



342581

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 BASICOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

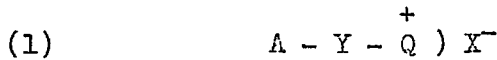
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes
exentos de grupos ácidos, acuosolubles, en especial de gru-
pos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, que contienen
por lo menos un radical heterocíclico, cuyo átomo de nitro-
5. geno cuaternario esta enlazado sobre un puente de oxígeno
en un átomo de carbono de un grupo alquílico de la molécula
de colorante. Por consiguiente se refiere sobre todo a
colorantes de la fórmula



342581



en la que

5. A significa el radical de un colorante exento de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico,
- Y significa una cadena de hidrocarburo alifático eventualmente ramificada con cuatro átomos de carbono a lo sumo,
10. Q significa el radical heterocíclico enlazado sobre su átomo de nitrógeno cuaternario en un átomo de oxígeno y
- X significa un anión.

15. La preparación de los nuevos colorantes puede realizarse según la invención mediante reacción con N-óxidos, condensación o copulación.

a) La preparación mediante reacción con N-óxido se caracteriza porque un colorante de la fórmula





342581

en la que

Y significa un radical alquílico y

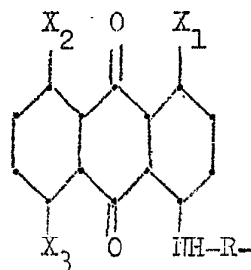
Z significa un sustituyente apto para reacción, por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo

5. sulfato o un grupo aril-o alquilsulfoniloxi,

se hace reaccionar con un compuesto Q, es decir con un N-óxido de un heterociclo que contiene un átomo de nitrógeno del anillo, por ejemplo con 1-óxido de piridina.

10. Como radicales de colorante A, se citan los de la serie nitrosa, nítrica, estirílica, estilénica, diarilmotánica, triarilmotánica, metílica y polimetílica de azufre, antraquinónica, quinonimínica, acínica, oxacínica, tiacínica, perimónica, naftoquinónica, de índigo, quinoftalónica, pirazolónica, chanténica, acrinílica, quinoleínica, 15. cianínica, ftalocianínica, azometínica o en especial monoazoica, isazoica o poliazoica. Como radicales de colorante antraquinónicos apropiados pueden entrar en consideración, por ejemplo los de la fórmula

20.





342581

en la que

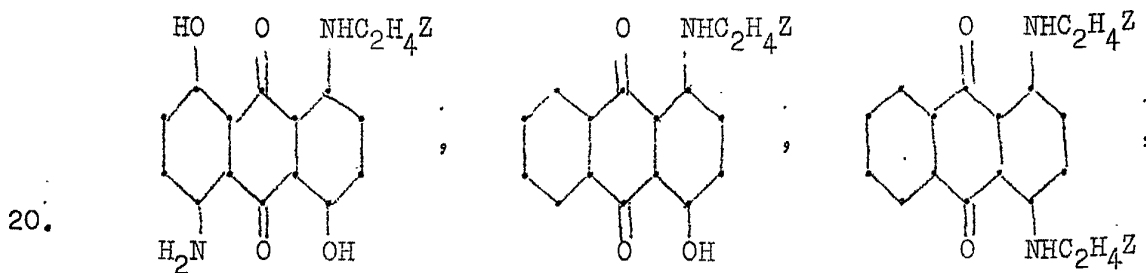
R significa un radical alquílico de peso molecular inferior o un radical arílico, por ejemplo un radical metilénico o fenilénico,

5. X_1 significa un grupo $-NH_2$ o $-OH$ y

X_2 y X_3 significan hidrógeno, un grupo $-NH_2$, $-OH$ o NO_2 , o bien antraquinonas, que contienen en posición orto a uno de los dos grupos X_1 o $NH-R$, todavía otros sustituyentes, como por ejemplo halógeno, alquilo o alcoxi.

10. En la serie de los colorantes de antraquinona se citan los materiales de partida utilizables siguientes para la reacción con la l-óxido de piridina, en donde en las fórmulas indicadas Z tiene la significación arriba indicada y en especial significa un átomo de cloro, un grupo

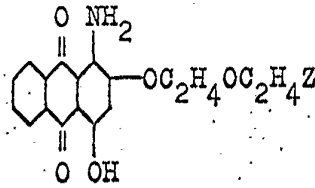
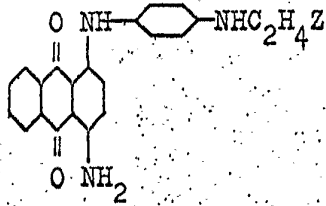
15. sulfato o un grupo eril- o alquilsulfoniloxi:



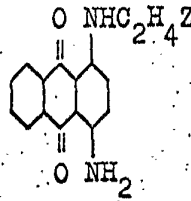
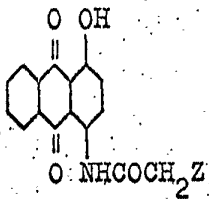


342581

5.

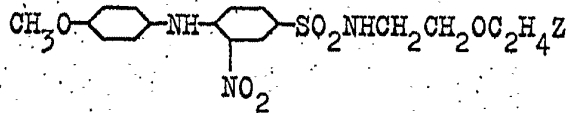


10.

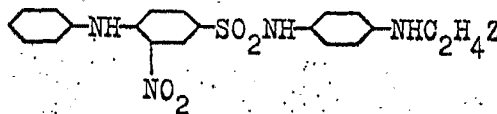
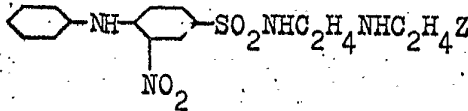


En la serie de los nitrocolorantes se citan las materias de partida siguientes, en las que Z tiene la significación indicada:

15.



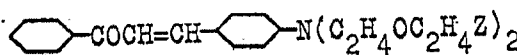
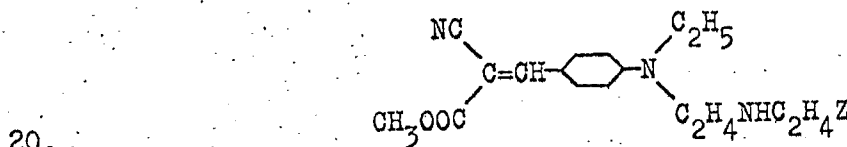
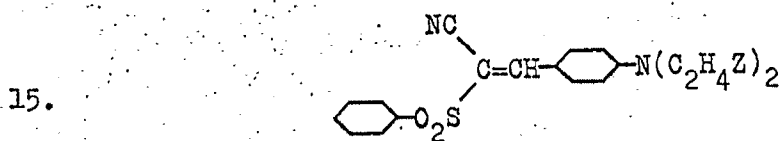
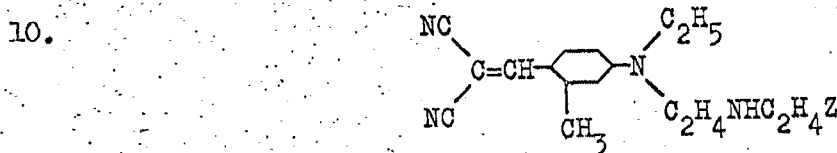
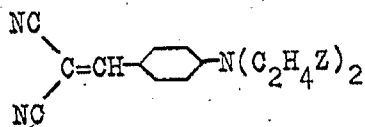
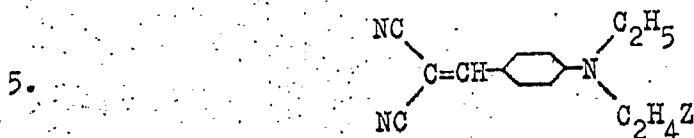
20.





