

Case 2209<sup>+</sup>



328778

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

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

- . -

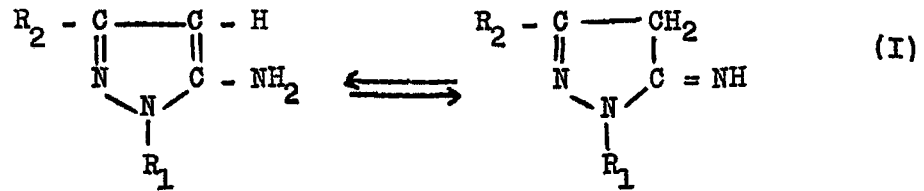
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes monoazoicos catiónicos, un procedimiento para su preparación, a su utilización para teñir material de acrilonitrilo polímero y de acrilonitrilo copolímero, así como también como producto industrial el material de acrilonitrilo polímero y copolímero teñido con estos colorantes.

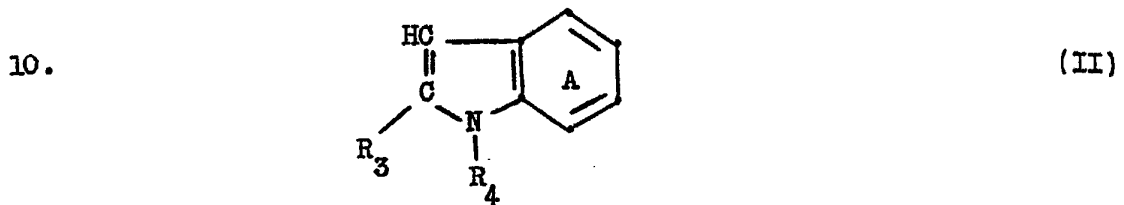
Se ha hallado que se obtienen colorantes monoazoicos catiónicos valiosos cuando el compuesto diazoico de un 5-amino-pirazol de la fórmula I



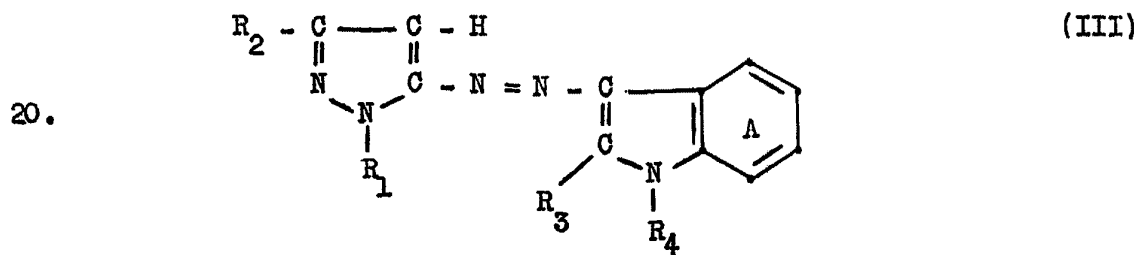
328778



se copula con un compuesto de indol de la fórmula II



15. que copula en posición 3, para llegar a un colorante amonazoico de la fórmula III

