



344875

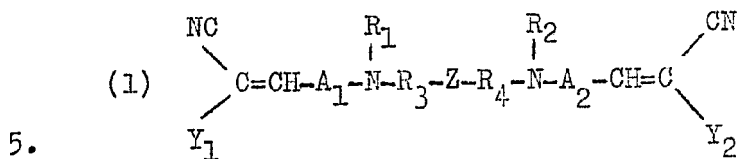
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES ESTIRILICOS INSOLUBLES EN AGUA. a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes estírilicos, insolubles en agua, de la fórmula



en la que

R_1 y R_2 significan grupos alquílicos, eventualmente substituidos, que pueden estar unidos junto con

**POOR
QUALITY**



344875

los radicales A_1 o respectivamente A_2 , formando cada uno un anillo,

R_3 significa un grupo alquilónico, eventualmente substituido,

5. R_4 significa un enlace directo o, de preferencia, un grupo alquilénico, eventualmente substituido,

Y_1 e Y_2 significan grupos ciano, carboalcoxílicos aril-sulfónílicos,

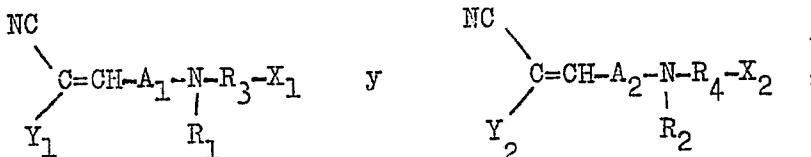
A_1 y A_2 significan grupos p-fenilónicos y

10 Z significa un enlace directo o un puente incoloro, exento de grupos $-SO_2$.

Los nuevos colorantes pueden obtenerse, por ejemplo, si:

a) se hacen reaccionar los colorantes de las fórmulas

15.



donde

20. X_1 y X_2 representan un grupo que contiene a lo menos un átomo de hidrógeno reactivo, de preferencia un grupo amínico, mercáptico o hidroxílico, o sus derivados reaccionables,

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son grupos alquílicos o alquilénicos, eventualmente substituidos y



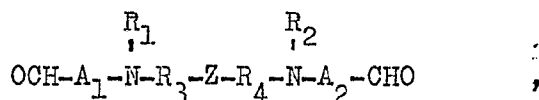
344875

A₁, A₂, Y₁ e Y₂ tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,

con un compuesto bifuncional, exento de grupos SO₂, para formar los colorantes del invento, de la fórmula (1);

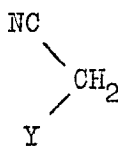
5. o bien

b) se condensa el dialdehido de la fórmula



o su aldimina, con un compuesto ciano de la fórmula

10.



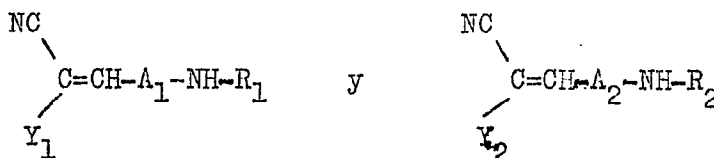
en la proporción molar 1 : 2;

o bien

15.

c) se hacen reaccionar los colorantes monoestirílicos que presentan un átomo de hidrógeno reaccionable unido a un grupo amínico, de las fórmulas

20.

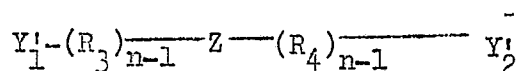


= 4 =

344875

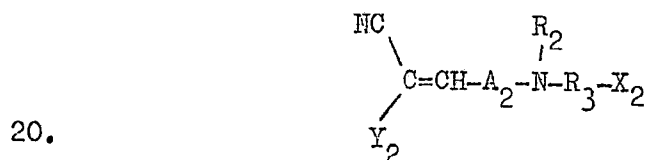
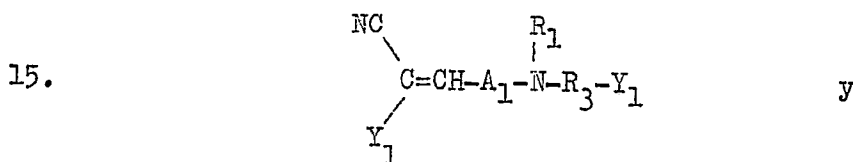


con un compuesto bifuncional de la fórmula



donde

5. n significa un numero entero por valor de 1 ó 2, mientras que Y'_1 e Y'_2 , cuando n es 2, significan cada uno un radical negativo reaccionable, de preferencia un átomo de halógeno, y cuando n es 1, forman junto con Z un compuesto diepóxido tendente a la adición; y
10. d) si, cuando en los colorantes estirílicos citados en a), de las fórmulas



X_1 y X_2 significan un grupo SH, se convierten dichos colorantes por oxidación en un colorante de la fórmula (1) en el que Z representa entonces un puente de la fórmula -S-S-.

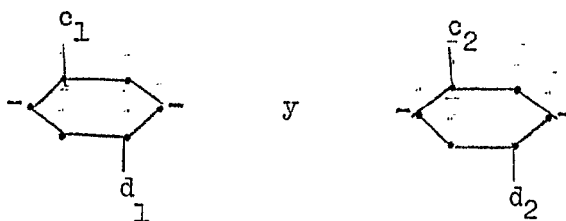


344875

- En la preparación pueden emplearse tanto componentes A_1 , A_2 , R_1 y R_2 y asimismo R_3 y R_4 iguales, de modo que se llegue a colorantes bis-estirílicos simétricos, como materias de partida en las que en uno o más de éstos
5. componentes sean distintos de los otros, de modo que se llegue a colorantes estirílicos asimétricos.

Como ejemplos de los radicales A_1 y A_2 cabe citar los grupos 1,4-fenilénicos de las fórmulas

10.



donde

15. c_1 , c_2 , d_1 y d_2 son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, (en particular, átomos de cloro o de bromo), grupos alquílicos inferiores (como grupos de metilo o de etilo), grupos alcoxílicos inferiores (como grupos de metoxilo o de etoxilo), radicales
20. tiofenoxílicos o radicales fenoxílicos.