342581

Como ejemplos de colorantes estirílicos se citan, en los cuales Z tiene asimismo la significación citada:





342581

- Como colorantes azoicos apropiados se citan aquellos, que se obtienen mediante copulación de aminas diazoadas, de preferencia de la serie aromática o heterocíclica con componentes de copulación cualquiera, en donde por
5. lo menos uno de los dos componentes debe contener un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción. Una enumeración de posible componentes diazoicos y azoicos se da más abajo en la explicación de la preparación por copulación.
 10. Estos colorantes se hacen reaccionar según la forma de realización a) con N-óxidos de preferencia heterocíclicos de seis miembros, con carácter aromático, que contienen un átomo de nitrógeno del anillo, por ejemplo con óxido l-piridínico o óxido l-quinoleínico.
 15. Como tales N-óxidos pueden entrar en consideración, en especial l-óxido piridínico, l-óxido quinoleínico y l-óxido isoquinoleínico, como por ejemplo el l-óxido de piridina, picolina, lutidina, colidina, anisil-piridina, butilpiridina, otilpiridina, etil-metil-piridina, fenilpiridina, difenilpiridina, trifenilpiridina, acetamidopiridina,
 20. acetilpiridina, bromopiridina, bromo-metilpiridina, bromo-metoxipiridina, cloropiridina, clorometilpiridina, cloro-dimetilpiridina, cianopiridina, diacetaminopiridina, dibromopiridina, dietoxipiridina, etoxipiridina, etoximetilpiridina,
 25. acetamidonitropiridina, acetoxi-metil-piridina, amino-



342581

- piridina, amino-metil-piridina, amino-metil-piridina, amiloxipiridina, benciloxipiridina, benciloxipiridina, diaminopiridina, dietil-aminopiridina, dimetil-metoxipiridina, dimetil-nitropiridina, metil-nitropiridina, o hidroxipiridina, amida del ácido nicotínico, éster etílico del ácido nicotínico, amida del ácido picolínico, así como los l-óxidos de quinoleína, isoquinoleína, y los derivados de la quinoleína y de la isoquinoleína sustituidos con átomos de halógeno o bien grupos alquílicos, alcoxi, arílicos, aralquílicos, ariloxi, acilamido, aciloxi, nitro, amino, ciano o hidroxílicos. ,
- 5.
- 10.

La reacción del colorante que contiene un átomo de halógeno o grupo sulfatoalquílico con el N-óxido heterocíclico se efectúa en un disolvente neutro, como por ejemplo en clorobenceno o dimetilformamida o también sin disolvente, de preferencia a temperatura elevada y eventualmente bajo adición de catalizadores, por ejemplo NaJ.

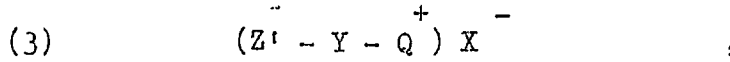
15.

La variante de preparación b) mediante condensación se caracteriza, porque un derivado de colorante apto para reacción se hace reaccionar con un derivado N-alquílico de una amina heterocíclica cuaternizada que muestra un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción. Así, puede hacerse reaccionar, por ejemplo un compuesto de la fórmula

20.

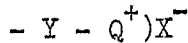


342581



en la que

- 5. X, Y y Q tienen la significación indicada y Z' significa un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción, por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo sulfato, un grupo amino, un grupo de cloruro de ácido carboxílico o de ácido sulfónico etc.,
- 10. con un compuesto A'-Z'' en donde A' significa un radical de colorante y Z'' un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción, que puede reaccionar con Z'. Los radicales A' pueden por ello derivarse de cuerpos simples iguales, como los radicales A arriba citados.
- 15. Según la forma de realización c) del procedimiento de acuerdo con la invención, los productos finales pueden obtenerse asimismo a partir de los productos intermedios de colorante mediante copulación. Este procedimiento es apropiado en especial para la preparación de colorantes azoicos.
- 20. Para este objeto se copula una amina diazoada con un componente diazoico, en donde el componente diazoico o el componente azoico del radical definido en la fórmula

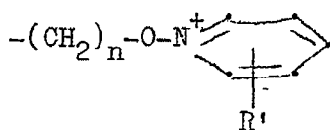


, = 10 =

342581



debe mostrar, por ejemplo un radical de la fórmula



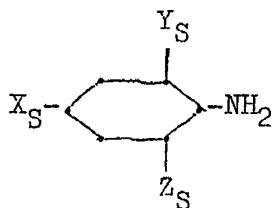
5. en donde

R' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y

n significa un número entero de preferencia, 1, 2 o 3.

10. Como ejemplos de compuestos diazoicos se citan sobre todo los aromáticos, por ejemplo los de la serie naftalínica en especial los de la serie bencénica. Corresponden, por ejemplo a la fórmula

15.



en la que

20. X_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, carbalcoxi, alcansulfónico,



342581

- de sulfonamida, fenilazo o nitro,
- Y_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi, trifluorometílico, carbalcoxi o ciano,
5. Z_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en donde por lo menos uno de los radicales X_S o Y_S significa un átomo de halógeno, un grupo nitro, alcoxi, ciano, arilsulfonílico, de sulfonamida o fenilazo.
10. En la serie de los componentes diazoicos utilizables de la serie bencénica se citan como por ejemplo los siguientes:
- la anilina,
- el 1-amino-3-clorobenceno,
15. el 1-amino-4-clorobenceno,
- el 1-amino-4-bromobenceno,
- el 1-amino-2-metilbenceno,
- el 1-amino-3-metilbenceno,
- el 1-amino-4-metilbenceno,
20. el 1-amino-2-nitrobenceno,
- el 1-amino-3-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- la 1-aminobencen-3-metilsulfona,
25. la 1-aminobencen-4-metilsulfona,

= 12 =

342581



- la l-amino-2-clorobencen-4-metilsulfona,
el l-amino-2,5-dicianobenceno,
el l-amino-4-carboctoxibenceno,
el l-amino-2,4-diclorobenceno,
5. el l-amino-2,5-diclorobenceno,
el l-amino-2,4-dibromobenceno,
el l-amino-2-metil-4-clorobenceno,
el l-amino-2-metil-6-clorobenceno,
el l-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
10. el l-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
el l-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
el l-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
el l-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno,
el l-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
15. el l-amino-2-fenoxi-4-nitrobenceno,
el l-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
el l-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
el l-amino-2-cloro-4-carboctoxibenceno,
el l-amino-2,4-dinitrobenceno,
20. el l-amino-2,4-dicianobenceno,
el l-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
el l-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
la amida dimetíllica del ácido l-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,
25. la amida dimetíllica del ácido l-amino-2,6-diclorobencen-4-



342581

- sulfónico,
la amida dimetílica del ácido 1-amino-2-clorobenceno-4-sulfónico,
la amida del ácido 1-amino-2,6-dibromobenceno,
5. el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
el 1-amino-2,4-dician-6-clorobenceno,
el 1-amino-2,4,6-triclorobenceno,
el 1-amino-2,4,6-tribromobenceno,
10. la amida del ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico,
la amida del ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico,
la amida N-metílica del ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico,
la amida dietílica del ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico,
la amida N-metílica del ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico,
15. la amida dietílica del ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico,
el 4-aminobenceno,
el 4-amino-2'-cloro-azobenceno,
el 4-amino-2'-4'-dicloro-azobenceno,
el 4-amino-3'-cloro-azobenceno,
20. el 4-amino-2'-nitro-azobenceno,
la 1-amino-4-nitrobenceno-2-metilsulfona,
el éster beta-metoxietílico del ácido 1-aminobenceno-4-carboxílico,
el 4-amino-3-nitro-azobenceno,
25. el 4-amino-3'-nitro-azobenceno,
el 4-amino-2-metil-azobenceno,

342581



- el 4-amino-4'-metoxi-azobenceno
- el 4-amino-3-nitro-2'-cloroazobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-4'-cloro-azobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-2',4'-dicloro-azobenceno,
- 5. el 4-amino-3-nitro-4'-metoxi-azobenceno,
- el 4-aminodifenilo y
- el éter 2-aminodifenílico o
- el éter 4-aminodifenílico.

10. Sin embargo también pueden entrar en consideración como componentes diazoicos aminas heterocíclicas diazocables cualesquiera, que no contengan sustituyentes ácidos, acuosolubles, pero en especial las aminas, que muestran un anillo pentagonal heterocíclico con 2 o 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de
15. azufre, oxígeno o nitrógeno como heteroátomos.

En la serie de los componentes diazoicos heterocíclicos se citan los siguientes:

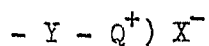
- el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
- 20. el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,
- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
- 25. el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,



342581

- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinoleina,
- el 3-aminopirazol,
- 5. el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-tiazol
- el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-tiazol,
- el 2-aminobenzotiazol,
- 10. el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- 15. el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-7-fenil-1,3,5-tiadiazol,
- 20. el 2-amino-4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol.

