁSICOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos coloran-
tes básicos, libres de grupos hidrosolubilizantes ácidos, en
particular de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxí-
lico, de la fórmula



5. donde



321866

A significa el radical de un colorante orgánico,
 Z significa un átomo de oxígeno o un grupo imino,
 X significa un anión, e
 Y⁺ significa un anillo heterocíclico de 5 o 6
 miembros que presenta como miembro cíclico un
 grupo amónico cuaternario,

5.

si

a) se trata con agentes alquilantes un colorante de
 la fórmula



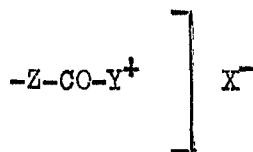
10. donde

A y Z tienen el significado ya expuesto, e

Y significa un anillo heterocíclico de 5 o 6
 miembros que presenta como miembro cíclico un
 átomo de nitrógeno;

o bien

15. b) se transforma un producto intermedio de colorante,
 que contiene el radical de la fórmula



= 3 =

321866



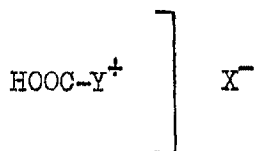
mediante reacciones apropiadas (por ejemplo, mediante condensación o copulación), en el colorante final;

o bien

5. c) se acila un colorante que contiene el radical de la fórmula



con un haluro de un ácido carboxílico de la fórmula



10. En concepto de materias de partida entran preferentemente en consideración los colorantes de la serie azoica o antraquinónica, y además cabe mencionar los colorantes nitrosos, metínicos, estirílicos o quinoftalónicos. Los radicales de colorante están ligados con el radical heterocíclico Y por medio de un grupo de éster de ácido carboxílico o un grupo de carbamida. -OCY significa preferentemente el radical de un ácido piridincarboxílico, por ejemplo el ácido piridin-, -2-, -3- o -4-carboxílico. El radical -OCY puede derivarse además de uno de los ácidos carboxílicos heterocíclicos siguientes:
- 15.

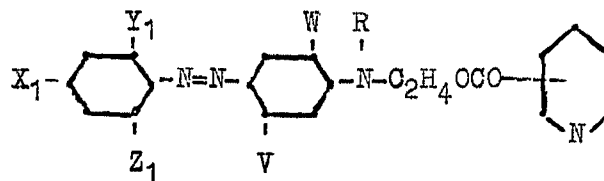


1900

5. ácido quinolin-4-carboxílico,
 ácido quinolin-8-carboxílico,
 ácido pirazolón-3-carboxílico-5,
 ácido 1-fenilpirazolón-3-carboxílico-5,
 ácido tiazol-2-carboxílico,
 ácido benzotiazol-2-carboxílico, y
 ácido benzotiazol-6-carboxílico.

Los colorantes que sirven de materias de partida se obtienen mediante acilación de un colorante orgánico apropiado, en particular de un colorante de dispersión que presente un grupo hidroxí o amino acilable, con el haluro de un ácido carboxílico heterocíclico de 5 o 6 miembros que contenga como miembro cíclico un átomo de nitrógeno.

10. Particularmente interesantes como materias de partida son los colorantes azoicos, sobre todo los de la fórmula



donde

20. X₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo ciano, carboalcoxi, alkilsulfonilo, fenilazo o nitro,

= 5 =

321866

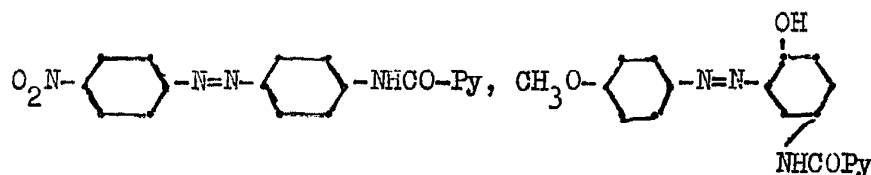
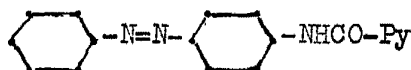


- Y₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alkilo, alcoxi, trifluorometilo, carboalcoxi o ciano, y
- Z₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, debiendo uno por lo menos de los radicales
5. X₁ e Y₁ significar un grupo nitro, carboalcoxi, ciano, alkilsulfonilo o fenilazo,
- V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alkilo, alcoxi o acilamino,
10. W significa un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo o alcoxi, y
- R significa un grupo alkilo, cianoalkilo, alcoxi-alkilo o aciloxialkilo.

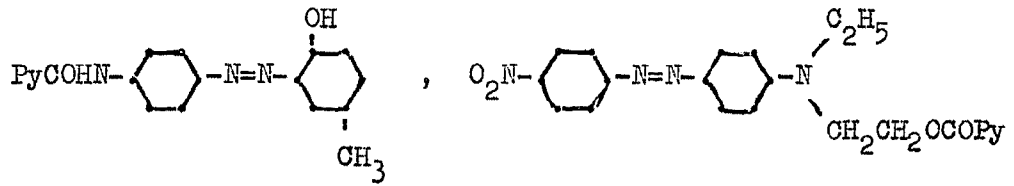
15. Como ejemplos de materias de partida para el procedimiento de este invento cabe mencionar los colorantes que siguen (en las fórmulas indicadas, -COPy significa el radical del ácido piridin-3- o -4-carboxílico):

a) colorantes azoicos

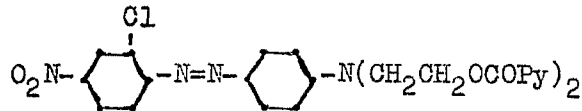
20.



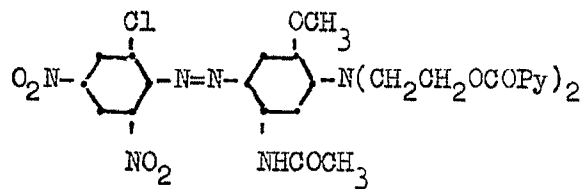
321866



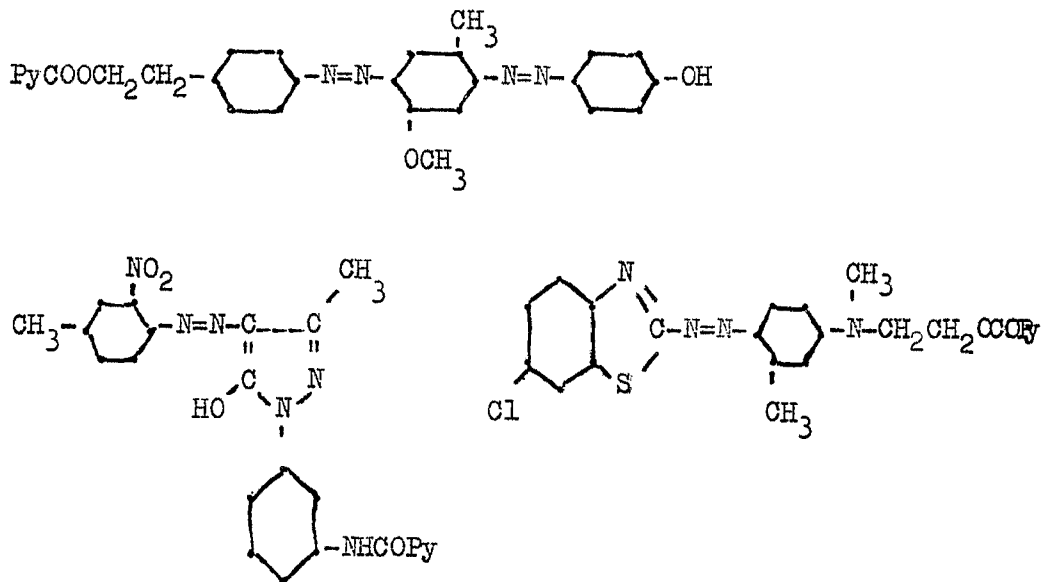
5.