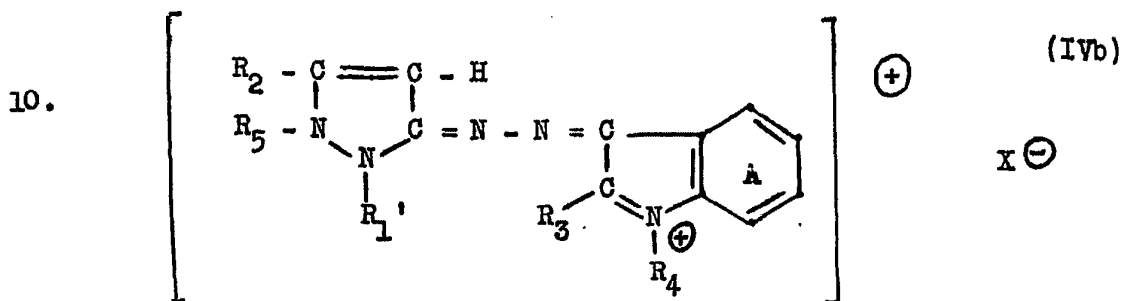
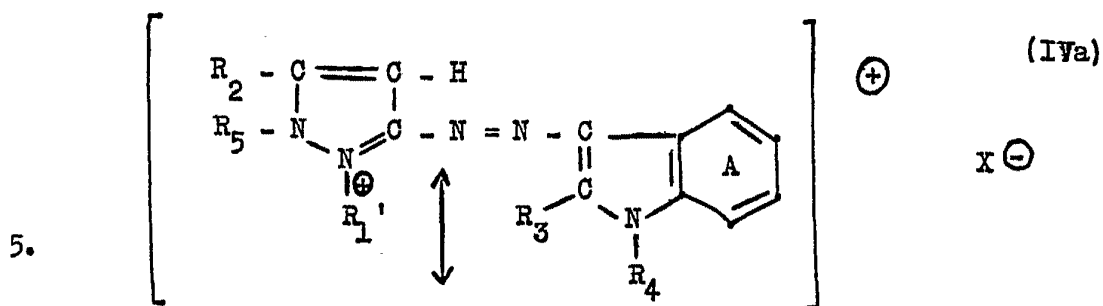


en cuyas fórmulas

25.  $R_1$  significa hidrógeno, un radical alquílico, cicloalquílico o arílico substituido, sin embargo exento de grupos



328778



15.

En estas fórmulas

$\text{R}_1'$  significa un radical alquílico, cicloalquílico o arílico no sustituido o sustituido, exento sin embargo de grupos que disocian ácido en agua,

20.  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y A tienen la significación indicada en las fórmulas I, II y III,

$\text{R}_5$  significa un radical alquílico no sustituido o sustituido no ionógeno, y

$\text{X}^\ominus$  significa el anión de un ácido inorgánico u orgánico.

25.

Si  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  significan un grupo alquílico se trata de preferencia de un grupo alquílico inferior con, por ejem-



- plo, de 1 a 4 átomos de carbono. Si  $R_1$  representa un grupo cicloalquílico, el mismo es ventajosamente de 6 miembros como el radical ciclohexílico. Si  $R_1$ ,  $R_3$  y  $R_4$  significan un grupo alquílico sustituido, se trata, por ejemplo, de un grupo bencílico, hidroxialquílico, alcoxialquílico o cianalquílico. Si  $R_1$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan un grupo arílico, el mismo es carbocíclico y ventajosamente mononuclear. El grupo arílico, en especial el grupo fenílico, en la posición de  $R_1$  puede contener sustituyentes que no disocian ácido en agua, por ejemplo grupos alquílicos inferiores, grupos alcoxi inferiores, halógenos, como flúor, cloro o bromo, grupos de éster de ácido carboxílico, de éster arílico de ácido sulfónico, de amida de ácido carboxílico y de amida de ácido sulfónico (incluso grupos de amida de ácido carboxílico y de ácido sulfónico sustituidos en nitrógeno), grupos alquilsulfonilo, arilsulfonilo, nitro, ciano o trifluorometilo. Si  $R_3$  y  $R_4$  significan un grupo arílico, se trata de preferencia de el radical fenílico no sustituido.

- Si  $R_2$  significa un radical carbalcoxi, se trata en especial del grupo carbometoxi, carboetoxi, de un grupo carbopropoxi o carbobutoxi. Si  $R_2$  representa un radical de amida de ácido carboxílico N-sustituida, pueden entrar en consideración como sustituyentes de N particularmente grupos alquílicos inferiores. Si  $R_2$  significa un radical arílico, éste es de preferencia mononuclear y carbocíclico.

- El anillo bencénico A puede estar no sustituido o contener uno o varios sustituyentes que no disocian ácido en



agua, de preferencia grupos alquílicos inferiores, grupos alcoxi inferiores o halógeno, como cloro o bromo.