En la utilización de los compuestos diazoicos
arriba citados debe existir además la agrupación definida

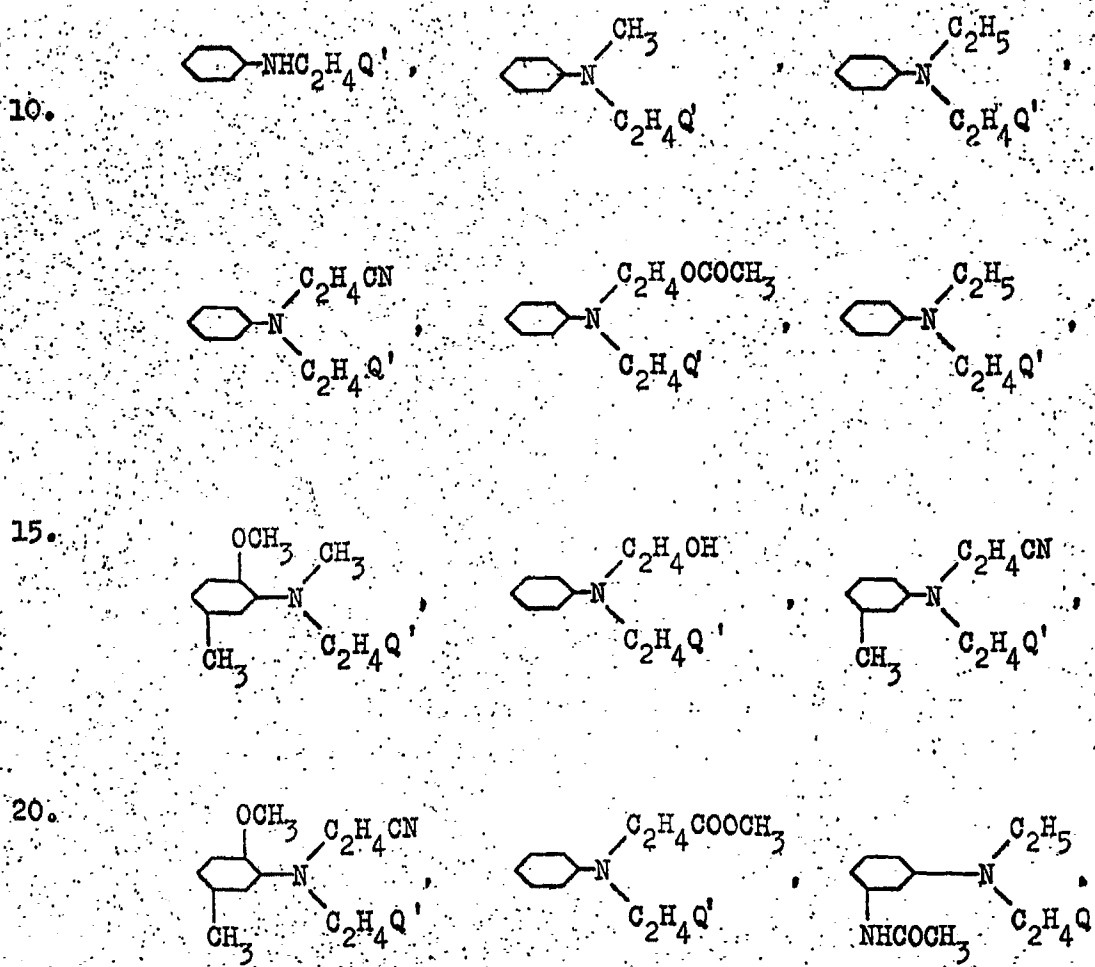




en los componentes de copulación, en caso de que no se introduzcan ulteriormente mediante reacción con N-óxidos.

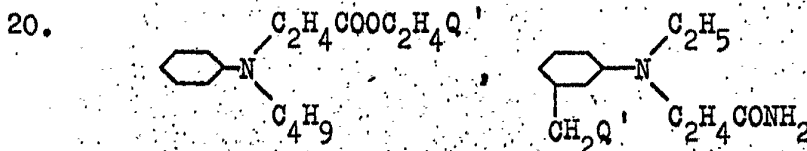
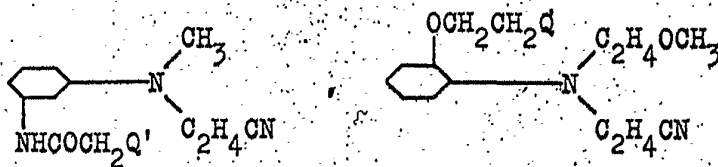
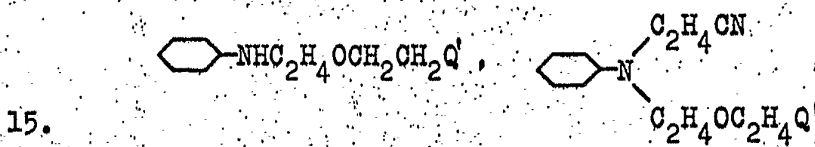
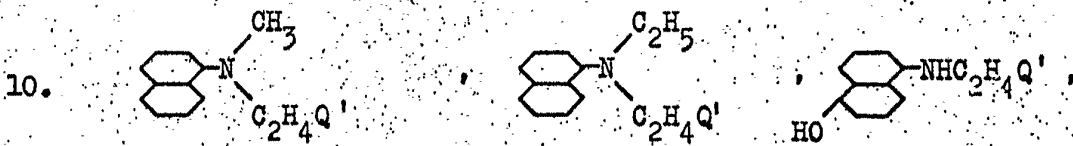
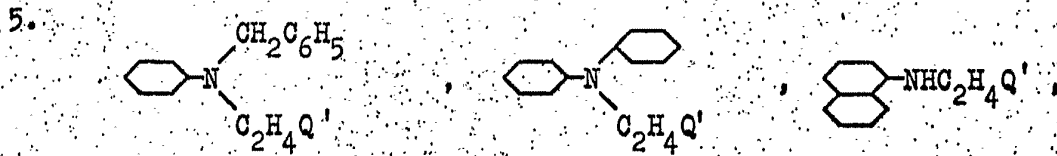
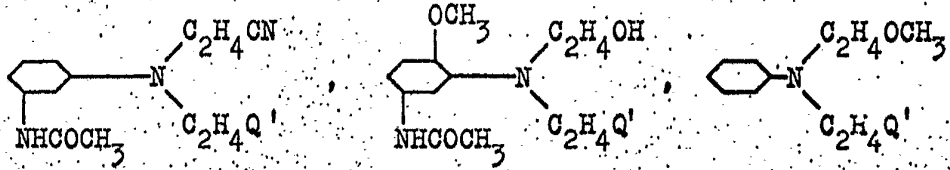
Como tales componentes de copulación se citan por ejemplo, los compuestos siguientes en donde, en las fórmulas in-

5. dicatedas, Q' significa un radical heterocíclico cuaterni-izado, es decir el radical $-Q^+X^-$, enlazado sobre un átomo de nitrógeno en un átomo de oxígeno:





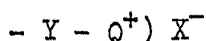
342581



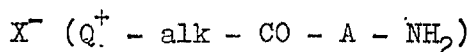


342581

Si se utilizan componentes de copulación, que no muestran ninguna agrupación



5. debe estar presente este grupo en el componente diazoico, en caso de que no se introduzca ulteriormente mediante condensación. Como tales componentes diazoicos se citan en especial aminobencenos de la fórmula



en la que

10. X y Q tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1),
alk significa un puente alquilénico, y
A representa un núcleo bencénico, que puede llevar eventualmente sustituyentes, como
15. por ejemplo, átomos de halógeno, grupos nitro, grupos alquílicos o alcoxi inferiores:

Como ejemplos de derivados cuaternizados se citan los compuestos siguientes:

20. la 4-amino-alfa-(N-cloro-N-piridil-oxi)-acetofenona,
la 4-amino-3-metil-alfa-(N-cloro-N-piridil-oxi)-acetofenona,



342581

- la 4-amino-3-metoxi-alfa-(N-cloro-N-piridil-oxi)-acetofenona,
- la 4-amino-3-cloro-alfa-(N-cloro-N-piridil-oxi)-acetofenona,
5. la 4-amino-3-bromo-alfa-(N-cloro-N-quinolinil-oxi)-acetofenona,
- la 4-amino-2-cloro-alfa-(N-cloro-N-quinolinil-oxi)-acetofenona,
- la 4-amino-2,5-dimetil-alfa-(N-cloro-N-quinolinil-oxi)-acetofenona,
10. la 4-amino-beta-(N-cloro-N-piridil-oxi)-propiofenona,
- la 4-amino-beta-(N-cloro-N-metil-N-piperidil-oxi)-propiofenona,
- la 3-amino-alfa-(N-cloro-N-piridil-oxi)-acetofenona,
15. la 4-amino-alfa-(N-bromo-N-piridil-oxi)-acetofenona.

Estos componentes diazoicos pueden obtenerse según métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de acetilaminobenceno con cloruro cloroacético o cloropropiónico, reacción de los cloroacilacetilaminobencenos así obtenidos con el N-óxido de la amina heterocíclica y desdoblamiento del grupo acético.

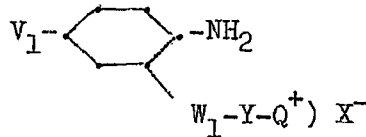
20.