Los grupos c_1 y c_2 están preferentemente unidos en posición orto respecto al enlace doble $C = C$, y pueden, además de los grupos preferidos citados antes, significar también un grupo trifluorometílico, un grupo alquilsulfó-

= 6 =



344875

- nílico (de preferencia, un grupo metilsulfonílico) y un grupo acilamínico, eventualmente alquilado (por ejemplo metilado) en el átomo de nitrógeno, grupo en el que el radical acílico es el radical de un ácido monocarboxílico orgánico,
5. de un ácido monosulfónico orgánico (como el ácido metan-, etan- o p-toluen-monosulfónico) o el radical de un monoéster o una monoamida de ácido carbámico o de ácido carbónico, como fenoxicarbonilo, metoxicarbonilo y aminocarbonilo.
- Los grupos d_1 y d_2 están preferentemente unidos en posición orto respecto al grupo amínico dirigente de la copulación.
10. Los grupos R_1 y R_2 pueden significar átomos de hidrógeno, grupos de alquilo o grupos de alquilo sustituidos; como, por ejemplo, grupos de alquilo halogenado
15. (como los de beta-cloroetilo, beta,beta,beta-trifluoroetilo y beta,gamma-dicloropropilo), grupos de beta-cianoetilo, de alcoxialquilo, (como beta-etoxietilo o delta-metoxibutilo), de hidroxialquilo (como beta-hidroxietilo y beta,gamma-dihidroxipropilo), de nitroalquilo, (como beta-nitroetilo),
20. carboalcoxilo, como beta-carbo(metoxi-, etoxi- o propoxi)-etilo (donde el grupo alquílico terminal puede llevar en posición omega' grupos de ciano, carboalcoxilo, aciloxilo y amino), beta- o gamma-carbo(metoxi- o etoxi)-propilo, acilaminoalquilo, como beta-(acetil- o formil)-
25. amino-etilo, aciloxialquilo, como beta-acetiloxietilo, beta,

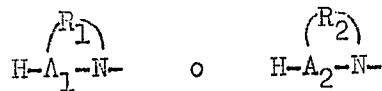


= 7 =

344875

5. gamma-diacetoxipropilo, beta-(alquil-o aril)-sulfonilalquilo, como beta-metansulfoniletilo, beta-etansulfoniletilo o beta-(p-clorobencensulfonil)-etilo, alquil- o aril-carbamiloxi-alquilo, como beta-metilcarbamiloxietilo y beta-fenilcarbamiloxietilo, alquiloxi-carboniloxialquilo, como beta-(metoxi-, etoxi- o -isopropiloxi)-carboniloxietilo, gamma-acetamido-propilo, beta-(p-nitrofenoxi)-etilo, beta-(p-hidroxifenoxi)-etilo, beta-(beta'-acetiletotoxicarbonil)-etilo, beta-[beta'-(ciano-, hidrox-, metoxi- o acetoxi)-etoxicarbonil]-etilo,
10. cianoalcoxialquilo, beta-carboxietilo, beta-acetiletilo, gamma-aminopropilo, beta-dietilaminooctilo, beta-cianoacetoxietilo y beta-benzoil-beta-(p-alcoxi- o fenoxi)-benzoiloxietilo. Los grupos R₁ y R₂ contienen por lo general dos átomos de carbono a lo menos y no más de 8, preferentemente no más de 6.
- 15.

20. Si los grupos R₁ y/o R₂ han de formar con los grupos fenilénicos vecinos A₁ y respectivamente A₂ un anillo heterocíclico hidrogenado, se parte como componentes de derivados de tetrahydroquinolina o derivados de benzomorfolinas de las fórmulas



Están indicadas, por ejemplo, la 2,2,4,7-tetrametil-1,2,3,4-

SEP

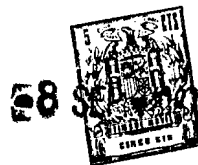


344875

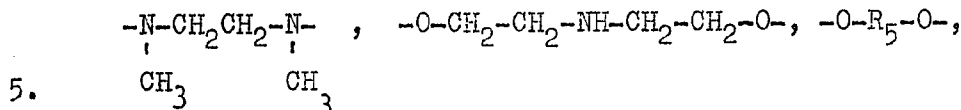
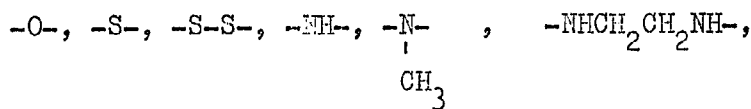
tetrahidroquinolina, la 7-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina, etc.

- Los grupos R_3 y R_4 son grupos alquilénicos, eventualmente substituidos, que tienen de preferencia dos
5. átomos de carbono a lo menos, como por ejemplo grupos etilénicos insubstituidos o, según una modalidad especial del invento, grupos alquilénicos hidroxilados en posición beta respecto al grupo amínico, los cuales pueden ser también componente de un sistema de anillo alicíclico. Estos
10. últimos se originan, por ejemplo, en la reacción recíproca de diepóxidos, en particular de compuestos diglicídílicos, con los componentes, que llevan a lo menos un átomo de hidrógeno reactivo, $H-A_1-NHR_1$ y $H-A_2-NHR_2$, o respectivamente los correspondientes colorantes estirílicos. Los grupos
15. hidroxílicos que se originan en posición beta pueden estar substituidos, en cuyo caso los substituyentes, junto con los grupos oxietílicos que conducen al átomo de nitrógeno, pueden tener el mismo significado que los grupos R_1 y R_2 definidos antes, siempre que se deriven de un grupo N-oxie-
20. tílico procedente del átomo de nitrógeno.

- Para el miembro puente incoloro Z, que preferentemente es un átomo de oxígeno, un grupo imínico o, en particular, un radical orgánico bivalente incoloro, están indicados sobre todo los grupos de las fórmulas siguientes:
25. tes:

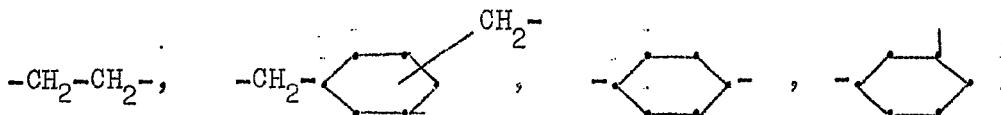


344875

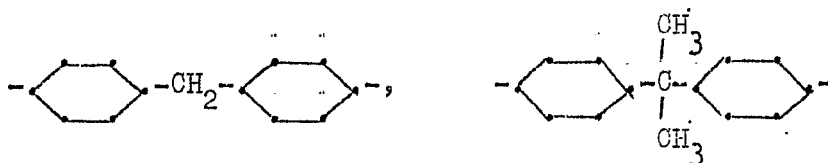


donde

10. R_5 es un radical bivalente alifático, aralifático o aromático cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por heteroátomos, en particular átomos de oxígeno, y de preferencia es un radical de la fórmula



15.