10.

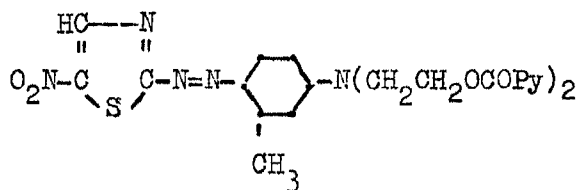


15.

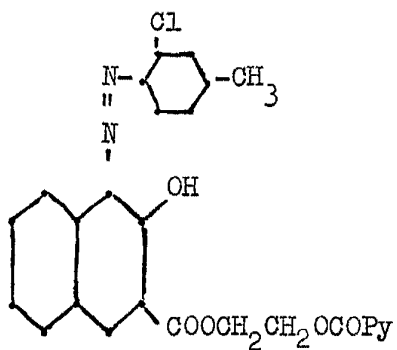


= 7 =

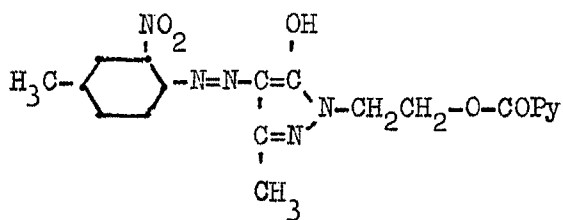
321866



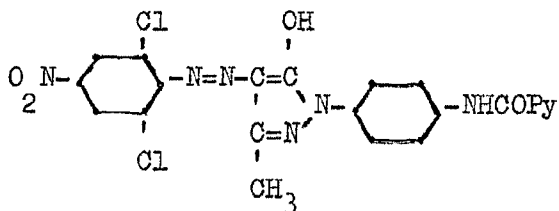
5.



10.



15.



321866

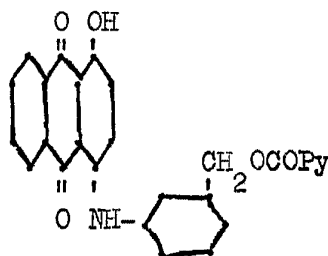
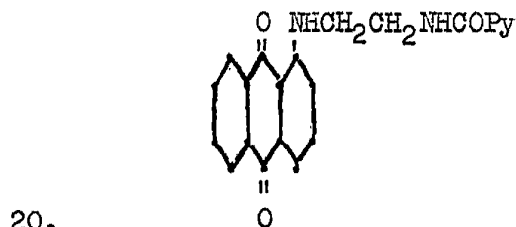
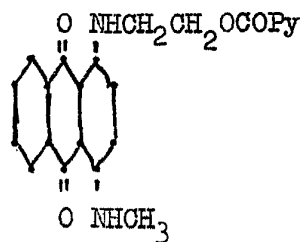
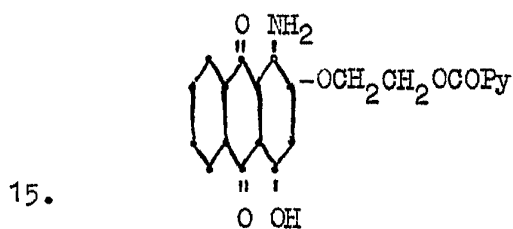


1966

b) de la serie de los colorantes antraquinónicos:

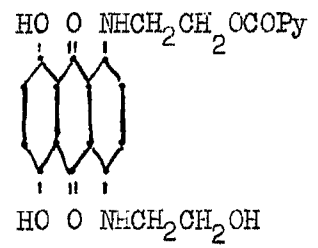
- 1-nicotinil-aminoantraquinona
- 2-nicotinil-aminoantraquinona
- 1-amino-4-nicotinilaminoantraquinona
- 5. 1-amino-2-bromo-4-nicotinilaminoantraquinona
- 1-amino-2-metoxi-4-nicotinilaminoantraquinona
- 1-amino-2-metil-4-nicotinilaminoantraquinona
- 1-amino-2-nitro-4-nicotinilaminoantraquinona
- 1-anilino-4-nicotinilaminoantraquinona
- 10. 5-nicotinilamino-1,4-dihidroxi-antraquinona
- 5-nicotinilamino-1,9-isotiazolantrona

y asimismo los colorantes de las fórmulas



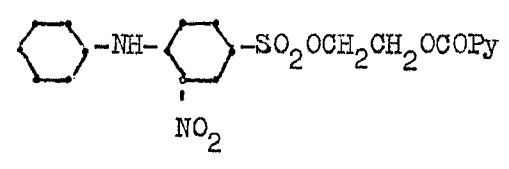
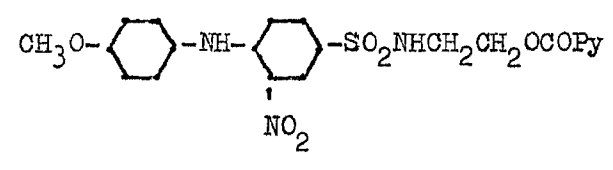


321866

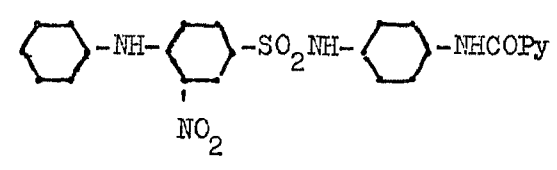
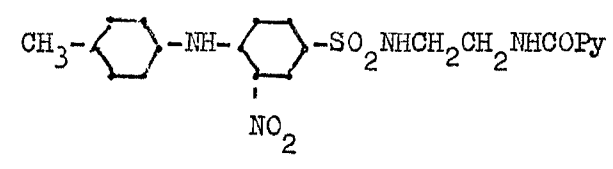


c) Colorantes nitrosos:

5.

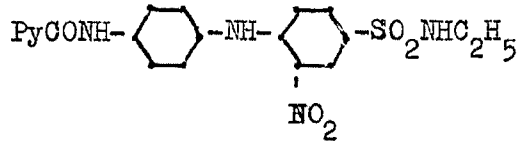
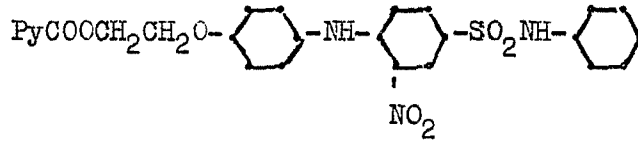


10.



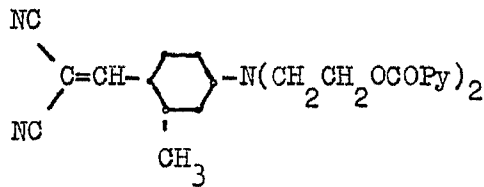


321866

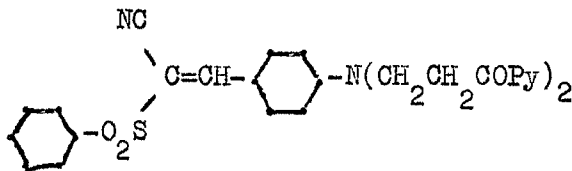
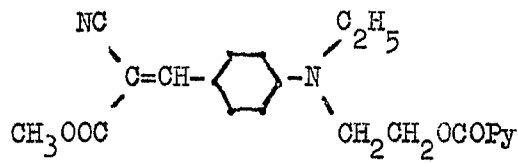


5.

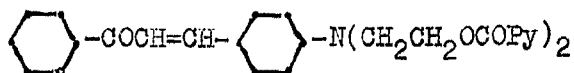
d) Colorantes estirílicos:



10.