Además pueden entrar en consideración como componentes diazoicos, que muestran un grupo heterocíclico cuaternizado definido, asimismo los de la fórmula general

25.



342581



5. en la que

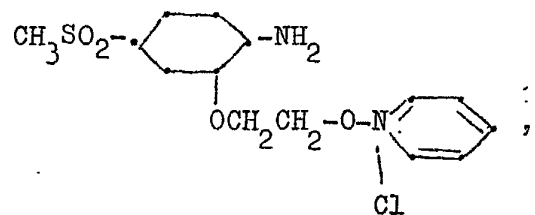
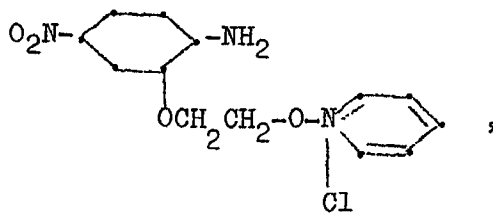
V_1 significa un grupo nitro, alquilsulfonilo o uno de sulfonamida eventualmente sustituida,

W_1 significa un radical equivalente, por ejemplo un puente $-O-$ o $-S-$ o un enlace directo y

10. X, Y y Q tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1), y en donde el radical bencénico puede contener eventualmente otros sustituyentes.

Como tales compuestos diazoicos se citan, por ejemplo los compuestos de las fórmulas

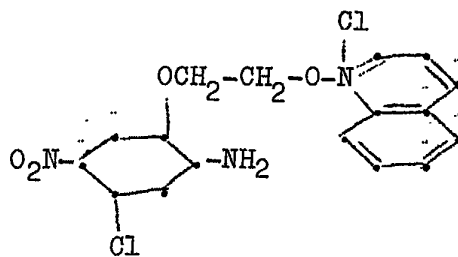
15.



20.

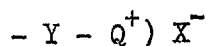


342581

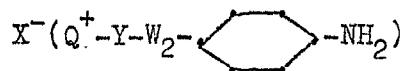


5.

Además pueden entrar en consideración como componentes diazoicos, que contienen el radical definido



10. asimismo los de la fórmula general



en las que

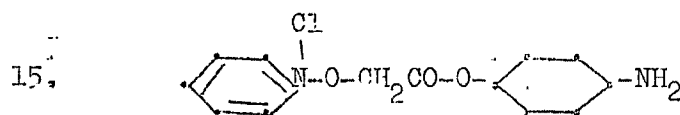
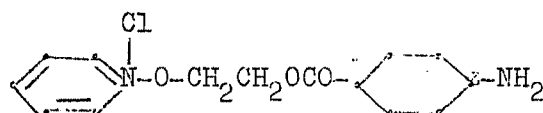
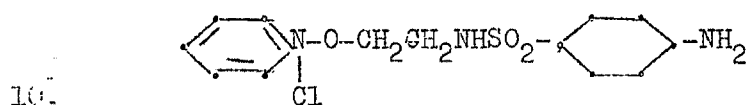
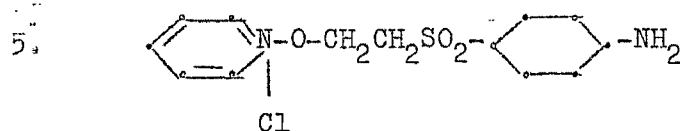
15. W_2 significa un radical orgánico bivalente, por ejemplo un puente $-SO_2-$, $-SO_2NR_4-$, $-CONR_4-$ o $-COO-$ y

X, Y y Q tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1).

342581



Como tales componentes diazoicos se citan,
por ejemplo:



Como componentes de copulación se utilizan compo-
nentes azoicos cualesquiera, por ejemplo los de la serie
20. bencénica o naftalínica o de la serie de los componentes



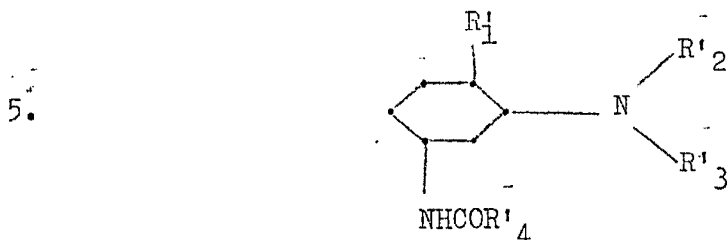
342581

- azoicos heterocíclicos. De los componentes azoicos de la serie bencénica se citan además los fenoles, como el p-cresol, en especial los aminobencenos, por ejemplo la anilina, la 3-metilanilina, la 2-metoxi-5-etilanilina,
5. el 3-acetilamino-1-aminobenceno, la N-metilanilina, la N-beta-hidroxi-etilanilina, la N-beta-metoxi-etilanilina, la N-beta-ciano-etilanilina, la N-beta-cloro-etilanilina, la dimetilanilina, la dietilanilina, la N-metil-N-bencil-anilina, la N-n-butyl-N-beta-cloro-etilanilina, la N-metil-N-beta-cianililil-anilina- la N-metil-N-beta-hidroxi-etilanilina, la N-etil-N-beta-cloro-etilanilina, la N-metil-N-beta-acetoxi-etilanilina, la N-etil-N-beta-metoximetilanilina, la N-cianoetil-N-beta-cloro-etilanilina,
10. la N-cianoetil-N-acetoxi-etilanilina, la N,N-di-alfa-hidroxi-etilanilina, la N,N-di-beta-acetoxi-etilanilina, la N-etil-N,2-hidroxi-3-cloropropilanilina, la N,N-di-beta-cianohexilanilina, la N,N-di-beta-cianoetil-3-metilanilina, la N-beta'-
15. cianoetil-N-beta"-hidroxi-etil-3-cloroanilina, la N,N-di-beta-cianoetil-3-metoxianilina, la N,N-dimetil-3-acetilaminoanilina, la N-etil-N-beta-cianoetil-3-acetilaminoanilina, la N,N-di-beta-cianoetil-2-metoxi-5-acetilaminoanilina, la N-metil-N-fenacilanilina, la N-beta-cianoetil-2-cloro-
20. anilina, la N,N-dietil-3-trifluorometilanilina, la N-etil-N-fenilanilina, la difenilamina, la N-metildifenilamina,
- 25.



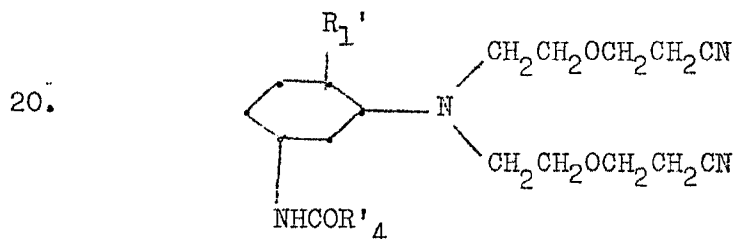
342581

la N-metil-4-etoxidifenilamina, o la N-fenil-morfolina, además, por ejemplo, las aminas de la fórmula



en la que

- 10.
- R'_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi,
- R'_2 significa un grupo cianoalcoxi alquílico,
- R'_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo cianoalcoxi alquílico o un grupo aciloxialquílico,
- 15.
- R'_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o alcoxi eventualmente sustituido o un radical bencénico, y en especial las de la fórmula





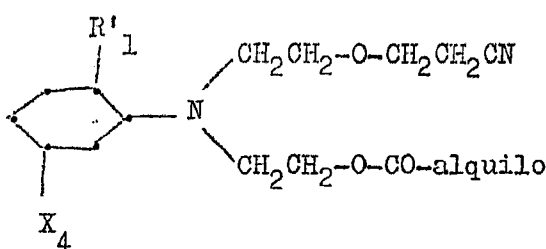
342581

en donde

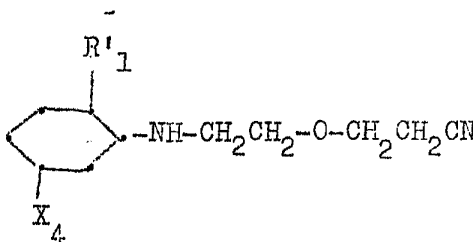
R'_1 y R'_2 tienen la significación indicada.

Asimismo se obtienen resultados en especial valiosos con componentes azoicos de las fórmulas

5.