En los compuestos ventajosos de las fórmulas I, II, III y IV:

5.  $R_1$  o bien  $R_1'$  significan un radical alquílico inferior o en especial el radical fenílico,  
 $R_2$  significa un radical alquílico inferior, sobre todo el radical metílico,  
 $R_3$  significa un radical alquílico inferior, particularmente el radical metílico o también el radical fenílico, y  
10.  $R_4$  significa hidrógeno o un radical alquílico inferior, sobre todo el radical metílico, y el radical bencénico A no contiene otros substituyentes.  
15. El radical alquílico  $R_5$  muestra de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono; como substituyentes no ionógenos pueden mostrar por ejemplo un grupo carbalcoxi, de amida de ácido carboxílico, un grupo fenílico o el grupo ciano. En los grupos  
20. alquílicos fenilsustituidos se trata de preferencia del radical bencílico.  
Como anion de un ácido inorgánico  $X^{\ominus}$  representa, por ejemplo, el ion de cloro, de bromo, de yodo o de sulfato o anion de un hidrácido metálico, por ejemplo el anion de tricloruro de zinc. Como anión de un ácido orgánico  $X^{\ominus}$  significa, por ejemplo, un ion de sulfato alquílico, un ion de sulfonato  
25.



arilico, como el ion de sulfonato bencénico o de sulfonato p-toluénico, o también ion de oxalato.

- Los materiales de partida de la fórmula I son en gran parte conocidos, o se pueden preparar según modo y forma de por si conocidos, por ejemplo mediante reacción de cianometilcetonas o sus iminas con hidracinas correspondientes  $R_1$  substituidas.
- 5.

Como ejemplos de componentes diazoicos apropiados se citan;

10. el 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol, el 1-ciclohexil-3-metil-5-aminopirazol, el 1,3-dimetil-5-aminopirazol, el 1-etil-3-metil-5-aminopirazol, el 1-isopropil-3-metil-5-aminopirazol, el 3-metil-5-aminopirazol, el 1-(3'-metilfenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(4'-bromofenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(3'-metoxifenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(3'-metilsulfonilfenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(4'-nitrofenil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-fenil-3-etil-5-aminopirazol, el 1,3-difenil-5-aminopirazol, el 1-(beta-cianoetil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(beta-hidroxi-etil)-3-metil-5-aminopirazol, el 1-(beta-metoxietil)-3-metil-5-aminopirazol o el 1-fenil-3-carbamil-5-aminopirazol.
- 15.
- 20.

- La diazoación de los 5-aminopirazoles de la fórmula I se efectúa convenientemente con ácido nitrosilsulfúrico en ácidos oxigenados inorgánicos concentrados, como en ácido sulfúrico al 50% por lo menos, o en ácido fosfórico, o en ácidos
- 25.



carboxílicos orgánicos concentrados, como en ácido fórmico, ácido acético (ácido acético glacial) o ácido propiónico.

- Asimismo los compuestos de indol que copulan en posición 3 son en gran parte conocidos, como por ejemplo el indol,
5. los 2-alquil-indoles, los 2-aril-indoles, los 1,2-dialquil-indoles o los 1-alquil-2-aril-indoles ("alquilo" significa aquí de preferencia un alquilo inferior, "arilo" un radical de la serie bencénica). El anillo bencénico de los indoles puede
10. contener substituyentes de la clase arriba citada, de preferencia está, sin embargo, no substituido. Son ejemplos de componentes de copulación especialmente favorables: el indol, el 2-metil-indol, el 2-fenil-indol, el 1-metil-2-fenil-indol, el 1,2-dimetil-indol, el 1-beta-cianoetil-indol, el 1-beta-cianoetil-2-metil-indol o el 1-beta-cianoetil-2-fenil-indol, además,
15. asimismo, el 4-cloro-indol, el 5-metil-2-fenil-indol, el 5-cloro-2-metil-indol, el 5-cloro-2-fenil-indol, el 5-metoxi-2-fenil-indol, el 5-metoxi-2-metil-indol o el 2,5-dimetil-indol.

- La copulación del compuesto diazoico de un 5-aminopirazol de la fórmula I con un compuesto de indol de la fórmula II
20. que copula en posición 3 al grupo amino para llegar a colorantes monoazoicos de la fórmula III, se efectúa según métodos de por sí conocidos, convenientemente en medio acuoso-ácido, ventajosamente a un valor de pH de 4 a 6, y de preferencia a temperaturas bajas.