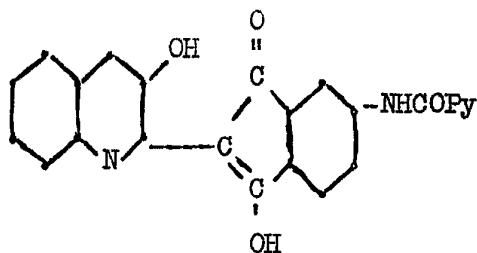


321866



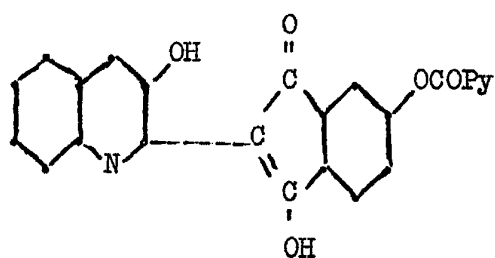
e) Colorantes quinoftalónicos:

5.



10.

15.



20.

Estos colorantes se tratan, conforme al procedimiento antes expuesto, con agentes alquilantes, de conveniencia con haluros de alquilo o de aralkilo o los ésteres alquílicos o aralquílicos del ácido sulfúrico o de ácidos sulfónicos orgánicos. Como ejemplos de agentes alquilantes cabe citar:



321866

- 5. el cloruro, bromuro o yoduro de metilo,
- el cloruro de bencilo,
- el éster metílico del ácido beta-cloropropiónico,
- la amida de ácido beta-cloropropiónico,
- el borofluoruro de trimetiloxonio,
- el sulfato de dimetilo o de dietilo,
- el éster metílico del ácido bencensulfónico, y
- el éster etílico o butílico del ácido p-toluensulfónico.

- 10. La alquilación se efectúa convenientemente mediante calentamiento en un disolvente orgánico indiferente; por ejemplo, en hidrocarburos como el benceno, el tolueno o el xileno, hidrocarburos halogenados como el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el o-diclorobenceno, o hidrocarburos nitrados como el nitrometano, el nitrobenceno
- 15. o la nitronaftalina.

La modalidad de realización b) del procedimiento de este invento se presta sobre todo para la síntesis de colorantes azoicos. Con este fin, se copula una amina diazoada con un componente azoico, debiendo presentar el componente diazoico o el componente azoico el radical de la fórmula



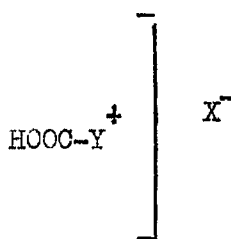
En concepto de componentes diazoicos se emplean preferentemente aminas de la serie bencénica; y en concepto de componentes azoicos, aminobencenos, hidroxibencenos, aminonaftalinas,



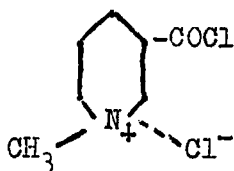
321866

hidroxinaftalinas, pirazolonas o arilidas de ácido acetoacético. La copulación se efectúa de manera ya de sí conocida.

5. Según la modalidad de realización c), del procedimiento de este invento, se acila un colorante que contenga un grupo amino o hidroxil acilable (por ejemplo, uno de los colorantes citados antes que, en lugar del radical -COPy, presente un átomo de hidrógeno), con un haluro de un ácido carboxílico de la fórmula



10. de preferencia un ácido piridincarboxílico cuaternizado, de por ejemplo con el cloruro de la fórmula



15. La purificación de las sales colorantes se efectúa convenientemente mediante disolución en agua y en todo caso el colorante inicial no reaccionado puede separarse en forma de

321866



residuo insoluble, mediante filtración. De la solución acuosa puede volverse a segregar el colorante mediante adición de sales solubles en agua (por ejemplo, cloruro sódico).

- Los colorantes obtenidos según este procedimiento
5. contienen como anión, de preferencia, el radical de un ácido fuerte, por ejemplo el ácido sulfúrico o sus semiésteres, o de un ácido arilsulfónico, o un ión de halógeno. Los citados aniones introducidos según este procedimiento en la molécula de colorante pueden también reemplazarse por aniones de otros ácidos
 10. inorgánicos (por ejemplo, del ácido fosfórico o del ácido sulfúrico) o de ácidos orgánicos (como el ácido fórmico o el acético, el ácido cloroacético, el ácido oxálico, el ácido láctico o el ácido tartárico); en ciertos casos pueden emplearse también las bases libres. Las sales de colorante pueden
 15. utilizarse también en forma de sales dobles, por ejemplo con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en particular el cloruro de zinc o de cadmio.

- Las sales de colorante obtenidas según este invento sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, por
20. ejemplo fibras de celulosa taninadas, seda, pelos, cuero o fibras totalmente sintéticas, en particular poliacrilonitrilo o cianuro de polivinilideno (Darvan). Las tinturas obtenidas sobre estas fibras se distinguen por buena solidez a la luz. También poseen estos colorantes buena constitución para las fibras
 25. de poliacrilonitrilo y buena reserva para la lana, lo cual los hace sumamente aptos para la tinción de tejidos mixtos de poliacrilonitrilo.

En los ejemplos que siguen, las partes significan,

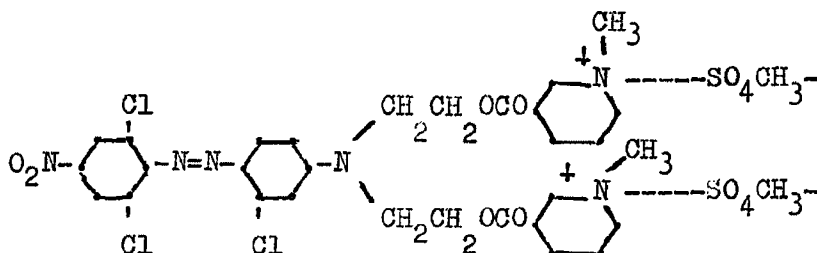


en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están señaladas en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

5. A una solución de 21,67 partes de 4'-N,N-dihidroxi-etilamino-2,2',6-tricloro-4-nitroazobenceno en 85 partes de piridina, se añaden, a 0-5°, 26,7 partes de clorhidrato de cloruro de ácido nicotínico. Se calienta despacio la mezcla y se la agita durante 3 horas a unos 80°. Después de dejar enfriar, se vierte la mezcla reaccional en agua helada y se la neutraliza con solución de hidróxido sódico. Se separa por succión el colorante precipitado, se le lava a continuación con agua y se le seca.

15. Se disuelve en 100 partes de clorobenceno el éster de ácido dinicotínico seco y se añade una solución de 19 partes de sulfato de dimetilo en 100 partes de clorobenceno. Se agita la mezcla a 80° durante unas 5 horas y luego se la enfría. Se separa la capa clorobencénica, se disuelve el residuo en agua y se precipita el producto por salificación con cloruro sódico y cloruro de zinc. Se separa por succión el colorante precipitado, de la fórmula





y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en matices pardos de muy buenas propiedades de solidez.

Prescripción tintórea:

5. Se disuelve 1 parte del colorante obtenido antes en 5.000 partes de agua, con adición de 2 partes de ácido acético al 40%. En este baño tintóreo se introducen, a 60°, 100 partes de hilo seco de fibra cortada de poliacrilonitrilo. Se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe durante 1 hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca. Se obtiene una tintura parda, de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y al lavado.
- 10.

EJEMPLO 2.