10. y



15.

en las que

R'_1 tiene la significación indicada y

X_4 significa un grupo acilamino,

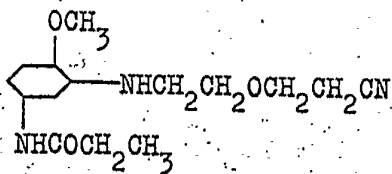
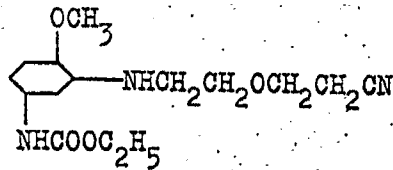
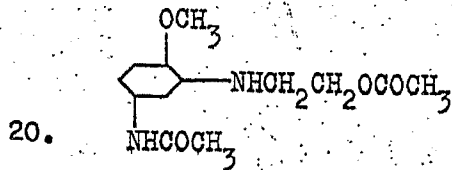
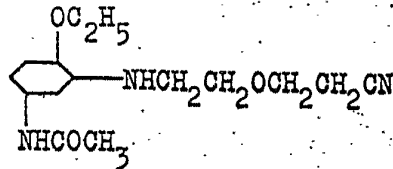
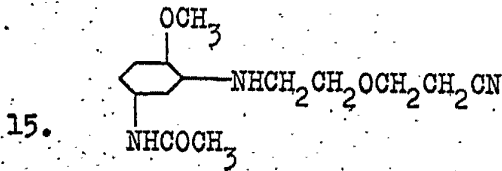
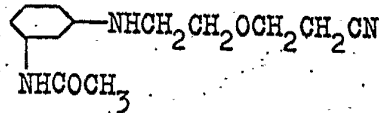
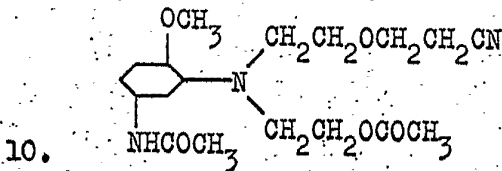
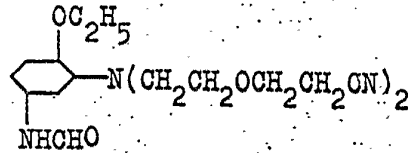
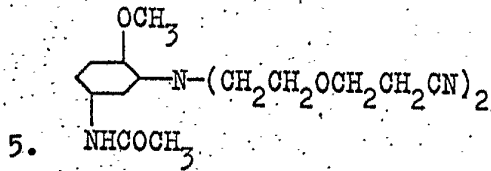
y donde *alquilo*, significa, por ejemplo un grupo metílico, etílico o propílico.

20.

Como tales ejemplo se relacionan los componentes azoicos siguientes:



342581





342581

- En la serie de los componentes azoicos de la serie de la naftalina se citan además de los naftoles, por ejemplo la 1-2-acilamina o la 2-naftilamina, así como 2-fenilaminonaftalina, la 1-dimetilaminonaftalina o la 1-2-etilaminonaftalina, además, por ejemplo la amida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, la anilida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, la N-metil-anilida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, la bencilamida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster metílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster butílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster beta-oxietílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster fenílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico. En la serie de los componentes azoicos heterocíclicos se citan, por ejemplo, los indoles, como el 2-metilindol, el 2,5-dimetilindol, el 2,4-dimetil-7-metoxiindol, el 2-fenil-5-etoxiindol, el 2-metil-5-etoxiindol, el 2-metil-5-cloroindol, el 2-metil-6-cloroindol, el 1,2-dimetilindol, el 1-metil-2-fenilindol, el 2-metil-5-nitroindol, el 2-metil-5-cianoindol, el 2-metil-7-cloroindol, el 2-metil-5-cloroindol, el 2-metil-5-bromoindol, el 2-metil-5,7-dicloroindol o el 2-fenilindol, el 1-cianoetil-2,6-dimetilindol, además los pirazoles, como por ejemplo, el 1-fenil-5-aminopirazol o la 3-metil-pirazolona-5 o



342581

la 1-fenil-3-metilpirazolona-5, la 1,3-dimetil-pirazolona-5, la 1-butil-3-metil-pirazolona-5, la 1-oxietil-3-metil-pirazolona-5, la 1-cianoetil-3-metilpirazolona-5, la 1-(o-clorofenil)-3-metilpirazolona-5, la 3-carbometoxi-pirazolona-5, las quinoleínas, comp la 1-metil-4-hidroxi-quinolona-2, la N-etil-3-oxi-7-metil-1,2,3,4-tetrahidro-quinoleína o las pirimidinas, como el ácido barbitúrico, así como la 1,3-indandiona, la 1,8-naftindandiona o el dimedón.

10. En lugar de un componente diazoico único también puede utilizarse una mezcla de dos o más componentes diazoicos según la invención y en lugar de un componente azoico único, una mezcla de dos o más de los componentes azoicos según la invención.

15. La diazoación de los componentes diazoicos citados puede efectuarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, en especial ácido clorhídrico y nitrito sódico o por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

20. La copulación puede realizarse en especial, en forma de por sí conocida, por ejemplo en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, sustancias tampón o caralizadores, como por ejemplo piridina o bien sus sales, que influyen la velocidad de copu-

25.



342581

lación.

En caso de que sea necesario, se efectúa la purificación de la sal del colorante, convenientemente mediante disolución en agua, con lo cual todo lo más puede filtrarse como residuo insoluble, el colorante de partida no reaccionado. En la solución acuosa puede precipitar de nuevo el colorante mediante adiciones de sales acuosolubles, como por ejemplo cloruro sódico.

Los colorantes cuaternizados obtenidos según el procedimiento contienen como anión, de preferencia el radical de un ácido fuerte, por ejemplo de ácido sulfúrico o sus semiésteres, o de un ácido arilsulfónico o un ión de halógeno.

Los aniones citados, introducidos en la molécula de colorante según el procedimiento, se pueden asimismo sustituir por aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico, del ácido sulfúrico, o de ácidos orgánicos, como por ejemplo del ácido fórmico del ácido lécico y del ácido tartárico; en caso deseado pueden utilizarse asimismo las bases libres.

Las sales de colorantes pueden asimismo utilizarse en forma de sales doble, por ejemplo con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en especial cloruro de cinc o cloruro de cadmio.

Los colorantes o bien sales de colorante obtenidos según la invención con un grupo amino cuaternizado son

342581



- apropiados para teñir y estampar fibras totalmente sintéticas diferentes, como por ejemplo fibras de cloruro polivinílico, de poliamida o de poliuretano, además fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos,
5. como por ejemplo fibras de tereftalato de polietileno, pero en especial fibras de poliacrilo nitrilo o fibras de cianuro polivinilidénico (Darvan). Bajo fibras de poliacrilonitrilo son de comprender sobre todo polímeros, que contienen más del 80%, por ejemplo del 80
10. al 95% de acrilonitrilo; además contienen del 5 al 20% de acetato vinílico, de vinilpiridina, cloruro vinílico, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido metacrílico, etc.. Estos productos se venden por ejemplo bajo las marcas
15. siguientes:
- "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, USA);
- "Acrilan 41" (The Chemstrand Corporation);
- "Creslan" (American Cyanamid Company);
20. "Orlon 44" (Du Pont);
- "Crylor HH" (Soc. Rhodiaceta SA, Francia);
- "Leacril N" (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Italia);
- "Dynel" (Union Carbide Che., Corp.),
- "Exlan" (Japan, Exlan Industry Co., Japón);
25. "Vonnell" (Mitsubishi, Japón);

342581



"Verel" (Tennessee Eastman, USA);
"Zefran" (Dow Chemical, USA);
"Wolcrylon" (Filmfabrik Agfa, Wolfen),
"Ssaniv" (Rusia)

5. y también "Orlon 42", "Dralon", "Courtello" etc.

Sobre estas fibras, que también pueden teñirse en mezcla entre sí, se obtiene con los nuevos colorantes tinciones intensas e iguales con buena s^ó-lidez a la luz y buena solidez general, en especial buena s^ó-lidez al lavado, al sudor, al sublimado, al arrugado, al decatado, al planchado, al roce al carbonizado, al agua de mar, al agua, a la limpieza en seco, al sobreteñido y los disolventes. Los nuevos colorantes, según la invención tienen asimismo una buena estabilidad en una amplia zona de pH, una buena afinidad, por ejemplo en soluciones acuosas de valores de pH diferentes y una buena s^ó-lidez a la lejía. Además los nuevos colorantes muestran en general una buena reserva sobre lanas y otras fibras de poliamida naturales.

10.
15.
20. Los colorantes acuosolubles cuaternizados son en general poco sensibles y electrolíticamente muestran en parte una buena solubilidad marcada en agua o disolventes polares. La tinción con los colorantes acuosolubles cuaternizados se realiza en general en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura de ebullición bajo

25.



342581

presión atmosférica o en recipiente cerrado bajo temperatura elevada y presión elevada. Los agentes de igualación usuales en el mercado no estorban, sin embargo no son necesarios.