25. Los colorantes monoazoicos de la fórmula III son nuevos y pueden utilizarse, por ejemplo, en dispersión acuosa para



teñir material fibroso hidrófobo, ventajosamente los de ésteres de la celulosa, particularmente de acetato de celulosa, como di- y tri-acetato de celulosa o de poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como tereftalatos de polietilenglicol o tereftalatos de polihexahidroxilidol.

Ésteres de alcohol aptos para reacción, con los cuales se hacen reaccionar los colorantes monoazoicos de la fórmula III para llegar a los compuestos cicloamónicos de la fórmula IV, son por ejemplo el éster metílico, éster etílico, éster n-propílico, éster n-butílico, éster beta-cianoetílico, éster beta-carbamoiletílico, éster bencílico del ácido clorhídrico, del ácido bromhídrico, del ácido yodhídrico, el sulfato dimetílico, el sulfato dietílico, el éster metílico, y el éster etílico del ácido bencensulfónico o del ácido p-toluensulfónico, además el éster alquílico del ácido bromhídrico (con un radical alquílico preferentemente desde 1 a 4 átomos de carbono). En lugar de ciertos ésteres de alcohol substituidos puede utilizarse asimismo sus fases previas, por ejemplo en lugar de cloruro o bromuro beta-cianoetílico o beta-carbamoiletílico, el acrilonitrilo o bien la amida acrílica en presencia de ácido clorhídrico o bien bromhídrico concentrado.

La reacción de un colorante monoazoico de la fórmula III con un éster de alcohol apto para reacción para llegar al compuesto cicloamónico de la fórmula IV se realiza, convenientemente, mediante calentamiento de las dos materias, eventualmente en un disolvente orgánico que no participa en la reacción. Di-



solventes apropiados son, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos halogenados o nitrados eventualmente, como tolueno, xileno, halobencenos o nitrobenzenos, o hidrocarburos alifáticos eventualmente halogenados, por ejemplo tricloroetileno o tricloroetano.

5. Los nuevos compuestos cicloamónicos de la fórmula IV son accesibles como sales de los ácidos de los ésteres de alcohol o bien ésteres de alcohol, según la definición utilizados para su preparación, asimismo como sales de color de ácidos inorgánicos u orgánicos. Por consiguiente, se trata en primer lugar de
10. cloruros, bromuros, yoduros, metosulfatos, etosulfatos, bisulfatos, bencensulfonatos o p-toluensulfonatos. En caso deseado, pueden prepararse asimismo, mediante reacción doble, sales de otros ácidos, por ejemplo oxalatos, por medio de adición de ácido oxálico. También se dejan preparar sales dobles, por ejemplo,
15. con los haluros de colorante y sales de zinc y de cadmio correspondientes.

- Los nuevos compuestos de la fórmula IV son la mayoría bien solubles en agua, en especial cuando están presentes como sales de un ácido inorgánico o de ácido sulfónico orgánico. Son
20. utilizables en una amplia zona de pH (2-8) y se revelan desde amplia hasta totalmente sobre el material fibroso de acrilonitrilo polímero o copolímero a color abierto o en baño de color cerrado bajo presión, en solución acuosa, neutra o -ventajosamente- en solución débilmente ácida, eventualmente en presencia de agentes humectantes de acción dispersante, como en presencia de productos de condensación de óxidos de alquileo con alcoholes
- 25.



superiores, y dan sobre este material tinciones amarillas, amarillo-rojizas y anaranjadas, sólidas a la humedad, como sólidas al lavado y en especial sólidas al deslustrado y a la luz.

- Las extracciones de color de las sales de colorante preparadas según la invención sobre fibras de poliacrilonitrilo son esencialmente superiores en la solidez a la luz, a las extracciones de color de los compuestos análogos 1,2,4-triazólicos descritos en la patente francesa Nº 1,308.398.
- 5.

- Los ejemplos que siguen ilustran la invención. En ellos las temperaturas se indican en grados celsius.
- 10.