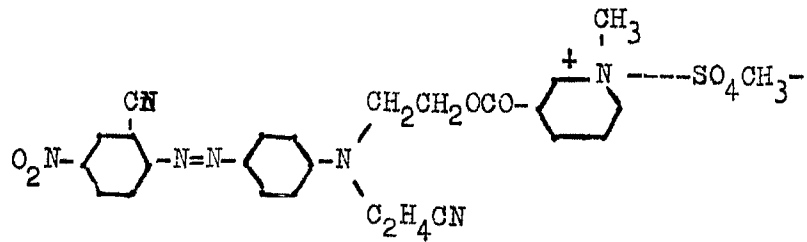
15. A 0-5°, se añaden a una solución de 18,2 partes de 4'-N-hidroxietil-N-cianoetilamino-2-ciano-4-nitroazobenceno en 75 partes de piridina 13,4 partes de clorhidrato de cloruro de ácido nicotínico. Se calienta despacio la mezcla y se la agita durante 3 horas a unos 80°. Después de dejarla enfriar, se la vierte en agua helada y se la neutraliza con solución de hidróxido sódico. Se separa por succión el colorante precipitado, se le lava a continuación con agua y se le seca.
- 20.

25. El éster de ácido mononicotínico seco se disuelve en 250 partes de clorobenceno y se añade una solución de 9,5 partes de sulfato de dimetilo en 50 partes de clorobenceno. Se agita la mezcla a 80° durante unas 5 horas y luego se la enfría. Se separa la capa clorobencénica, se disuelve el residuo en agua y se precipita el producto por salificación con cloruro sódico y cloruro de zinc. El colorante precipitado, de

321866



la fórmula



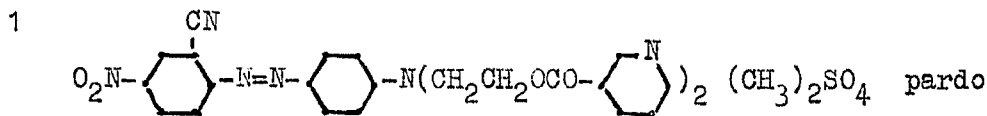
5. se separa por succión y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices pardorrojizos, de muy buenas propiedades de solidez.

10. En la tabla que sigue se reseña una serie de otros colorantes que se obtienen si, tal como se ha indicado antes, se hace reaccionar el colorante azoico de la fórmula expuesta en la columna I con el agente de alquilación señalado en la columna II. Los colorantes obtenidos tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices indicados en la columna III.

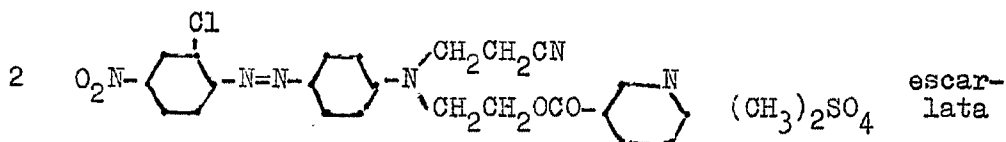
321866



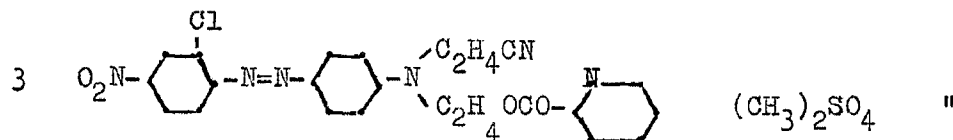
№	I	II	III
---	---	----	-----



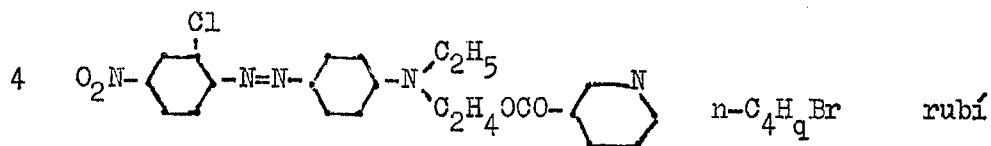
5.



10.

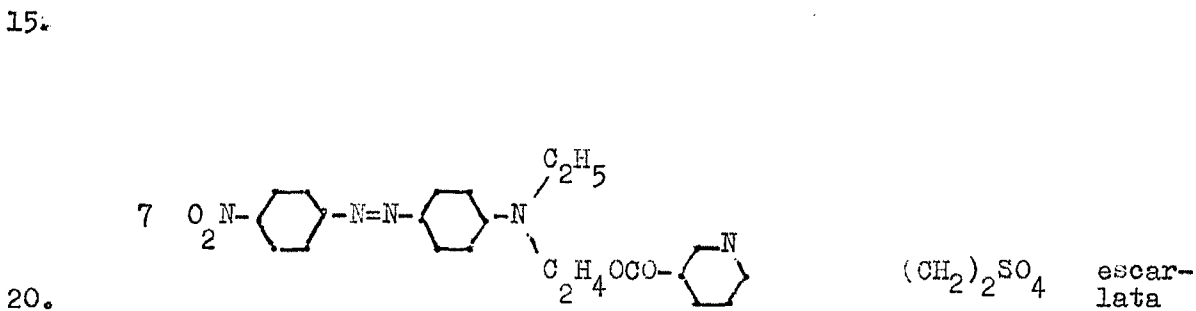
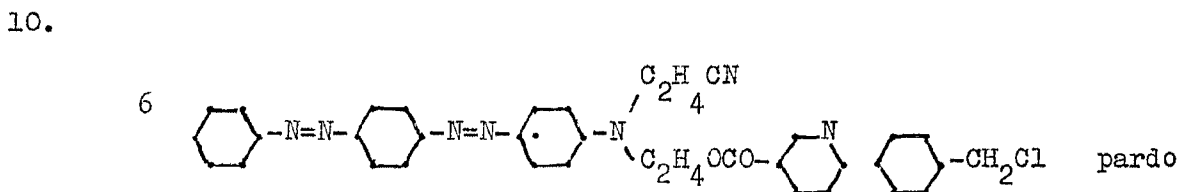
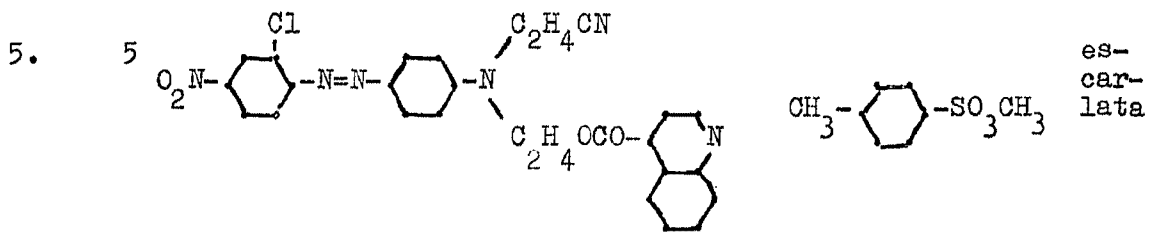


15.





№	I	II	III
---	---	----	-----



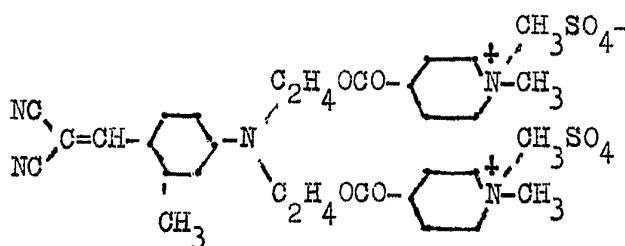
321866



EJEMPLO 3.

5. A una solución de 13,55 partes de 4- $\overline{N,N}$ -bis-(2'-
-hidroxiethyl)-amino-2-metilbenciliden-malonitrilo en 75 partes
de piridina se añaden, a 0-5°, 26,7 partes de clorhidrato de
cloruro de ácido isonicotínico. Se calienta despacio la mezcla
y se la agita a unos 80° durante 3 horas. Después del enfria-
miento, se vierte la mezcla reaccional en agua helada y se la
neutraliza con solución de hidróxido sódico. Se separa por suc-
ción el colorante precipitado, se le lava a continuación con
10. agua y se le seca.