20. y sobre todo los grupos, provistos de radicales acílicos, de las fórmulas -OCO- , -OCOCOO- , -NHCO- , -CONH- , -CONHCO- , -CONHNHCO- , -NHCOCONH- , así como el miembro ligador incoloro de la fórmula $\text{-X'CO-R}_6\text{-COX'-}$,

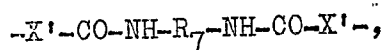


344875

donde

X' es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo -NH- y

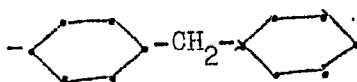
5. R₆ es un radical alifático, aromático o heterocíclico, el miembro ligador incoloro de la fórmula



donde

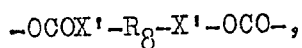
X' es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NH y

10. R₇ es un radical alifático, aromático o heterocíclico de un diisocianato, preferentemente un radical etilénico, hexametilénico, p-fenilénico o toluilénico, o un radical de la fórmula



15.

el miembro ligador incoloro de la fórmula



donde

20. X' tiene el mismo significado que antes y

R₈ es un radical orgánico bivalente, en particular un radical alifático, aralifático, aromático o



344875

heterocíclico que puede estar interrumpido por grupos X' y que, cuando X' es un grupo NH, tiene el mismo significado que R₇,

y el miembro ligador incoloro de la fórmula



donde

X'' es un átomo de oxígeno o un átomo, eventualmente substituído, de nitrógeno y

R₉ es un radical alifático o aromático.

10. Los miembros de puente orgánicos Z son los que presentan a lo menos un átomo de carbono en la cadena principal.

Para la introducción del miembro ligador Z se procede así:

15. La ligadura por medio de éster de ácido dicarboxílico se efectúa según métodos conocidos; por ejemplo, mediante esterificación, particularmente con desdoblamiento acetrotópico de agua, mediante transesterificación, con desdoblamiento de un alcohol o fenol volátil, por reacción con anhídridos
20. de ácido dicarboxílico por reacción con haluros de ácido dicarboxílico, en cuyo caso el grupo amínico terciario existente en el radical fenilénico A puede servir para captar el haluro de hidrógeno que se desprende; además de los cloru-



344875

- ros de ácido puramente orgánicos, pueden utilizarse también los dicloruros de ácido alcanfosfórico fosfoorgánicos, como el bicloruro de ácido etan- o ciclohexan-fosfónico. Para preparar los ésteros de ácido dicarbónico, se hace reaccionar
5. además, cuando el grupo X es un grupo hidroxílico, con diisocianatos, en cuyo caso se efectúa preferentemente en disolventes inertes o sin disolvente, a temperaturas moderadas, aunque también pueden emplearse disolventes activos.
- En la clase de los cloruros de ácido orgánico
10. entra además el fosgeno, con el cual se obtienen los carbonatos; la reacción puede realizarse de modo que el grupo hidroxílico del componente colorante reaccione primeramente con un mol, a lo menos, de fosgeno, para formar éster de ácido clorocarbónico, y adicionando éste a un diol o a
15. diamina insustituída o parcialmente substituida. Sin embargo, el éster de ácido carbónico puede prepararse también por transesterificación con carbonatos de dialquilo o de diarilo.
- Cuando X es un grupo amínico con un átomo de hidrógeno activo a lo menos, se obtienen preferentemente
20. por reacción con haluros de ácido dicarboxílico las respectivas aminas de ácido dicarboxílico, y por reacción con dicloruro de ácido alcanfosfórico, las respectivas diamidas de ácido fosfórico. Mediante reacción con diisocianatos se obtienen las correspondientes ureas. Si se hace reaccionar
25. el componente colorante con una cantidad equimolar de un



344875

éster de ácido bis-clorocarbónico, se obtiene el respectivo éster de ácido bis-carbámico.

Para materias de partida están indicados, cuando Z es el radical de un ácido dicarboxílico, como componentes de reacción difuncionales para el grupo X los siguientes ácidos libres, sus haluros y anhídridos (en el caso de que el ácido esté capacitado para la formación de anhídrido) o sus ésteres con alcoholes volátiles:

5.

el ácido oxálico,
10.

el ácido succínico,

el ácido malónico,

el ácido pimélico,

el ácido adípico,

el ácido metiladípico,
15.

el ácido acelaico,

el ácido sebáico,

el ácido maleico,

el ácido fumárico,

el ácido alilsuccínico,
20.

el ácido dodecilsuccínico,

el ácido diglicólico,

el ácido metilen-bis-tioglicólico,

el ácido 2,3-dibromosuccínico,

el ácido tiodibutírico,
25.

el ácido tetrahidroftálico,

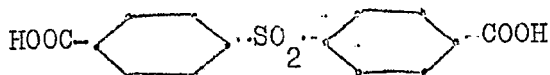
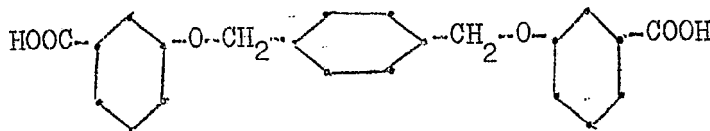


344875

- el ácido hexahidroftálico,
- el ácido endometilentetrahidroftálico,
- el ácido metilendimetilentetrahidroftálico,
- el ácido hexafluoroendometilentetrahidroftálico,
- 5. el ácido ftálico,
- el ácido isoftálico,
- el ácido tereftálico,
- el ácido 2,5-tiofendicarboxílico,
- el ácido furandicarboxílico y
- 10. los ácidos dicarboxílicos de las fórmulas



15.



20.



Para la ligadura con el radical acílico de un

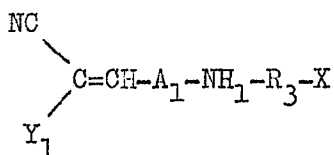


344875

ácido disulfónico, están indicados los haluros de ácidos disulfónicos alifáticos y, sobre todo, aromáticos.

En calidad de componentes de diisocianato Z', que por reacción con 2 moles del componente colorante de la fórmula

5. mula



donde

10. X es un grupo amínico, mercáptico o hidroxílico, forman el miembro ligador incoloro Z, son aptos los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos. A título de ejemplo cabe citar:

el diisocianato de hexametileno,

15. la N,N'-bis-(4-metil-3-isocianato-fenil)-urea,

el 1,4-diisocianato de ciclohexano,

el 4,4'-diisocianato de 1,2,3,4,5,6-hexahidro-difenilmetano

y asimismo los diisocianatos aromáticos como

20. el 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno o sus mezclas,

el 1,4-diisocianato de fenileno,

el 4,4'-diisocianato de difenilo,

el 4,4'-diisocianato de difenilmetano,

el 4,4'-diisocianato de difenil-dimetilmetano,



344875

el 4,4'-diisocianato de estilbena,
el 4,4'-diisocianato de benzofenona,
el diisocianato de éter difenílico o respectivamente de
sulfuro de difenilo,

5. así como sus productos de sustitución, por ejemplo con derivados sustituidos por grupos de alquilo, alcoxilo, halógeno o nitro, como por ejemplo el 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-, 3,3'-dimetoxi- o 3,3'-dicloro-difenil-metano. También cabe citar como ejemplos los diisocianatos de la serie naftalínica, como el 1,5-diisocianato de naftileno, o los diisocianatos heterocíclicos, por ejemplo del benzofurano o de la urea, y los diisocianatos que presentan grupos de uretodiona, como la 1,3-bis-(4'-metil-3'-isocianato-fenil)-uretodiona.
- 10.