#### EJEMPLO 1

- Bajo agitación se adiciona a gotas, en el término de 2 horas, ácido nitrosilsulfúrico, que corresponde a 3,45 g de nitrito sódico, en la solución enfriada de -5 a 0º, de 8,6 g de 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol en ácido sulfúrico al 60%. A continuación la mezcla reaccional se deja reposar a la misma temperatura durante otra hora. La solución así obtenida de la sal diazoica se trata con una solución de 6,6 g de 2-metilindol, 150 g de agua y 100 g de dimetilformamida, con lo que se produce inmediatamente la copulación y se inicia la precipitación del colorante azoico formado. Mediante refrigeración exterior y machacado de hielo se obtiene la temperatura de la mezcla reaccional de 5º a 10º, y mediante adición a gotas de lejía de sosa se lleva el valor de pH de la mezcla de copulación a 5, se filtra el colorante monoazoico, de color amarillo, difícilmente so-
- 15.
- 20.
- 25.

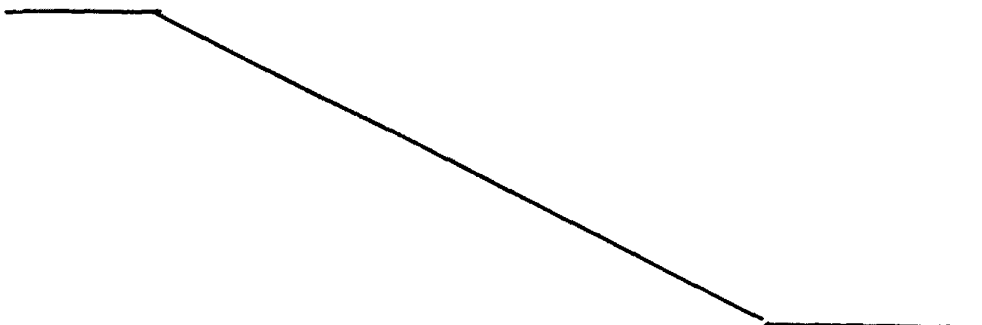


luble en agua y se le lava con agua abundante.

5. Con ligninsulfonato y dinaftilmetensulfonato sódico como humectante se muele en suspensión acuosa, el colorante finamente disperso tinte fibras de tereftalato de poliglicol, lo mismo que fibras de seda al acetato o de triacetato de celulosa en tonos de color anaranjado brillante.

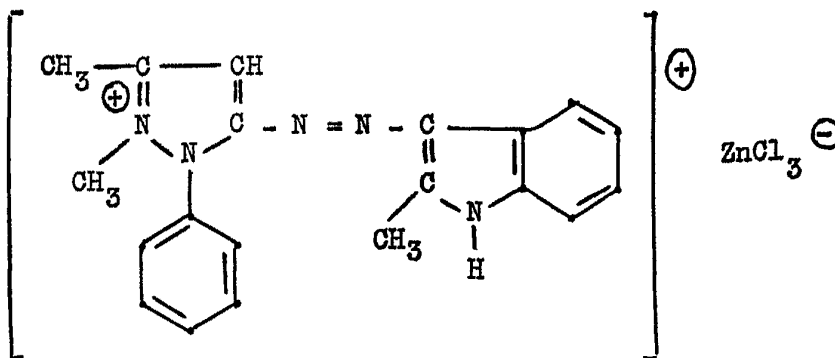
10. A una solución de 6,4 g del colorante azoico así obtenido, secado en vacío, en 200 g de clorobenceno, se deja afluir, en el término de 2 minutos y a 120-130°, 2,6 g de sulfato dimetílico en 10 g de clorobenceno y la mezcla reaccional se conserva durante una hora a ebullición. Luego se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se trata con 200 g de agua y el disolvente orgánico se elimina mediante destilación por vapor de agua. La solución acuosa del colorante básico se clarifica
15. con un poco de carbón animal y a continuación la sal de colorante precipita con 3 g de cloruro de zinc y cloruro sódico como sal doble de cloruro de zinc.