15. Se disuelve en 100 partes de clorobenceno el éster
de ácido diisonicotínico seco y se añade una solución de 19
partes de sulfato de dimetilo en 100 partes de clorobenceno. Se
agita la mezcla a 80° durante unas 5 horas y luego se la en-
fría. Se separa la capa clorobencénica, se disuelve el residuo
en agua y se precipita el producto por salificación con clo-
ruro sódico y cloruro de zinc. El colorante precipitado, de
la fórmula



20. se separa por succión y se seca. Este colorante tiñe las fi-
bras de poliacrilonitrilo con matices amarilloverdosos, de muy
buenas propiedades de solidez.

321866



En la tabla que sigue se reseña una serie de otros colorantes que se obtienen así, tal como se ha indicado antes, se hace reaccionar el colorante estirílico de la fórmula expuesta en la columna I con el agente de alquilación señalado en la columna II. Los colorantes obtenidos tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices indicados en la columna III.

Nº	I	II	III
10.	$ \begin{array}{c} \text{NC} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\ \diagup \\ \text{NC} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} $	sulfato de dimetilo	amarillo verdoso
15.	$ \begin{array}{c} \text{NC} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\ \diagup \\ \text{NC} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} $	"	"

321866

17

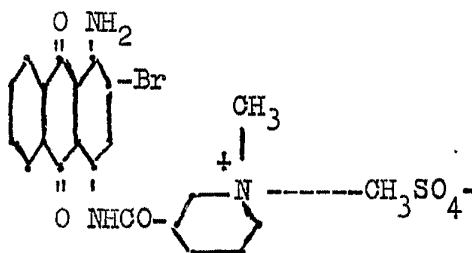


EJEMPLO 4.

5. A una mezcla de 15,05 partes de 1,4-diamino-2-bromo-antraquinona en 41 partes de N-metilpirrolidona se añaden en porciones, despacio, agitando y a unos 20º, 9,35 partes de clorhidrato de cloruro de ácido nicotínico. Luego se agita la mezcla reaccional durante 6 horas todavía. Se diluye la mezcla con agua y se separa por succión el colorante precipitado. Se suspende en agua la torta del filtro, se alcaliniza ligeramente la suspensión con solución de carbonato sódico, se agita, se vuelve a filtrar, se lava consecutivamente con agua y se seca.

10. El producto seco se disuelve en 125 partes de nitrobencono y se añade una solución de 9,5 partes de sulfato de dimetilo en 50 partes de nitrobencono. Se agita la mezcla a 90º durante unas 5 horas y luego se la enfría. Se separa la capa nitrobencénica, se disuelven el residuo en agua caliente, se filtra y se precipita el filtrado, por salificación, con cloruro sódico. El colorante precipitado, de la fórmula

20.



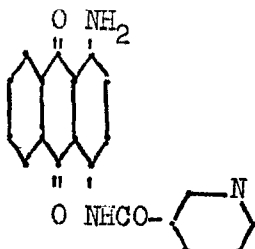
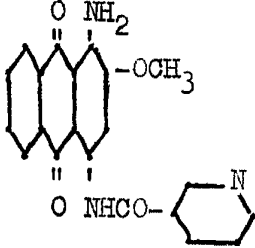
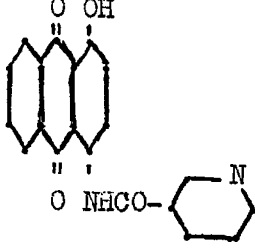
25.

se separa por filtración y se seca. Este colorante tinte las fibras de poliacrilonitrilo con matices rojobiolados, de muy buenas propiedades de solidez.

321866



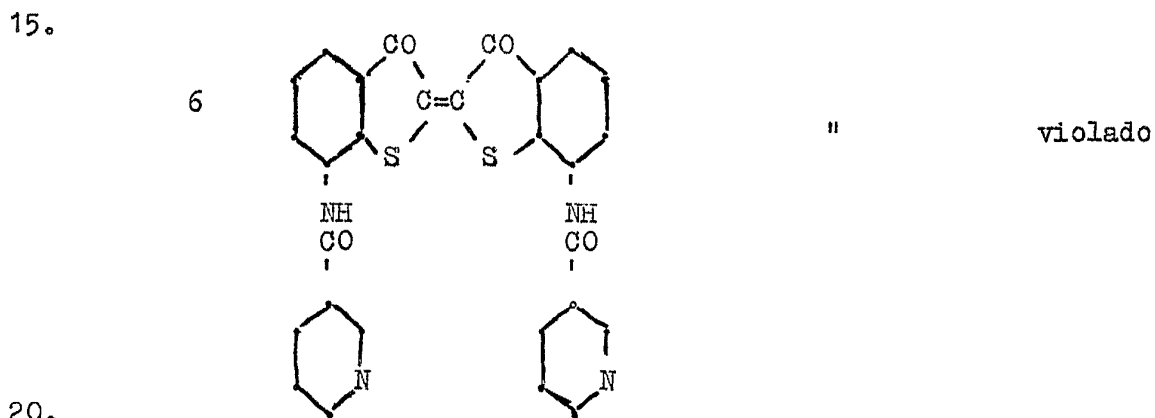
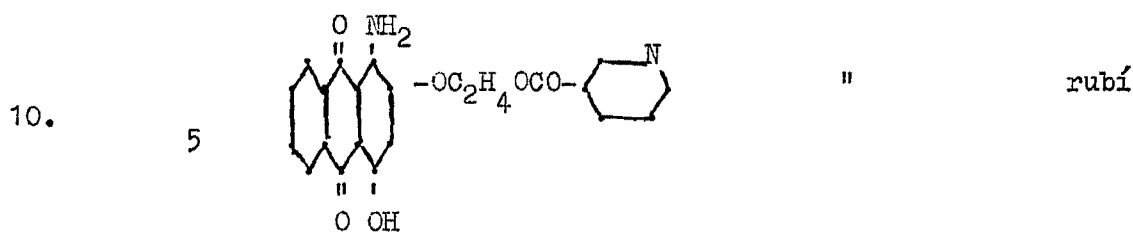
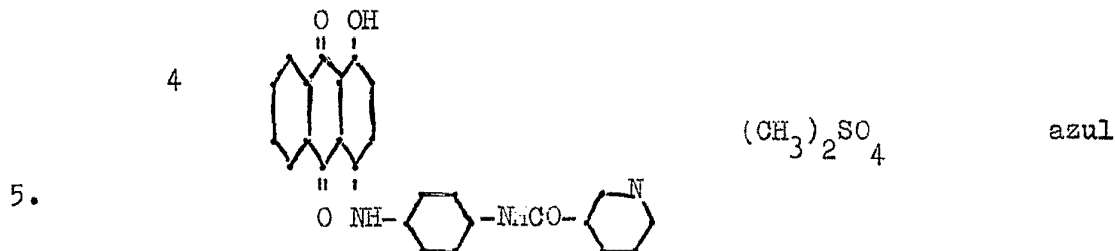
En la tabla que sigue se reseña una serie de otros colorantes que se obtienen sí, tal como antes se ha indicado, se hace reaccionar el colorante de la fórmula señalada en la columna I con el agente de alquilación expuesto en la columna II. Los colorantes obtenidos tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices indicados en la columna III.

Nº	I	II	III
10.	1 	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	violado
15.	2 	"	rojo violado
20.	3 	"	anaranjado

321866



№	I	II	III
---	---	----	-----



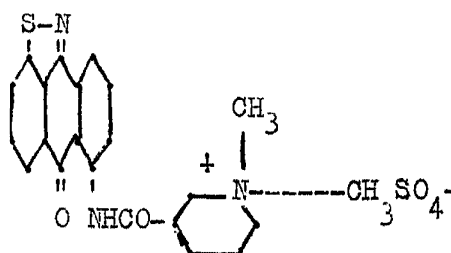
321866



EJEMPLO 5.