15. Se utilizan con preferencia los diisocianatos simétricos, como el 4,4'-diisocianato de difenilo o de difenilmetano.

Los diisocianatos pueden en ocasiones prepararse también in situ, por ejemplo mediante reacción de bis-clorometilbencenos y cianato de sodio o de plomo en disolventes activos.

20.

Para la preparación de carbonatos, cuando X es un grupo hidroxílico, se puede, o bien hacer reaccionar directamente a carbonato con fosgeno, eventualmente en presencia de bases o sales amónicas cuaternarias, o bien preparar

25.



344875

primeramente el éster de ácido clorofórmico de un radical colorante estirílico y hacer reaccionar a carbonato con el mismo radical de colorante estirílico o con otro radical de colorante estirílico que contenga un grupo hidroxílico libre.

5. Por otra parte, se pueden hacer reaccionar, dos moles del éster de ácido clorofórmico, preferentemente en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno como la piridina, con un mol de un diol, de una diamina o de un ditiol, para formar el diuretano, el bis-(tiuretano) o el compuesto de bis-urea.

10. En calidad de compuestos hidroxílicos bivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos apropiados cuya armazón de hidrocarburo está eventualmente interrumpida por heteroátomos, cabe aducir a título de ejemplos los compuestos hidroxílicos siguientes:

15. el 1,2-dihidroxietano,
el 1,2- o 1,3-dihidroxiopropano,
el 1,2-, 1,3-, 1,4- o 2,3-dihidroxiбутано,
el 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3- o 2,4-dihidroxi-pentano y los correspondientes dihidroxi-hexanos, -heptanos, -octanos, -nonanos, -decanos, -undecanos, -dodecanos, -hexadecanos y -octadecanos,
20. el 1,4-dihidroxi-buteno,
el 1,5-dihidroxi-2,2-dimetilpentano,
el tioéter de di-(beta-hidroxi-ctilo),
25. el éter de di-(beta-hidroxi-ctilo) (= diglicol),
el triglicol,



344875

- el ciclohexandiol-1,2 o -1,3 o -1,4,
el 4,4'-dihidroxiciclohexilmetano,
el 4,4'-dihidroxi-diciclohexildimetilmetano,
el alcohol 4-hidroxibencílico,
5. el 1,4-di-(beta-hidroxi-etoxi)-benceno,
el 1,2-, 1,3- o 1,4-dihidroxibenceno,
el 1-metil-2,4- o respectivamente 2,3-, 3,4-, 2,6-,
2,5- o 3,5-)dihidroxibenceno,
el 1,4-dimetil-2,5-dihidroxibenceno,
10. el 1-etil-2,4-dihidroxibenceno,
el 1-isopropil-2,4-dihidroxibenceno,
el 4,4'-dihidroxiarobenceno,
el éter 2,4- o 4,4'-dihidroxidifenílico,
el éter 2,2'-dihidroxi-etilenglicoldifenílico,
15. la 2,6- o 2,7-dihidroxi-naftalina,
la 4,4'-dihidroxidifenilamina,
el 2,4'- o 4,4'-dihidroxidifenilo,
el 4,4'-dihidroxidifenilmetano,
el 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano,
20. el 1,1'-di-(4'-hidroxifenil)-ciclohexano,
el (di)-sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo,
el 4,4'-dihidroxidifenilsulfonilo,

o mezclas de tales dioles.

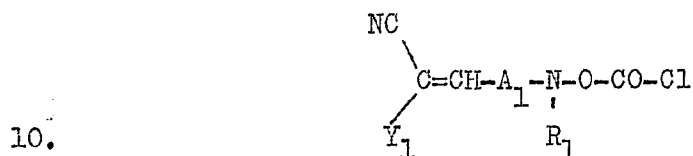
- En lugar de dioles, pueden emplearse también
25. ditiolos, en particular ditiolos alifáticos, aralifáticos



344875

y aromáticos, como por ejemplo el 1,2-otanditíol, el 1,3-propanditíol, el 1,6-hexanditíol, el 3,4-toluenditíol y el p-xililentíol.

5. Aminas apropiadas con dos átomos de nitrógeno primarios o secundarios y que pueden hacerse reaccionar con dos moles de los ésteres de colorante estirílico y ácido clorofórmico de la fórmula



son:

15. el 1,2-diaminoetano,
el 1,2- o 1,3-diaminopropano,
el 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3- o 2,3-diaminopentano y los correspondientes diamino-hexanos, -heptanos, -octanos, -nonanos, -decanos, -undecanos, -dodecanos, -hexadecanos y -octadecanos,
20. el 1,4-diaminobuteno,
el 1,5-diamino-2,2-dimetilpentano,
el tioéter de di-(beta-aminoetilo),
el éter di-(gamma-aminopropílico),
la diamina de éter butilenglicol-dipropílico,
la N,N'-dimetildiaminoetano-1,2,



344875

- el N,N'-diotildiaminoetano-1,2,
el 1-amino-3-metilaminopropano,
la isoforondiamina,
la piperacina,
5. la N-2-aminoetil-piperacina,
el w,w'-diamino-1,3- (o -1,4)-dimetilbenceno,
el w,w'-diamino-1,4- (o -1,2)-dimetilciclohexano,
el w,w'-diamino-1,4-dietilbenceno,
la w,w'-diamino-1,4- (o -1,5)-dimetilnaftalina,
10. el 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano,
el 1-metil-2,4-diaminociclohexano,
el 4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
el 4,4'-diaminodiciclohexildimetilmetano,
el 4,4'-diamino-2,2'-dimetildiciclohexilmetano,
15. la 4-aminobencilamina,
el 3-(3'- o 4'-aminofenil)-1-aminopropano,
la tetrahidronaftilendiamina-1,5 o -1,4,
la hexahidrobencidin-4,4'-diamina,
la hexahidrodifenilmetan-4,4'-diamina,
20. el 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminobenceno,
el 1-metil-2,4- (o 2,3-, 3,4-, 2,6-, 2,5- o 3,5)-
diaminobenceno,
el 1,4-dimetil-2,5-diaminobenceno,
el 1-isopropil-2,4-diaminobenceno,
25. el diisopropil-diaminobenceno,