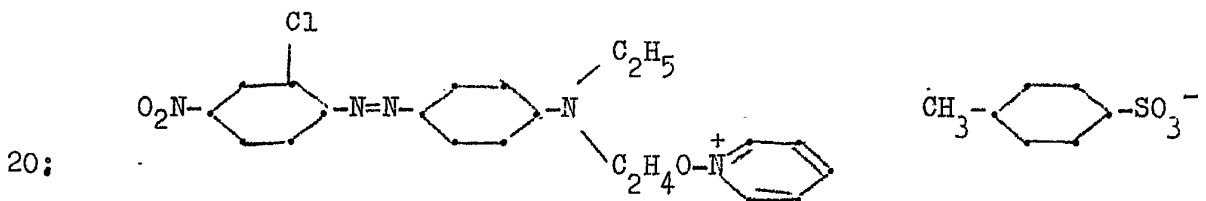
5. Los colorantes indicados son apropiados sobre todo asimismo para la tinción por tricomía. Además son utilizables con ventaja a causa de su estabilidad a la hidrólisis para el procedimiento a alta temperatura y para la tinción en presencia de lana. También pueden aplicarse
10. por estampado sobre el material fibroso. Para este objeto se utiliza por ejemplo una pasta de estampar, que contiene el colorante junto con materias auxiliares usuales en la estampación. Además también son apropiados para la tinción en masas de productos de polimerización de acrilonitrilo, como
15. también de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, en matices sólidos a la luz y al lavado, además para la tinción de pinturas al aceite o barnices, o por último también para la tinción de algodón, especialmente de algodón con mordiente, de celulosa, de celulosa regenerada y de papel.
20. En lugar de por impregnación, los presentes colorantes pueden aplicarse según el procedimiento indicado asimismo por estampado. Para este objeto se utiliza por ejemplo un colorante de estampar, que junto a los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y
25. espesantes, contiene el colorante finamente disperso even-



342581

70° durante unas 6 horas. La mezcla reaccional originada se utiliza para la copulación.

- 17,2 partes de 2-cloro-4-nitroanilina se empastan con 39 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado y se introduce agitando en una mezcla de 400 partes de hielo y agua. La suspensión se diazoa de 0 a 5° con 25 partes en volumen de solución de nitrito sódico 4n. La solución diazoica se adiciona a una solución, que contiene el componente de copulación arriba obtenido en 50 partes de alcohol. La mezcla de copulación se regula neutro congo con solución de acetato sódico. Tras finalizar la copulación se separa el colorante mediante adición de cloruro sódico. El colorante se succiona, se disuelve caliente en agua y se filtra de los subproductos insolubles. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula





342581

se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos fuertes de muy buena sólidez.

El perclorato del colorante se obtiene mediante reacción de una solución acuosa del colorante con per-

5. clorato sódico. Cristaliza en mezcla de alcohol-agua.

El análisis elemental de esta sal da C 48,1 H 4,0 O 21,0 N 13,3 Cl 13,4 frente a los valores calculados para la fórmula $C_{21}H_{21}Cl_2N_5O_7$.

C 47,9 H 4,0 O 21,3 N 13,3 Cl 13,5.

10. EJEMPLO 2

7,6 partes de nitrito sódico se entremezcla de 0 a 10° con 90 partes de ácido sulfúrico concentrado, a continuación se calienta la mezcla a 65° hasta que se disuelve toda, y luego se enfría a 0° y se adiciona a gotas 100

15. partes en volumen de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico en proporción 6:1. En la solución

obtenida se adiciona a gotas 17,7 partes de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol, disuelto en 100 partes en volumen de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico (6:1) y

20. la mezcla reaccional se agita durante 3 horas de 0 a 5°.

7,5 partes de urea se adicionan en forma de porciones a esta solución diazoica. La solución diazoica así obtenida

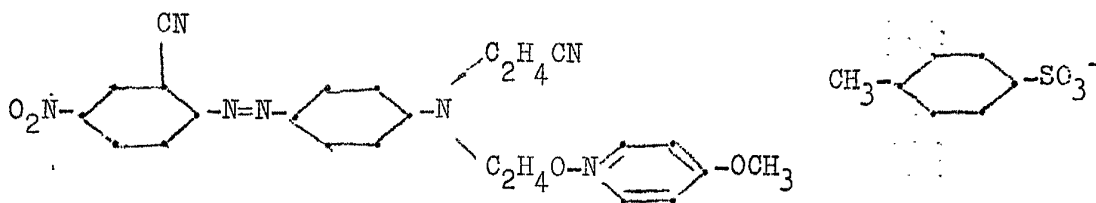


342581

- se copula con el componente de copulación descrito en el ejemplo 1. La mezcla de copulación se regula neutro congo con solución de acetato sódico. Tras finalizar la copulación precipita el colorante mediante adición de cloruro sódico y
5. cloruro de cinc. El colorante se succiona, se disuelve caliente en agua y se filtra de subproductos insolubles. De lo filtrado claro precipita por sales el colorante, se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos puros, y fuertes, de muy buena sólidez.
10. EJEMPLO 3
- 13,76 partes de N-cianoetil-N-2-p-toeluensulfonil-oxietilanilina y 6 partes de N-óxido de 4-metoxipiridina se agitan durante 6 horas a 70°. La mezcla reaccional originada se utiliza para la copulación.
15. La solución diazoica de 6,5 partes de 2-amino-5-nitro-benzonitrilo se adiciona a una solución, que contiene el componente de copulación arriba obtenido en 50 partes de alcohol. Tras finalizar la copulación, el colorante precipita mediante adición de sulfato amónico.
20. El colorante se succiona, se disuelve en caliente en agua y se filtra. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula



342581



5. se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos fuertes de sólidez sobresaliente.

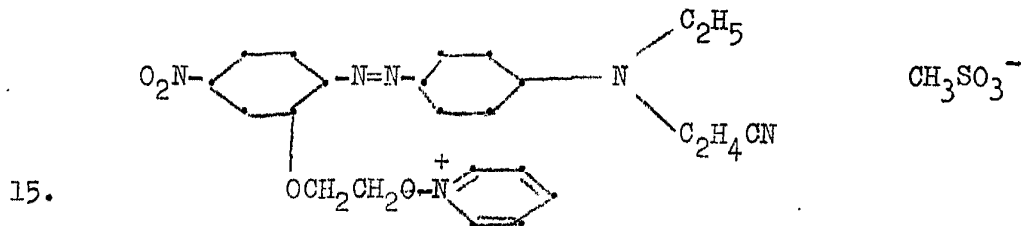
EJEMPLO 4

- 24 partes de éter 2-etilamino-5-nitrofenol-2'-hidroxietílico se disuelven en 150 partes de piridina.
10. Se adiciona a gotas de 0 a 5° 12,9 partes de sulfocloruro de metano y se agita durante tres horas. La mezcla se reparte sobre 500 partes de agua helada y se agita. El producto precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.
15. 31,8 partes de éter 2-acetilamino-5-nitrofenol-2'-metansulfoniloxietílico y 32 partes de N-óxido de piridina se agitan a 70° durante unas 6 horas. La mezcla reaccional se trata con 75 partes de ácido clorhídrico y 150 partes de agua y se hierve a reflujo du-



342581

- rante una hora. La solución se enfría de 0 a 5° y se diazoa con 25 partes en volumen de solución de nitrito sódico 4n. La solución diazoica se adiciona a una solución de 17,4 partes de N-etil-N-cianoetilnilina en 60 partes de alcohol. La mezcla de copulación se regula neutro congo con solución de acetato sódico. Tras finalizar la copulación precipita el colorante mediante adición de cloruro sódico. El colorante se succiona, se disuelve caliente en agua y se filtra. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula



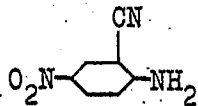
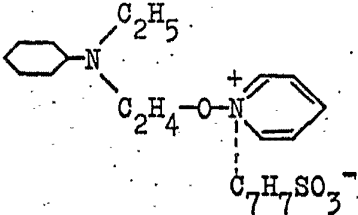
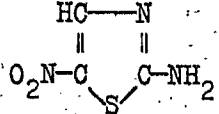
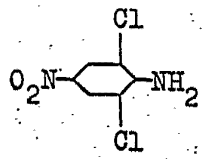
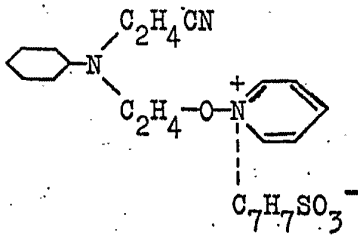
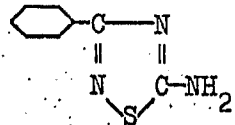
se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojo rubí fuertes de buena solidez.