A una solución de 17,85 partes de 5-nicotinoilamino-1,9-isotiazolantrona en 75 partes de clorobenceno se hace afluir, agitando, una solución de 9,5 partes de sulfato de dimetilo en 50 partes de clorobenceno. Se agita la mezcla a 80° durante unas 5 horas y luego se la enfría. Se separa la capa clorobencénica, se disuelve el residuo en agua caliente, se filtra y se trata el filtrado con cloruro sódico. El colorante precipitado, de la fórmula

10.



se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos, de excelentes propiedades de solidez.

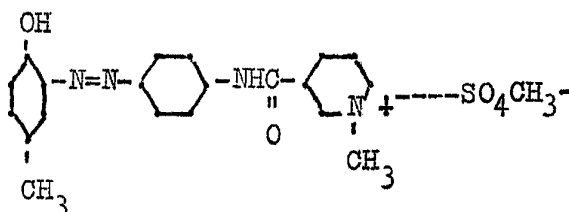
EJEMPLO 6.

15. 21,3 partes de 4-nicotilaminoanilina se diazoan, en solución de ácido clorhídrico, con nitrito sódico y se copulan en solución alcalina de carbonato sódico y a 10°, con 10,8 partes de 1-hidroxi-4-metilbenceno. Se separa el colorante y se le seca.



Se disuelve el colorante, a 110°, en 500 partes de clorobenceno seco y, a dicha temperatura, se instilan en el curso de 15 minutos 12,6 partes de sulfato de dimetilo. A continuación se prosigue la agitación durante 1½ horas a 120-125° y luego se deja enfriar. El colorante cuaternizado se precipita así por completo. Se le separa, se le disuelve en 1.500 partes de agua caliente, se le agita con carbón activo y se le clarifica por filtración. Del filtrado, el colorante puro se precipita por completo al añadir 100 partes de cloruro sódico. Después del enfriamiento, se filtra, se lava con agua helada y se seca.

El nuevo colorante, de la fórmula



15.

es un polvo amarillo, soluble en agua, que tinte las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos brillantes, de muy buena solidez a la luz.

321866

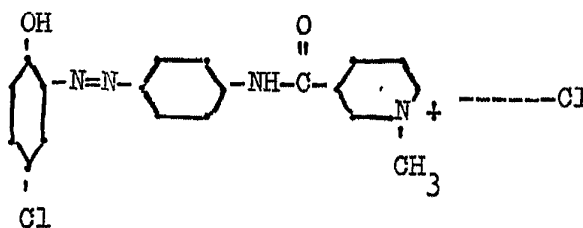
17



5. Se llega a colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con tonos semejantes y con solidez a la luz igualmente buena si, en lugar del 1-oxi-4-metilbenceno, se emplean como componente de copulación 1-oxi-4-ciclohexilbenceno, 1-oxi-4-fenilbenceno, 1-oxi-4-tercibutilbenceno o 1-oxi-4-acetilamino-benceno.

EJEMPLO 7.

10. Se diazoan 26,35 partes de cloruro de 4-(N-metilnicotinilamino)-anilina y se copulan a 0-5° con 12,85 partes de 1-oxi-4-clorobenceno en solución alcalina de carbonato sódico. Se separa el colorante y se le disuelve en 1,500 partes de ácido clorhídrico diluído, caliente. Después de clarificar por filtración con carbón activo, se precipita del filtrado, con cloruro sódico, el colorante puro, se le separa por filtración, se le lava con agua helada y se le seca. El colorante obtenido, 15. de la fórmula



20. es un polvo amarillo, que tife las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos brillantes, de excelente solidez a la luz.

321866



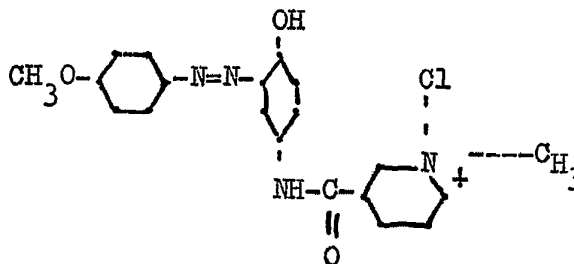
Se llega a un colorante que tñe igualmente las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos brillantes de excelente solidez a la luz, si se emplea como componente diazoico el cloruro de 4-(N-etilnicotinilamino)-anilina.

5. EJEMPLO 8.

Se disuelven en caliente 24,3 partes de 2-oxi-5-amino-4'-metoxi-1,1'-azobenceno en 200 partes de piridina y a 80°, y en el curso de 10 minutos, se añaden 14,2 partes de cloruro de ácido nicotínico. A continuación se prosigue agitando durante 1½ horas todavía a 80-85° y luego se deja enfriar. Se instila despacio la masa de reacción en 1000 partes de agua, se aísla el colorante precipitado y se le seca.

Se disuelve el colorante a 110° en 200 partes de dimetilformamida seca y en el curso de 15 minutos, se trata la solución con 12,6 partes de sulfato de dimetilo. A continuación se calienta durante 1½ horas todavía a 120-125°. Después del enfriamiento, se vierte la masa reaccional en 1500 partes de ácido clorhídrico diluido, se filtra en caliente con adición de carbón activo y se precipita del filtrado el colorante puro mediante adición de cloruro sódico. Se separa el colorante, se le lava en el filtro de succión con un poco de agua helada y se le seca. El nuevo colorante soluble en agua, de la fórmula

25.



321866

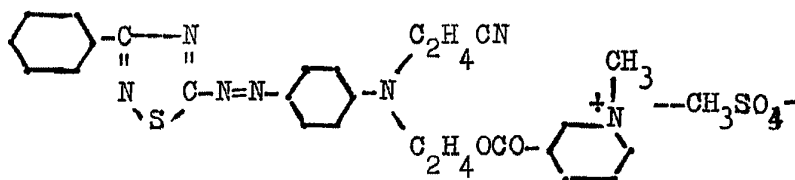


constituye un polvo amarillo, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos brillantes, de muy buena solidez a la luz.

5. Si se emplea como colorante de partida 2-hidroxi-5-amino-4'-etoxi-1,1'-azobenceno, 2-hidroxi-5-amino-4'-cloro-1,1'-azobenceno, 2-hidroxi-5-amino-1,1'-azobenceno, 4-amino-1,1'-azobenceno o 4-amino-4'-nitro-1,1'-azobenceno, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos igualmente sólidos a la luz.

10. EJEMPLO 9.

15. Se diazoan de manera conocida 2,76 partes de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol y se copulan con una solución acuosa de 6,32 partes de metosulfato de N-beta-cianoetil-N-beta-(N'-metilnicotinil)-hidroxietilanilina. Con solución de acetato sódico se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad congo. Terminada la copulación, se precipita la mezcla reaccional por salificación y se la filtra. La torta del filtro de succión se disuelve en caliente en agua, se clarifica por filtración y se vuelve a precipitar por salificación. El colorante precipitado, de la fórmula



25. se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices rojos, de excelentes propiedades de solidez.

321866



El componente de copulación empleado puede obtenerse según el procedimiento siguiente:

5. A una solución de 38 partes de N-beta-hidroxietil-N-beta-cianoetilaminilina en 120 partes de piridina se añaden, a 0-5º, 44,5 partes de clorhidrato de cloruro de ácido nicotínico. Se calienta despacio la mezcla y se la agita durante 3 horas a unos 80º. Después de dejarla enfriar, se vierte la mezcla reaccional en agua helada y se la neutraliza con solución de hidróxido sódico. Se separa por succión el éster precipitado, se le lava con agua y se le seca.
- 10.