La sal de colorante anaranjado, que corresponde a la fórmula



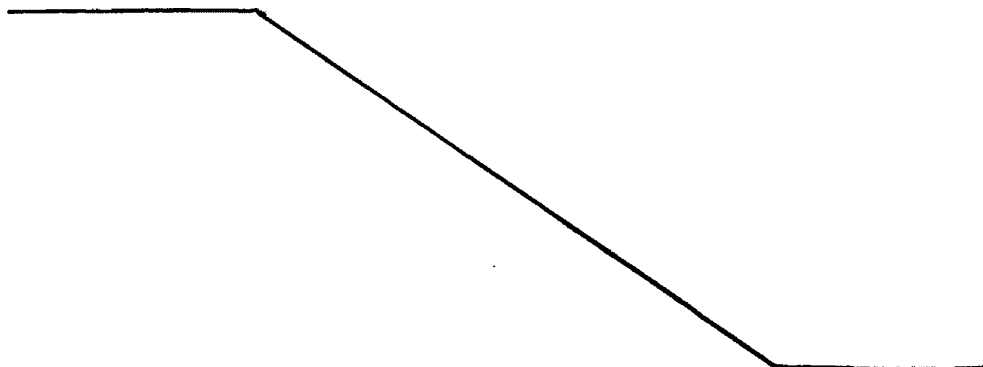


5.



10. se disuelve en agua con color anaranjado-amarillento y tinte fibras de poliacrilonitrilo, en baño ácido acético, con tonos de color anaranjado-amarillento brillantes, de solidez característica a la luz.

- Se obtienen colorantes con propiedades similares, cuando se utiliza como componentes de coloración, en lugar de 6,6 g de 2-metil-indol, dosis equivalentes de uno de los compuestos de indol indicados en la siguiente Tabla 1 y se efectúa usualmente el procedimiento anterior.





T A B L A 1

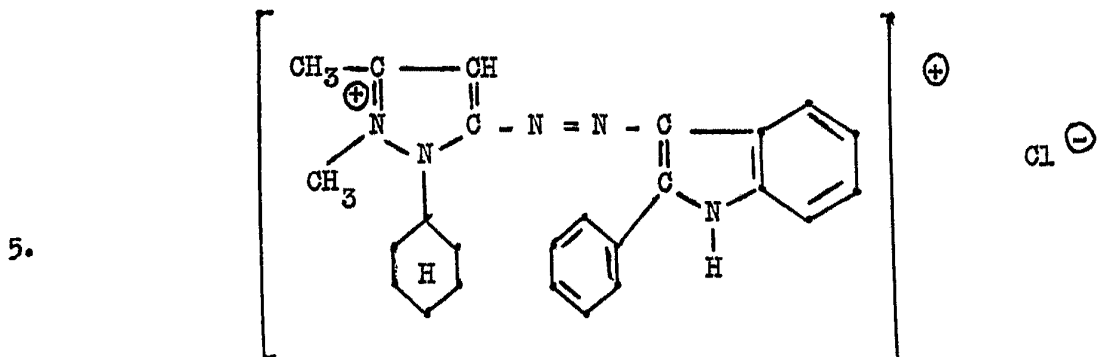
Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
2	1-Fenil-3-metil-5-aminopirazol	2-Fenilindol	anaranjado-amarillento
3	"	1,2-Dimetilindol	"
4	"	1-Metil-2-fenilindol	"
5	"	Indol	amarillo-rojizo
6	"	2,5-Dimetilindol	anaranjado-amarillento
7	"	2-Fenil-5-metilindol	"
8	"	2-Metil-5-clorindol	"
9	"	2-Fenil-5-metoxi-indol	"
10	"	2-Metil-1-beta-cianoetil-indol	"
11	"	2-Fenil-1-beta-cianoetil-indol	"
12	"	4-Clorindol	amarillo-rojizo
13	"	1-Beta-cianoetilindol	"



E J E M P L O 14

8,9 g de 1-ciclohexil-3-metil-5-aminopirazol se disuelven en 30 g de ácido sulfúrico concentrado y se diazoa, a -5°, con ácido nitrosilsulfúrico, que corresponde a 3,45 g de nitrito sódico. A la solución diazoica diluida con 500 c de hielo se adiciona, a gotas, a 0°, una solución de 9,6 g de 2-fenil-indol en 100 g de dimetilformamida. A continuación se neutraliza el ácido mineral mediante instilación gota a gota de lejía de sosa hasta un valor de pH de 4, luego se succiona el colorante monoazoico formado, se lava con agua abundante y se seca en vacío.