- En la tabla I se relaciona una serie de otros colorantes, que se obtienen, cuando se diazoa las aminas citadas en la columna I y se copula con los componentes de copulación indicados en la columna II. Los colorantes obtenidos tiñen fibras de poliacrilonitrilo en los tonos indicados en la columna III.
- 20.



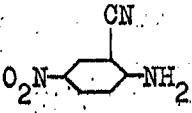
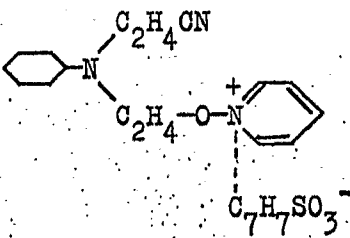
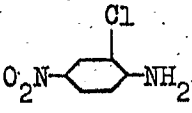
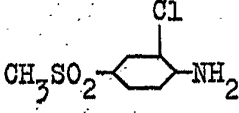
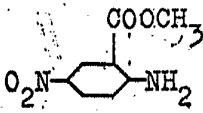
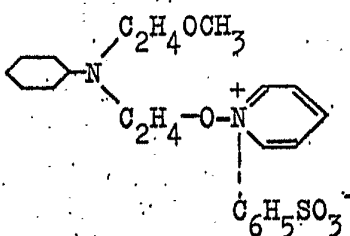
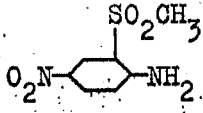
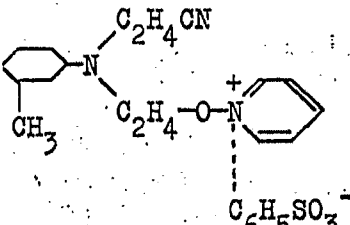
342581

TABLA I

	I	II	III
5.	1. 		burdeos
10.	2. 	"	violeta
15.	3. 		pardo
20.	4. 	"	rojo

342581



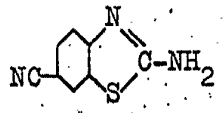
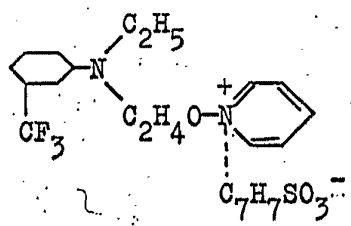
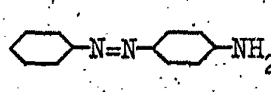
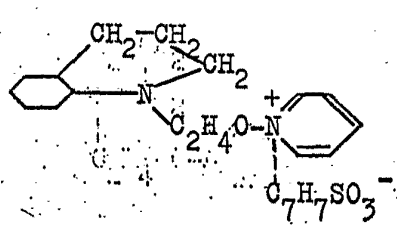
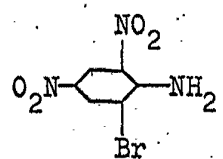
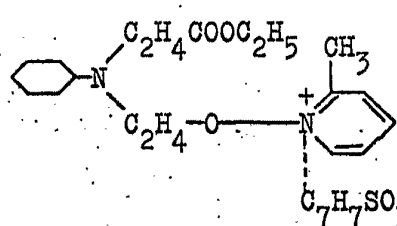
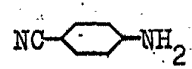
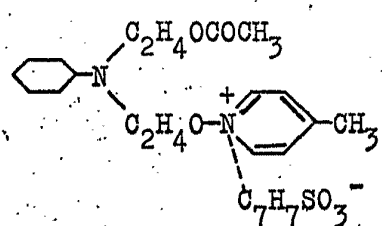
	I	II	III
5.			rubi
10.	6. 	"	escarlata
15.	7. 	"	anaranjado
20.	8. 		rubi
9.			rubi



	I	II	III
5.	10.		burdeos
10.	11.		burdeos
15.	12.		violeta
20.	13.		violeta

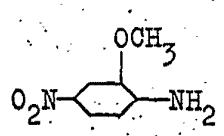
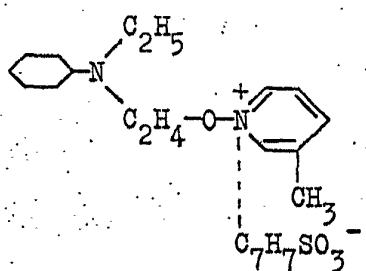
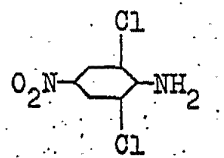
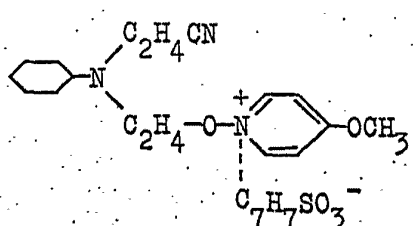
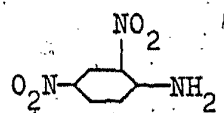
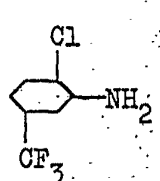
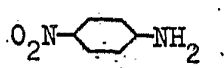
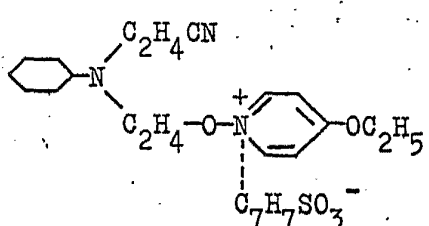


342581

	I	II	III
5.	14. 		rubi
10.	15. 		escarlata
15.	16. 		burdeos
20.	17. 		anaranjado

342581



	I	II	III
5.	18. 		rojo
10.	19. 		pardo
15.	20. 	"	rojo
20.	21. 	"	amarillo rojizo
25.	22. 		anaranjado



342581

	I	II	III
5.	23.		pardo amarillentos
10.	24.		anaranjado
15.	25.		anaranjado
20.	26.		burdeos



342581

	I	II	III
5.	27.		violeta
10.	28.		amarillo
15.	29.	"	amarillo
20.	30.		anaranjado
25.			

342581



5.

10.

I	II	III
<p>31.</p> <p>32.</p> <p>"</p>	 	<p>amarillo</p> <p>rojo</p>



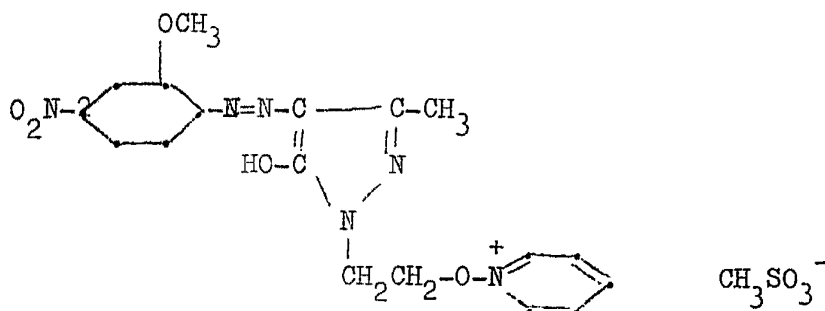
342581

EJEMPLO 5

4,8 partes de 4-[2'-metoxi-4'-nitrofenil]-azo-1-[2"-hidroxiétil]-3-metil-5-pirazolona se disuelven en 150 partes de piridina. Se adiciona a gotas de 0 a 5^o 1,93 partes de sulfocloruro de metano y se agita durante 3 horas. La mezcla reaccional se reparte sobre 500 partes de agua helada y se agita. El producto precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

4 partes del sulfoéster de metano arriba obtenido y 10 partes de N-óxido de piridina se agitan a 70^o durante 6 horas. La mezcla reaccional se hierve con agua que contiene un poco de ácido acético y se filtra en caliente. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula

15.





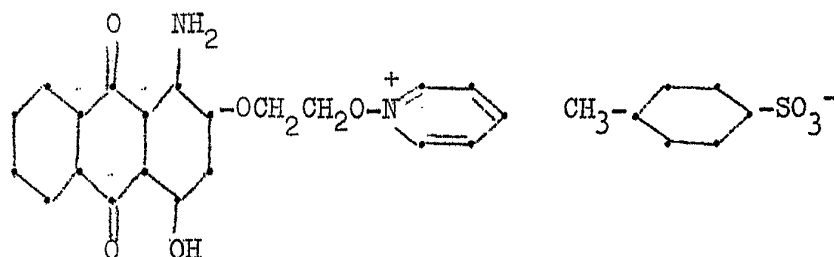
342581

se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos amarillos fuertes de muy buena solidez.