- 29,5 partes del éster de ácido nicotínico seco se disuelven en 200 partes de clorobenceno caliente y se añade una solución de 18,9 partes de sulfato de dimetilo en 50 partes de clorobenceno. Se agita la mezcla a 90-95º durante unas 4 horas y luego se la enfría. Se separa la capa clorobencénica, se lava el producto con éter de petróleo y se le seca. La sal cuaternaria se disuelve por completo en agua y la solución puede emplearse para la copulación.
- 15.

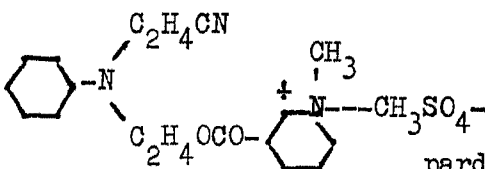
- En la tabla que sigue, se reseña una serie de otros colorantes que se obtienen si, tal como se ha indicado, se copula el componente diazoico expuesto en la columna I con el componente de copulación expuesto en la columna II.
- 20.

321866



Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Matiz
----	---------------------	--------------------------	-------

5. 1 2,6-dicloro-4-nitro-anilina



pardo
amari-
lento

10. 2 2-amino-5-nitro-tiazol

"

violado

15. 3 2-amino-6-nitro-benzotiazol

"

rubí

20. 4 2-amino-6-ciano-benzotiazol

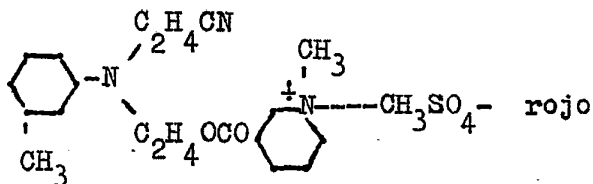
"

rojo



321866¹⁷

5 2-cloro-4-nitro-
-anilina



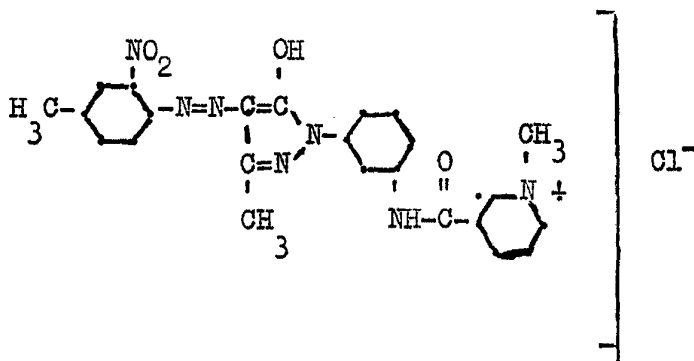
5.

EJEMPLO 10.

10. Se diazoan 15,2 partes de 3-nitro-4-amino-tolueno y se copulan, en solución alcalina de carbonato sódico, con 18,9 partes de 1-[3'-aminofenil]-3-metil-pirazolona-(5). Se separa el colorante y se le seca. Luego se le hace reaccionar, conforme al ejemplo 8, con cloruro de ácido nicotínico y se le cuaterniza con sulfato de dimetilo.

El nuevo colorante soluble en agua, de la fórmula

15.



constituye un polvo amarillo, que tifie las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos brillantes, de muy buena solidez

321866



366

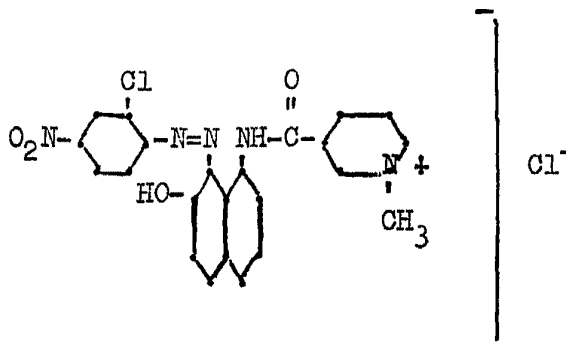
a la luz.

5. Si se emplea como componente diazoico 2-nitroanilina, 2-nitro-4-cloroanilina o 2-nitro-4-metoxianilina, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de la misma solidez a la luz.

Igualmente se originan muy buenos colorantes si se emplean, como componente de copulación, la 1-[4'-aminofenil]-3-metilpirazolona-(5), la 1-[2'-aminofenil]-3-metilpirazolona-(5) o la 1-[beta-oxietil]-3-metilpirazolona-(5).

EJEMPLO 11.

10. Se diazoan 17,25 partes de 2-cloro-4-nitroanilina y se copulan en solución alcalina de carbonato sódico con 26,4 partes de 1-nicotinilamino-7-oxinaftalina. Se separa el colorante, se le seca y se le cuaterniza de la manera ordinaria en clorobenceno, con sulfato de dimetilo.
15. El nuevo colorante soluble en agua, de la fórmula



20. constituye un polvo pardo, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices de rojo escarlata, de muy buena solidez a la luz.

321866



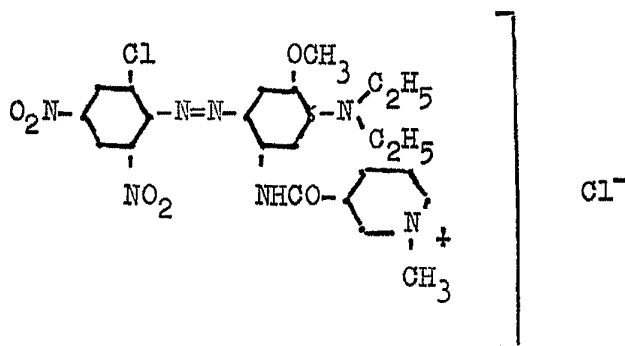
Si se emplean, como componente diazoico, 2-amino-5-nitrofenil-metilsulfona, 2-amino-5-nitrotolueno, 2- o 4-nitro-anilina o 2-nitro-4-cloroanilina, se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas.

5. EJEMPLO 12.

Se diazoan 21,75 partes de 4,6-dinitro-2-cloroanilina y se copulan en solución de ácido acético con 30 partes de 2-(N-dietilamino)-4-nicotinilamino-anisol. Se separa el colorante se le seca y se le cuaterniza con sulfato de dimetilo en nitro-benceno.

10.

El nuevo colorante soluble en agua, de la fórmula



15. constituye un polvo obscuro, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices azules rojizos, de muy buena solidez a la luz.

Si se emplea como componente diazoico 2-nitro-4-cloro-anilina, 2-ciano-4-nitroanilina o 4,6-dinitro-2-bromo-anilina, se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas.

20.

32186



Asimismo se originan colorantes muy buenos si se emplean como componentes de copulación 2-(N-dimetilamino)-4-nicotinilamino-anisol o 2-(N,beta-cianoetil-N-metilamino)-4-nicotinilamino-anisol.

EJEMPLO 13.

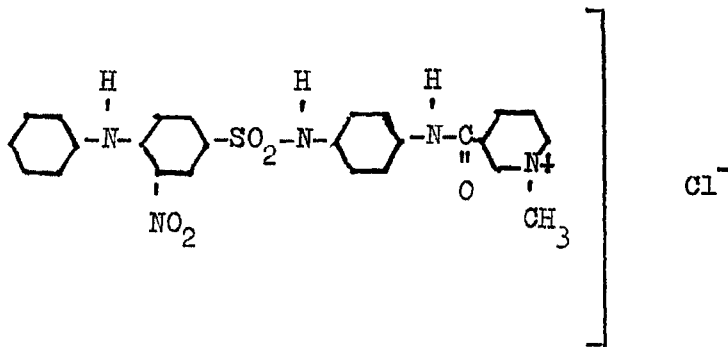
5.