344875

5. el 1-cloro-2,4-diaminobenceno,
el éter 2,4- (o 4,4')-diaminodifenílico,
la 2,2'-diamina de éter etilenglicoldifenílico,
la 2,2'-diamina de éter dietilenglicoldifenílico,
la N-metilfenilendiamina-1,4,
la 2,6- o 2,7-naftilendiamina,
el 4,4'-diaminodifenilo,
el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
el 4,4'-diaminodifenilmetano,
10. el 4,4'-diaminodifenildimetilmetano,
la 3,3'-diaminobenzofenona,
el 2,4-diaminodifeniletano-1,2,
el 4,4'-diamino-2,2'-5,5'-tetrametiltrifenilmetano,
la fluorendiamin-2,7,2,6-diaminoantraquinona,
15. la 3, -diamina de 9-etilcarbazol,
la 2,8-diamina de criseno,
la 4,4'-diamina de bencidinsulfona,
la 4,4'-diamina de disulfuro de difenilo,
la 4,4'-diamina de difenilsulfona,
20. la 4,4'-diamina de difenilmetansulfona,
el 4,4'-dimetoxi-3,3'-diaminobencenotioetilenglicol
y la 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodibencilsulfona.

Además de los dialcoholes, ditióles y diaminas pueden utilizarse también compuestos difuncionales, que presentan dos funciones de las citadas antes, diferentes una de otra.

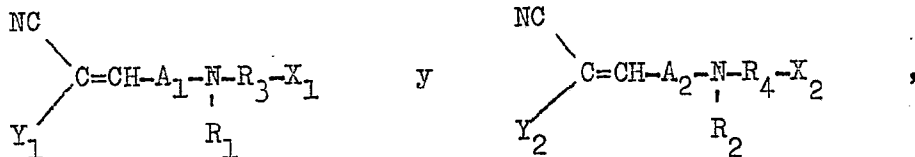
25.



344875

5. La introducción de puentes de éter o respectivamente del radical -O-R₅-O- se efectúa, por ejemplo, haciendo reaccionar soluciones acuosas o alcohólicas de fenolatos alcalinos con dihaluros. Si se parte de dicloruros, pueden emplearse también, en particular, dihaluros con átomos de cloro activos. Dihaluros apropiados, son, por ejemplo, el 1,4-diclorobuteno, el éter di-beta-cloroetílico, el dicloroetilformal y los isómeros del bis-(clorometil)-benceno.

10. Si se hacen reaccionar los colorantes de las fórmulas



15. donde

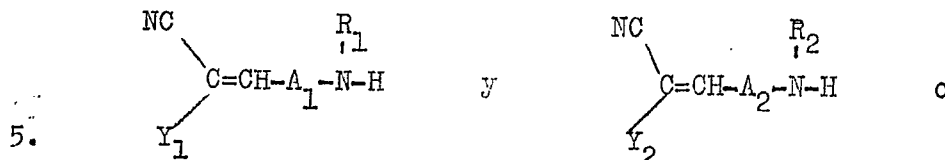
20. X₁ y X₂ son cada uno un grupo reaccionable hidroxílico, tiólico, carboxílico o, en particular, amínico, con un diepóxido, se obtienen, como grupos terminales del miembro de puente Z, puentes de etilo, de tioéter, de éster o de imida, al mismo tiempo que en posición beta respecto a ambos átomos de carbono terminales se forma un respectivo grupo hidroxílico, originado por la abertura de los anillos epóxidos.

25. Una vía particularmente preferida para preparar el grupo -R₃-Z-Z₄- consiste en la ligadura bilateral del



344875

colorante estirílico de las fórmulas



10. que presenta a lo menos un átomo de hidrógeno activo, situado junto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación, o de radicales p-amino-fenilénicos de las fórmula $\text{H}-\text{A}_1-\text{NH}-\text{R}_1$ y $\text{H}-\text{A}_2-\text{NH}-\text{R}_2$, con un compuesto diepóxido como los que se emplean, por ejemplo, comercialmente en la química de las resinas epóxidas. Si se utiliza un compuesto diglicidílico, se obtiene un compuesto en el que los símbolos del grupo $-\text{R}_3-\text{Z}-\text{R}_4-$ presentan el significado siguiente: R_3 y R_4 son grupos propilénicos que presentan un grupo hidroxílico en posición beta respecto al átomo de nitrógeno situado en posición para; y Z es el radical de un compuestos diglicidílico exento de grupos glicidílicos.
- 15.

20. Si se parte de los compuestos epóxidos cicloalifáticos descritos más adelante en los que los átomos de oxígeno epóxido están ligados inmediatamente a un anillo cicloalifático, en el grupo $-\text{R}_3-\text{Z}-\text{R}_4-$ los radicales alquilénicos R_3 y R_4 son componentes de un sistema de anillo alicíclico.



= 24 =

344875

clico, en el que nuevamente presentan el grupo hidroxílico originado por la apertura de los anillos epóxidos y que se halla en posición beta respecto al átomo de nitrógeno situado en posición para.

5.

Objeto preferido del invento son por lo tanto los colorantes bis-esterilicos de la fórmula (1) que se caracterizan en que el grupo $-R_3-Z-Z_4-$ se ha obtenido por adición de un diepóxido a dos componentes de copulación o radicales de colorante azoico que presentan a lo menos un

10.

átomo de hidrógeno activo junto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación.

15.

La reacción de los grupos amínicos que se hallan en el núcleo aromático constituye una de las reacciones fundamentales de la química de las resinas epóxidas y por lo tanto está estudiada en todos los aspectos; por ejemplo, se la trata extensamente en las obras de Lee y Neville, "Epoxy Resins", Nueva York 1957 y 1967, y Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", volumen 14, parte 2, Stuttgart, 1963, pág. 462 a 567, lo mismo que se describen la reacción con otros grupos funcionales y los diepóxidos corrientes de la tecnología de las resinas epóxidas.

20.

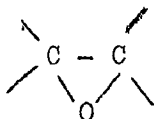
25.

La reacción de grupos epóxidos con grupos amínicos puede realizarse ya a la temperatura ambiente; sin embargo, con grupos amínicos en el núcleo aromático se hace reaccionar a temperaturas de 30 a 150° C.

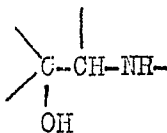


344875

La reacción se desarrolla de manera que ambos grupos epóxidos de la fórmula



5. reaccionan con el aminohidrógeno del grupo de la fórmula $H-NR-$, para formar la beta-hidroxiamina de la fórmula



10. donde

R es uno de los radicales R_1 o R_2 .