A una solución de 3,8 g de este colorante monoazoico en 100 g de clorobenceno se adiciona, a gotas y a temperatura hirviente, 1,4 g de sulfato dimetílico en 10 g de clorobenceno. Con ello la solución amarilla se tiñe de anaranjado y el colorante precipita en forma oleosa. Tras el enfriado, la mezcla reaccional se trata con 200 g de agua y la mezcla se somete a una destilación de vapor de agua, con lo que destila el disolvente orgánico. Para otra purificación se clarifica la solución de colorante caliente con un poco de carbón animal y la sal de colorante se precipita con cloruro sódico y se filtra. La sal de colorante es un polvo de color rojo-anaranjado, que se disuelve en agua con color anaranjado-amarillento. Corresponde a la fórmula

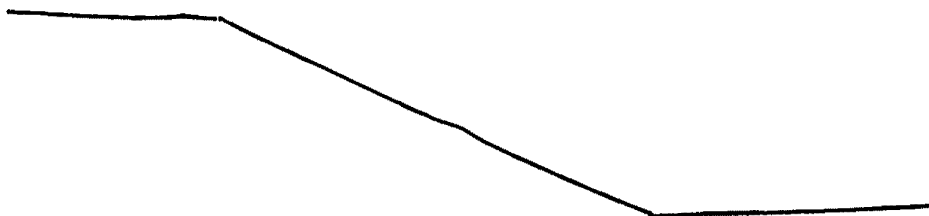


10. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en baño ácido acético, en tonos de color amarillo-anaranjados, de solidez característica a la luz y al deslustrado.

En lugar de clorobenceno, pueden utilizarse asimismo otros disolventes orgánicos inertes, como xileno, tolueno, o-diclorobenceno, tetralina, tricloroetileno o tetracloroetano.

15. Se obtienen colorantes con propiedades similares, cuando en lugar de 8,9 g de 1-ciclohexil-3-metil-5-aminopirazol se utiliza, en el Ejemplo precedente, dosis equivalentes de uno de los componentes diazocicos relacionados en la siguiente Tabla 2, y se procede en forma igualmente similar a como se indica en el Ejemplo 14.

20.





T A B L A 2

Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
15	5,51 g de 1,3-dimetil-5-aminopirazol	2-Fenilindol	anaranjado-amarillento
16	6,15 g de 1-etil-3-metil-5-aminopirazol	"	"
17	6,95 g de 1-iso-propil-3-metil-5-aminopirazol	"	"
18	9,3 g de 1-(3'-metilfenil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
19	9,3 g de 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
20	10,38 g de 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
21	10,65 g de 1-(3'-metoxi-fenil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
22	12,55 g de 1-(3'-metilsulfonil-fenil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
23	9,35 g de 1-fenil-3-etil-5-aminopirazol	"	"



TABLA 2 (continuación)

Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
24	10,9 g de 1-(4'-nitrofenil)-3-metil-5-aminopirazol	2-Fenilindol	anaranjado-amarillento
25	11,9 g de 1,3-difenil-5-aminopirazol	"	"
26	6,8 g de 1-(beta-cianoetil)-3-metil-5-aminopirazol	2-metilindol	amarillo
27	7,1 g de 1-(beta-hidroxietil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
28	7,8 g de 1-(beta-metoxietil)-3-metil-5-aminopirazol	"	"
29	10,1 g de 1-fenil-3-carbamil-5-aminopirazol	"	"



E J E M P L O 30

5. Se deja instilar a gotas, a 0°, la solución de 9,2 g de 1-beta-cianoetil-2-metilindol en 100 g de dimetilformamida a una solución diazoica, preparada a partir de 6,5 g de 1-etil-10. -3-metil-5-aminopirazol en 100 g de ácido acético glacial y 10 g de ácido sulfúrico con ácido nitrosil sulfúrico (que corresponde a un contenido de 3,45 g de nitrito sódico). Luego se agita la mezcla durante 30 minutos, a continuación se trata en forma de porciones con 500 g de agua y se neutraliza la reacción de ácido mineral mediante instilación a gotas de una solución acuosa de acetato sódico, el colorante amarillo formado se succiona, se le lava con agua abundante y se le seca.