38,4 partes de 4'-aminoanilida de ácido 2-nitro-difenilamino-4-sulfónico se tratan, en 200 partes de piridina y a temperatura de 80-85°, con 19,2 partes de cloruro de N-metilo-cloruro de ácido nicotínico y se prosigue agitando durante 3 horas a la temperatura de 80 a 85°. Luego se vierte la mezcla reaccional en 1000 partes de agua, se la trata con óxido clorhídrico hasta reacción ácida congo y se filtra en caliente con carbón activo. Del filtrado se precipita con cloruro sódico el colorante, se separa éste y se le seca en vacío.

10.

15.

El nuevo colorante soluble en agua, de la fórmula



20.

constituye un polvo amarillo, que tinte las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de muy buena solidez a la luz.

321866



- Se originan colorantes de propiedades igualmente buenas, si se emplea como material de partida N, beta-oxietilamida de ácido 2-nitrodifenilamino-4-sulfónico, N, beta-aminoetilamida de ácido 2-nitrodifenilamino-4-sulfónico,
5. éter beta-oxietílico de ácido 2-nitrodifenilamino-4-sulfónico o etilamida de ácido 4'-amino-difenilamino-sulfónico.

El cloruro de N-metilo-cloruro de ácido nicotínico se prepara del modo siguiente:

- Se agitan a 110-115°, durante 1½ horas, 12,3 partes de ácido nicotínico en 70 partes de sulfato de dimetilo.
10. Después del enfriamiento hasta 0°, se filtra y se disuelve el residuo en agua. Se neutraliza con hidróxido de bario y se filtra con adición de carbón activo. El filtrado se trata con ácido clorhídrico hasta reacción ácida congo y se concentra en el evaporador giratorio.
- 15.

- El preparado seco hasta polvo y finalmente pulverizado se incorpora, a la temperatura ambiente, a 20 partes de cloruro de tionilo y, agitando energicamente, se aumenta la temperatura de 20° a 68° en el curso de 20 minutos. Ello hace
20. que el producto entre en disolución, con intenso desprendimiento de anhídrido sulfuroso y gas clorhídrico. Cuando cesa el desprendimiento de gas, se destila el exceso de cloruro de tionilo. El cloruro de metilo-cloruro de ácido nicotínico se precipita en forma de substancia blanca y cerosa, que puede
25. utilizarse directamente.

EJEMPLO 14.

30,4 partes de 3-oxi-4'-amino-quinofalona se tra-

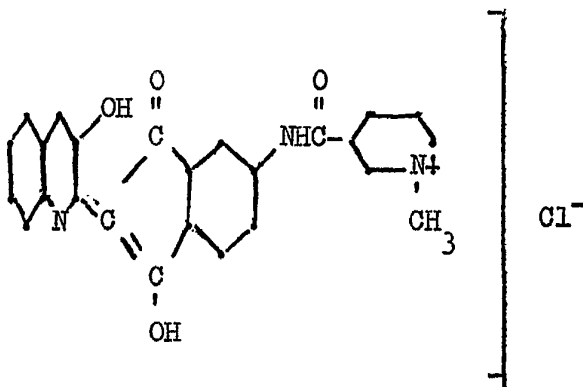
321866



5. tan, en 300 partes de piridina y a temperatura de 80 a 85°, con 19,2 partes de cloruro de N-metilo-cloruro de ácido nicotínico y se prosigue agitando durante 3 horas a la temperatura de 80 a 85°. Luego se vierte la masa reaccional en 1200 partes de agua, se la trata con ácido clorhídrico hasta reacción ácida congo y se filtra en caliente con carbón activo. Del filtrado se precipita con cloruro sódico el colorante, se separa éste por succión y se le seca en vacío.

El nuevo colorante soluble en agua, de la fórmula

10.



constituye un polvo amarillo, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de muy buena solidez a la luz.

15. Se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas mediante reacción de 3-óxi-3'-amino-quinofalona o 3,4'-dioxiquinofalona con cloruro de N-metilo-cloruro de ácido nicotínico.

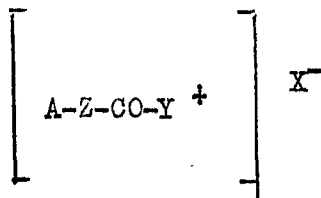


321866

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 674/65 del 18 de enero de 1965, y nº del 13 de diciembre de 1965, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la síntesis de colorantes básicos, de la fórmula



10.

donde

- A significa un radical de colorante orgánico desprovisto de grupos hidrosolubilizantes ácidos,
- 15. Z significa un átomo de oxígeno o un grupo imino,
- Y⁺ significa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, que presenta como miembro cíclico un átomo de nitrógeno cuaternario, y
- X significa un anión,

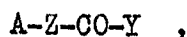
20. caracterizado por:

= 39 =

321866



- a) tratarse con agentes de alquilación un colorante de la fórmula



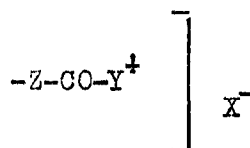
donde

5. A y Z tienen el significado expuesto antes, e

Y significa un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que presenta como miembro cíclico un átomo de nitrógeno,

o bien

- b) transformarse un producto intermedio de colorante, que contiene el radical de la fórmula
- 10.



mediante reacciones apropiadas (por ejemplo, mediante condensación o copulación), en el colorante final,

o bien

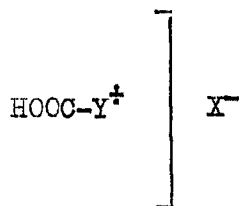
- c) acilarse un colorante que contiene el radical de la fórmula



321866

- Z - H

con un haluro de un ácido carboxílico de la fórmula

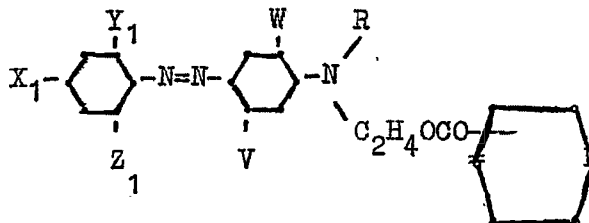


5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de colorantes de la fórmula indicada en los que A significa el radical de un colorante azoico, antraquinónico, nitroso, estirílico o quinofthalónico.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de colorantes de la fórmula indicada en los que Y significa un radical piridínico.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con agentes de alquilación un colorante azoico de la fórmula

15.





321866

donde

X₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo ciano, carboalcoxi, alkilsulfonilo, fenilazo o nitro,

5. Y₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alkilo, alcoxi, trifluorometilo, carboalcoxi o ciano, y

Z₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,

debiendo uno por lo menos de los radicales

10. X₁ e Y₁ significar un grupo nitro, carboalcoxi, ciano, alkil-sulfonilo o fenilazo,

V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alkilo, alcoxi o acilamino,

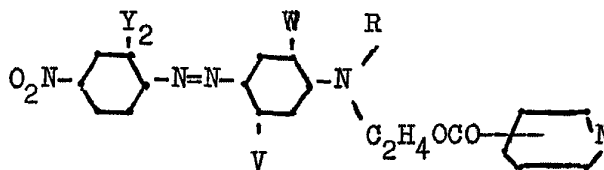
W significa un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo o alcoxi, y

15.

R significa un grupo alkilo, cianoalkilo, alcoxi-alkilo o aciloxialkilo,

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por partirse de colorantes de la fórmula

20.



321866 

donde

Y_2 significa un átomo de halógeno o un grupo ciano, y
V, W y R tiene el significado expuesto antes.

5. 6. Procedimiento para la síntesis de colorantes
básicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
que consta de 42 hojas, foliadas y escritas a máquina por una
sola de sus caras.

Madrid, a 17 de enero de 1966

10.

p.a. **JAIME ISERN**