EJEMPLO 6

- 5,6 partes de éter 1-amino-4-hidroxi-2-(2'-p-toluen-sulfoniloxi)-etílico y 10 partes de N-óxido de piridina se agitan a 70° durante 6 horas. La mezcla reaccional se hierve con agua que contiene un poco de ácido acético, y se filtra en caliente. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula

10.



15. se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos trojo rosa de muy buena solidez.



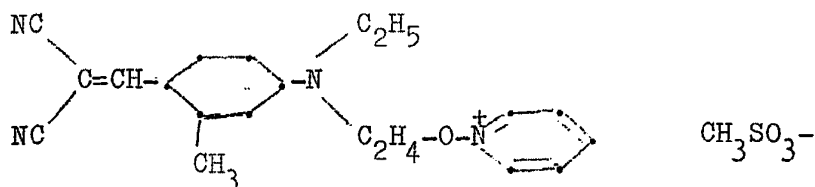
342581

EJEMPLO 7

25,5 partes de 4-(N-etil-N-2'-hidroxietyl)-amino-2-metilbencilidenmalononitrilo se disuelven en 35 partes de piridina. Se adiciona a gotas de 0 a 5º 12,9 partes de sulfocloruro de metano y se agita durante 3 horas. La mezcla reaccional se reparte sobre 150 partes de agua helada y se agita. El producto precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

6,7 partes de 4-(N-etil-N-2'-metansulfoniloxietil)-amino-2-metilbencilidenmalononitrilo y 6 partes de N-óxido de piridina se agitan a 70º durante 6 horas. La mezcla reaccional se hierve con agua, que contiene un poco de ácido acético y se filtra en caliente. De lo filtrado precipita por sales el colorante

15.



se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos amarillo versosos de muy buena solidez.

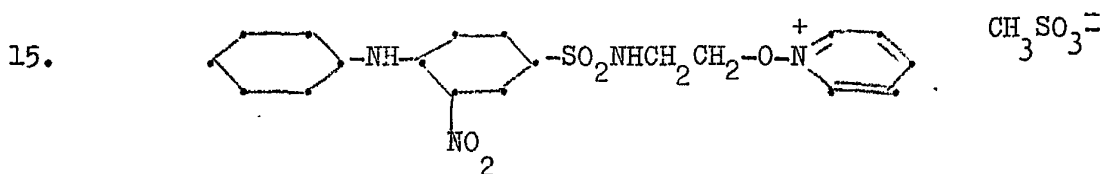


342581

EJEMPLO 8

16,8 partes de 2'hidroxietilamida del ácido 3-nitro-4-fenilaminobencensulfónico se disuelven en 100 partes de piridina. Se adiciona a gotas de 0 a 5º 6,9 partes de sulfocloruro de metano y se agita durante 3 horas. La mezcla reaccional se reparte sobre 500 partes de agua helada y se agita. El producto precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

14,3 partes del sulfoéster de metano arriba citado y 5,7 partes de N-óxido de piridina se agitan a 70º durante 6 horas. La mezcla reaccional se hierve con agua que contiene un poco de ácido acético y se filtra en caliente. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula



se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos amarillos de muy buena sólidez.

342581



En la tabla II se relaciona una serie de otros colorantes, que se obtienen, cuando se hace reaccionar los productos intermedios de colorantes aptos para reacción citados en la columna I con los N-óxidos de piridina indicados en la columna II. Los colorantes obtenidos tiñen fibras de poliacrilonitrilo en tonos indicados en la columna III.

TABLA II

10.

	I	II	III
15.	<p>1.</p>		amarillo
20.	<p>2.</p>		amarillo
25.			



342581

	I	II	III
3.			anaranjado
4.		"	anaranjado
5.		"	violeta
6.		"	azul rojizo
7.		"	amarillo verdoso



342581

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 9650/66 del 4.7.66 y 7467/67 del 26.5.67, existiendo en ellas unidad 5. de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes básicos, acuosolubles, que contienen un radical heterocíclico, cuyo átomo de nitrógeno cuaternario del anillo está enlazado sobre un puente de oxígeno en un grupo alquílico del colorantes, caracterizado por prepararse mediante condensación, copulación o reacción con N-óxidos de un heterocicló que contiene un átomo de nitrógeno del anillo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de colorantes de la fórmula

15. $(A - Y - Q^+) X^-$,

en la que

A significa el radical de un colorante exento de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico,

20. Y significa una cadena de hidrocarburo alifá-



342581

tico eventualmente ramificada con 4 átomos de carbono a lo sumo,

Q significa el radical heterocíclico enlazado sobre un átomo de nitrógeno cuaternizado en

5. un átomo de oxígeno y

X significa un anión,

caracterizado porque

a) un colorante de la fórmula



10. en la que

Y significa un radical alquílico y

Z significa un sustituyente apto para reacción, por ejemplo un átomo de halógeno,

un grupo sulfato o un grupo arilsulfonilo-

15. xi o arilsulfoniloxi,

se hace reaccionar con un compuesto Q, es decir con un

N-óxido de un heterociclo que contiene un átomo de nitrógeno del anillo, o porque,

b) un compuesto de la fórmula

20. $(Z' - Y - Q^+) X^- \quad ,$

en la que

X e Y tienen la significación indicada, y

Z' significa un átomo apto para reacción

342581

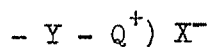


o un grupo apto para reacción,

se hace reaccionar un compuesto A' - Z'' en donde A' representa un radical de colorante, Z'' un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción, que

5. puede reaccionar con Z', o porque

c) se copula una amina diazoada con un componente azoico, en donde o el componente diazoico o el componente azoico debe mostrar el radical definido de la fórmula



10. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, para la preparación de colorantes azoicos, caracterizado porque una amina aromática o heterocíclica diazoada se copula con un aminobenceno, cuyo grupo amino muestra un radical de la fórmula



en la que

T significa un radical de piridina o de quinoleina onlazado sobre su átomo de nitrógeno cuaternario del anillo en el átomo de oxígeno y

20.

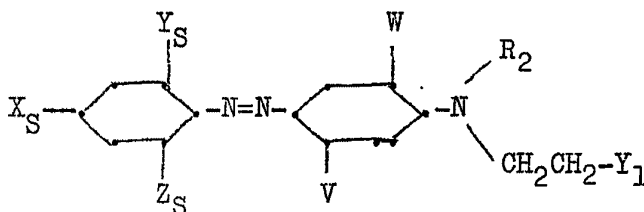
X significa un anión.



342581

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para la preparación de colorantes azoicos caracterizado porque un colorante azoico, cuyo componente azoico se deriva de un aminobenceno o aminonaftalina, cuyo grupo amino muestra un radical beta-halogenoetílico, beta-sulfatoetílico o beta-aryl-sulfoniloxi o alquilsulfoniloxi, se hace reaccionar con N-óxido de piridinas o de quinoleina.

5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque se parte de un colorante azoico de la fórmula



15. en la que

X_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, carbalcoxi, alquil-sulfonilo, de sulfonamida, fenilazo o nitro,

20. Y_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi,

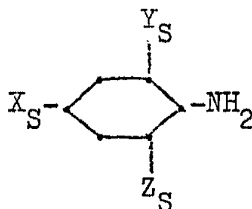


342581

- trifluorometílico, carbalcoxi o ciano,
- Z_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en donde por lo menos uno de los radicales X_S e Y_S significa un grupo nitro, carbalcoxi, ciano, alquilsulfonílico, de sulfonamida o fenilazo,
5. V significa un átomo de halógeno o de hidrógeno, un grupo alquílico, alcoxi, o acilamino,
- W significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi,
10. X_1 significa un átomo de cloro, un grupo sulfato o un grupo arilsulfoniloxi o alquilsulfoniloxi, y R_2 significa un grupo alquílico, aralquílico, cianaquílico, hidroxialquílico, alcoxialquílico, aciloxialquílico, o carbalcoxialquílico
- 15.

6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

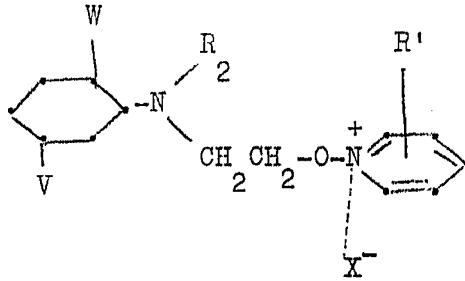
20.



se copula con un componente azoico de la fórmula



342581



5. en la que

X_S, Y_S, Z_S, V, W y R_2 tienen la significación indicada en la reivindicación 2 5,

R' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y

10. X significa un anión.

7. Procedimiento para la preparación de colorantes básicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 hojas foliadas y escritas a

15. máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Julio de 1967

p.a.

JAIMÉ ISERA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