15. Los grupos hidroxílicos que se originan por la apertura de los anillos 1,2-epóxidos pueden substituirse ulteriormente, y en particular acilarse; junto con el puente etilénico de la fórmula representada antes, el cual conduce al átomo de nitrógeno en posición para, pueden presentar los mismos substituyentes que los grupos alquílicos R_1 y R_2 que se derivan de un grupo N-beta-hidroxietílico, pero en particular los radicales de ácidos carboxílicos alifáticos (como el ácido acético, el ácido propiónico, etc.),
20. los radicales de ácidos carboxílicos aromáticos (como el

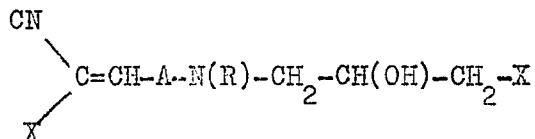


344875

ácido benzoico) y radicales alquilcarbámílicos o arilcarbámílicos (como los radicales etilcarbámílicos o fenilcarbámílicos).

5. Se pueden obtener también colorantes bis-estirílicos que se derivan de una N,N-diglicidil-alquilamina como componente central -R₃-Z-Z₄--, por ejemplo de la N,N-diglicidilpropilamina, si se hace reaccionar una alquilamina con el doble de la cantidad de molar de un colorante estirílico de la fórmula general

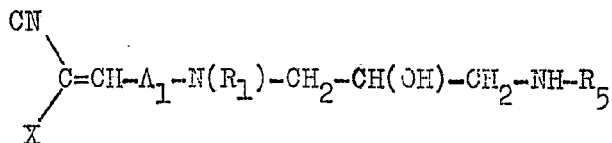
10.



donde

15. X es un radical negativo lábil, en particular un átomo de halógeno, o bien si se hacen reaccionar entre sí cantidades equivalentes de un colorante de la fórmula

20.

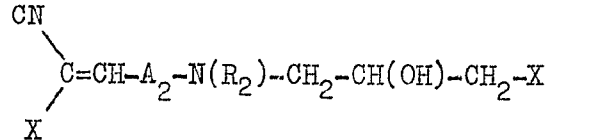




= 27 =

344875

y del colorante de la fórmula



5. donde

X tiene el mismo significado que antes, y precedentemente o a continuación se yuxtacondensa en el átomo de nitrógeno cuaternizado el cuarto grupo R_6 con un agente de alquilación $\text{R}_6\text{-X}$, donde X es un radical negativo fácilmente dissociable, como el que se emplea para las reacciones de alquilación, en particular un átomo de cloro, de bromo o de yodo.

10.

De la bien conocida clase de las resinas

epóxidas cabe señalar a título de ejemplo: los poliepóxidos alicíclicos en los que a lo menos un grupo epóxido radica en el anillo alicíclico, como el dióxido de vinilciclohexeno, el dióxido de limoneno, el dióxido de dicitlopentadieno, el éter bis-(2,3-epoxiciclopentílico), el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol y el éter (3,4-epoxitetrahidrociclopentadien-8-il)-glicidílico;

15.

20.

los polibutadienos epoxidados o los copolimerizados del bu-



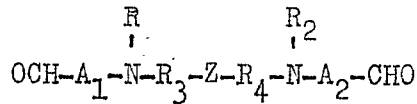
344875

- tadieno con compuestos insaturados etilénicamente, como el estireno o el acetato de vinilo; los compuestos con dos radicales epoxiciclohexílicos que están unidos por medio de enlaces de éster o de acetal, como el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de dietilenglicol, el succinato de bis-3,4-(epoxiciclohexilmetilo), el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, así como el acetal a base de aldehído 3,4-epoxihexahidrobrenzoico y 3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.
- 5.
10. En cambio, se emplean con preferencia compuestos bifuncionales con dos grupos epóxidos terminales, representantes correspondientes de la clase de las resinas epoxiadas (por ejemplo, diepóxido de butadieno), los éteres diglicídicos de alcoholes bivalentes (como el éter diglicídico de glicol), los éteres diglicídicos de fenoles bivalentes (como 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, -dimetilmetano o -sulfona), los éteres diglicídicos de tioles polivalentes (como los bis-(mercaptometil)-bencenos), los compuestos N,N'-diglicídicos (por ejemplo, de N,N'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, etilenurea u oxamida) y los ésteres diglicídicos
- 15.
20. de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos (como el ácido ftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido tetrahidroftálico o el ácido succínico).

Los dialdohidos de la fórmula



344875

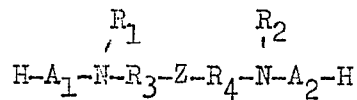


ch los que

A₁, A₂, R₁, R₂, R₃, R₄ y Z tienen el mismo significado que en la fórmula (1)

5.

se obtienen ventajosamente por condensación de una diamina de la fórmula



10. con dimetilformamida y oxicloloruro de fósforo según Vilsmeyer e hidrolisis del producto intermedio obtenido.

En calidad de materias de partida se emplean preferentemente dialdehidos de oxígeno o de azufre, un grupo imino o uno de los grupos

15. -COO-, -OCOO-, -S-S-, -O-R₅-O-, -NH-R₅-NH-,
-OCONH-R₅-NHCOO-, -CONH-R₅-NHCO-, -NHCO-R₅-CONH-

donde

R₅ significa un grupo alquilénico o fenilénico, eventualmente substituído%

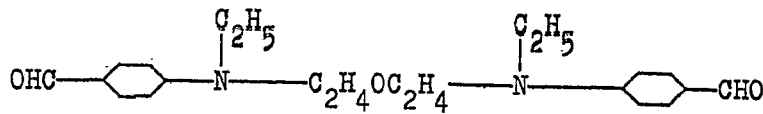
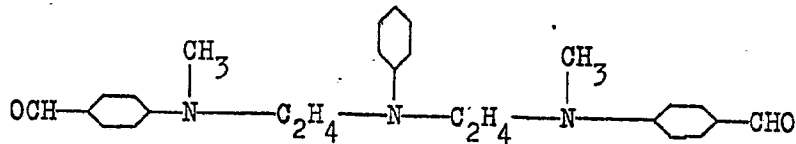
20. pero, en particular, dialdehidos en los que a Z pertenece a lo menos un grupo acílico o en los que Z se ha originado por reacción de 2 moles de amina aromática con 1 mol de dióxido.