15. 3,2 g del colorante seco se disuelven en 100 g de clorobenceno y se etila con 1,7 g de sulfato dietílico, con lo que la sal de colorante precipita parcialmente en forma oleosa. Tras el enfriado se decanta el disolvente y la resina que queda se lava con un poco de benceno. Para otra purificación, se disuelve el colorante en 250 g de agua caliente y precipita de 20. la solución con cloruro de zinc y cloruro sódico, clarificada con un poco de carbón animal y se filtra. La sal de colorante es un polvo rojo-anaranjado que se disuelve en agua con color amarillo-anaranjado. Corresponde a la fórmula





T A B L A 3

Nº	Componentes de copulación	Agente de alquilación	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
31	2,5-Dimetilindol	Sulfato dietílico	anaranjado-amarillento
32	2-Fenilindol	Ester metílico del ácido p-toluensulfónico	"
33	2-Metilindol	Bromuro bencílico	"
34	2-Fenilindol	Bromuro bencílico	"
35	"	Ester etílico del ácido bromoacético	"
36	"	Amida del ácido bromoacético	"
37	"	Ester metílico del ácido bromoacético	"
38	2,5-Dimetilindol	Amida del ácido bromoacético	"
39	2,5-Dimetilindol	Ester metílico del ácido p-toluensulfónico	"
40	2-Fenilindol	Ester etílico del ácido p-toluensulfónico	"
41	5-Metoxi-2-metilindol	2-Bromopropionitrilo	"
42	2,5,6-Trimetilindol	Sulfato dimetílico	"
43	2,5-Dimetil-6-cloroindil	"	"



328778



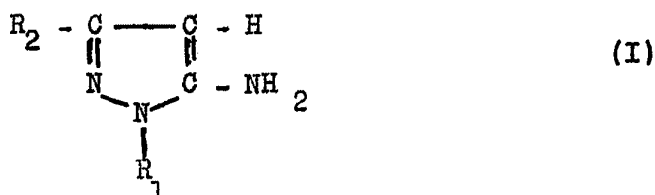
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 9536/65 del 7 de Julio de 1.965.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos catiónicos, caracterizado porque el compuesto diazoico de un 5-aminopirazol de la fórmula I

10.



se copula con un compuesto de indol que copula en posición 3, de la fórmula II

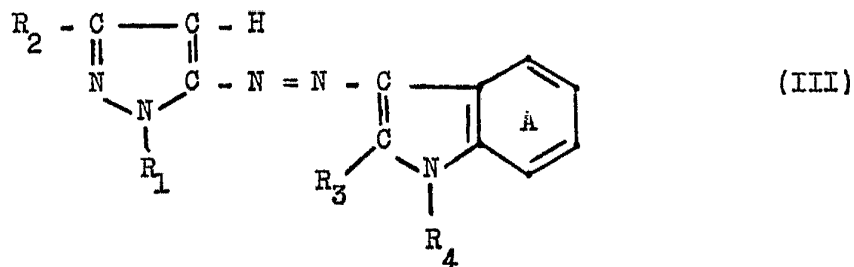
15.



20.

para llegar a un colorante monoazoico de la fórmula III

328778



en cuyas fórmulas

10.  $R_1$  significa hidrógeno, un radical alquílico, cicloalquílico o arílico no sustituido o sustituido, exento sin embargo de grupos que disocian ácido en agua,
- $R_2$  significa un radical alquílico, arílico, carbalcoxi o un radical de amida de ácido carboxílico N-sustituido o no,
15.  $R_3$  y  $R_4$  significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico o arílico no sustituido o sustituido, exento sin embargo de grupos que disocian ácido en agua, y el radical bencénico A puede contener substituyentes que no disocian ácido en agua,
20. y se hace reaccionar este colorante monoazoico con el éster apto para reacción de un alcohol no sustituido o sustituido no ionogeno con un ácido inorgánico u orgánico para llegar a un compuesto cicloamónico de la fórmula IV



328778



radical alquílico inferior o el radical fenílico, y  $R_4$  significa hidrógeno o un radical alquílico inferior.

4.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos catiónicos.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 6 de Julio de 1.966.

P. S. JAIME ISEBA

  
Firmado: JOSE RODRIGUEZ