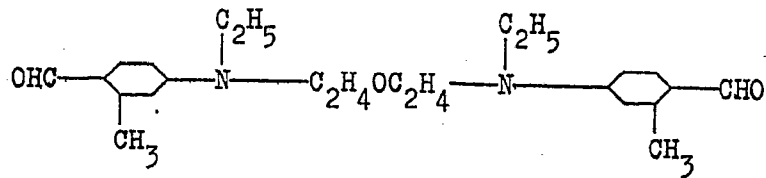
344875

Como ejemplos cabe reseñar los dialdehidos siguientes:

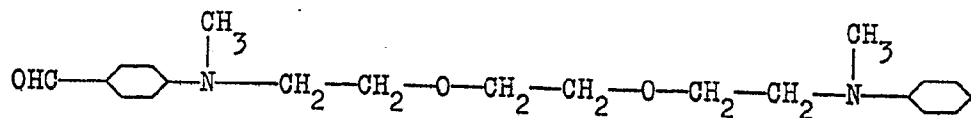
5.



10.



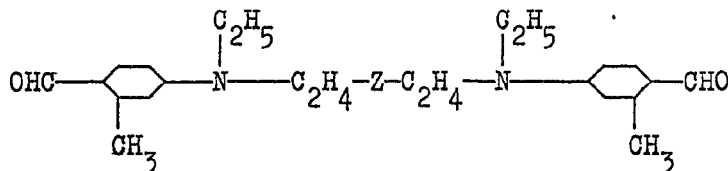
15.



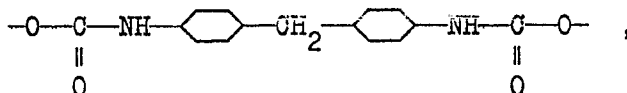
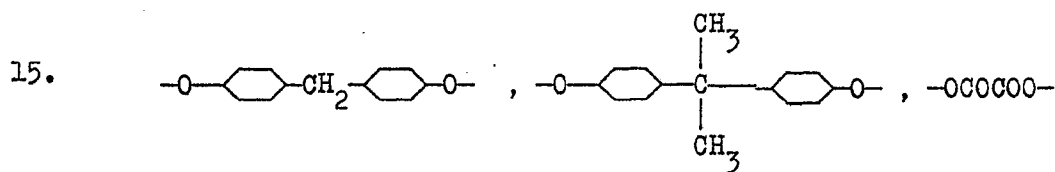
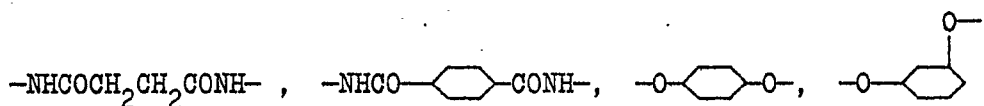
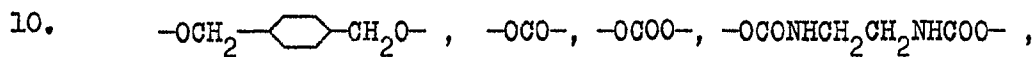
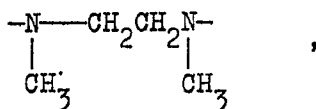
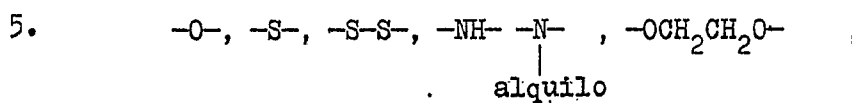
y asimismo los dialdehidos de la fórmula



344875

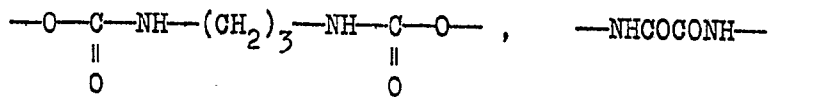


donde Z tiene el significado siguiente:



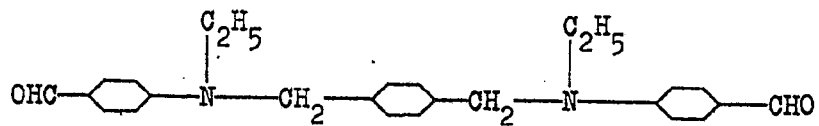


344875

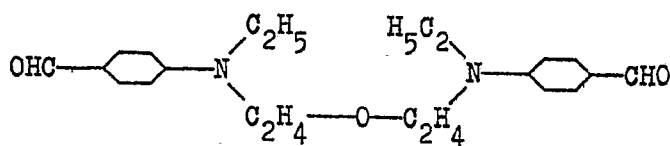


igual que los dialdehidos de las fórmulas.

5.



10.

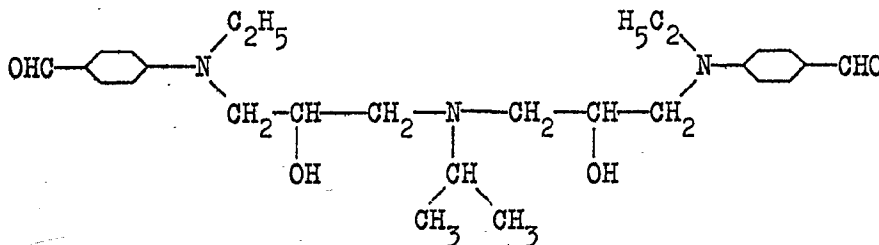




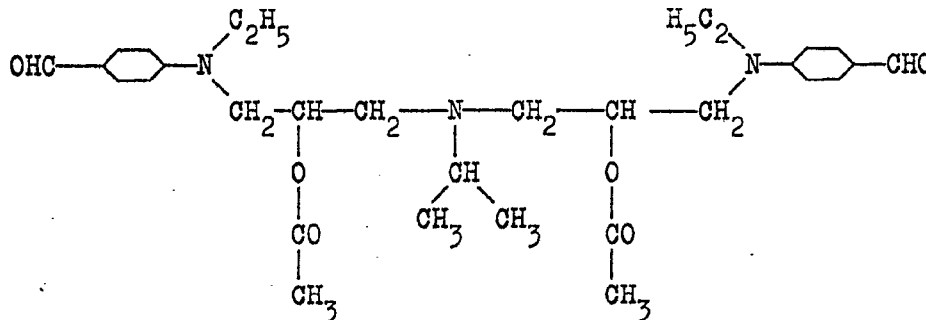
344875

Dialdehídos apropiados que presentan siempre en posición beta respecto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación un grupo hidroxílico secundario, eventualmente acilado, son, por ejemplo:

5.



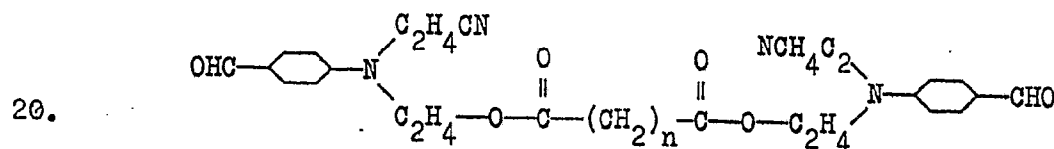
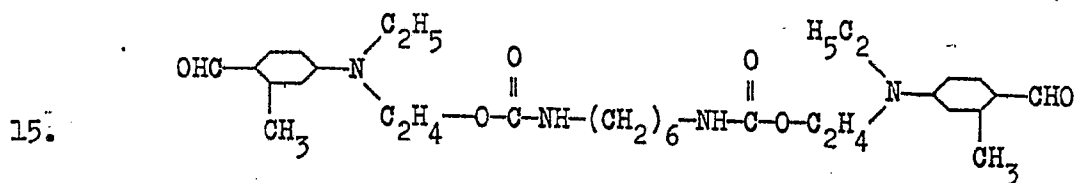
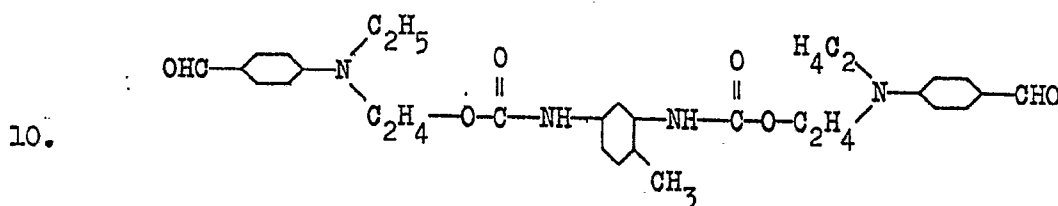
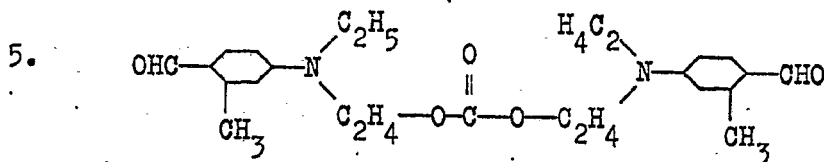
10.





344875

Dialdehidos apropiados que contienen a lo menos un grupo acílico en el miembro puente son, por ejemplo:



(n=2-8)

= 25 =
344875



En calidad de compuestos ciano de la fórmula $\text{NC-CH}_2\text{-X}$ cabe señalar el malonitrilo, el ácido cianoacético, el éster metil-, -etil-, -propil-, -isobutil- o beta-cianoetilico, la cianoacetamida y el fenilsulfonilacetónitrilo.

5. La condensación de los dialdehidos con el compuesto ciano se efectúa convenientemente en caliente y en presencia de un catalizador básico, como por ejemplo amoníaco, dimetilamina, dietilamina, piperidina, acetato de piperidina, alcoholato sódico o potásico, y eventualmente en presencia de un disolvente, como por ejemplo metanol, etanol, benceno, tolueno, xileno, cloroformo o tetracloruro de carbono. Cuando se emplean disolventes, por destilación azeotrópica de estos últimos puede eliminarse continuamente de la mezcla reaccional el agua que se origina durante la reacción,
10. con lo cual se inclina constantemente en favor del producto de condensación el equilibrio reaccional. La condensación puede realizarse también sin catalizador básico, en ácido acético glacial u otro ácido orgánico, o bien en ausencia de disolvente, por fusión conjunta de los componentes de la
15. reacción en presencia de un catalizador básico, por ejemplo acetato amónico o acetato de piperidina.
- 20.

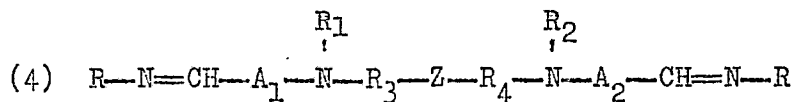
En lugar de los aldehidos, pueden emplearse también como materias de partida sus aldiminas, es decir, sus productos de condensación con aminas primarias, en particular aminobenceno, o sea las llamadas bases Schiff, de

25.



la fórmula

344875



5. donde

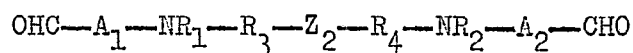
R significa preferentemente un radical bencénico, por ejemplo el radical fenílico o un radical sulfenílico.

10.

Los compuestos de la fórmula (4) pueden obtenerse por condensación del producto de actuación de formaldehído y ácido clorhídrico sobre la amina de la fórmula (3) con un nitrobenzeno, por ejemplo ácido nitrobenzensulfónico, en presencia de hierro y de ácido clorhídrico, según el Ejemplo 17 de la patente norteamericana 2 583 551.

15.

Productos de partida preferidos son los nuevos dialdehídos de la fórmula



20.

donde

R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno o, preferentemente, grupos alquílicos con dos átomos de carbono a lo menos,

25.

R₃ y R₄ son grupos alquilénicos con 2 átomos de carbono a lo menos,



344875

Z₂ es un átomo de oxígeno, un grupo imino o un radical orgánico bivalente y

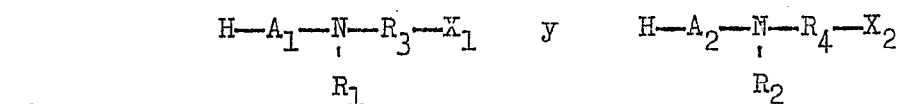
H-A₁ y A₂-H- son radicales p-fenilónicos.

5. En calidad de grupos orgánicos Z₂ están indicados, por ejemplo, los que contienen a lo menos un grupo acílico y de preferencia dos grupos acílicos en la cadena principal que une entre sí los radicales R₁ y R₂; o los que contienen el radical de un compuesto diepóxido, en cuyo caso

10. los radicales R₃ y R₄ son radicales N-beta-hidroxietílicos o N-beta-hidroxipropílicos originados por escisión de los anillos epóxidos.

Los dialdehidos provistos de grupos acílicos se obtienen si las acilaciones descritas antes se efectúan con compuestos bifuncionales, en cuyo caso, sin embargo,

15. en lugar de un componente colorante se emplea la respectiva amina de la fórmula



donde

H-A₁, H-A₂, R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,

mientras que

25. X₁ y X₂ representan un grupo que contiene a lo menos un átomo de hidrógeno reactivo (de preferencia,



344875

un grupo amínico, mercáptico o hidroxílico), y a continuación se realiza la reacción de Vilsmeier. Los demás dialdehidos se obtienen de manera análoga recurriendo a las reacciones que se han descrito antes.

5. Los nuevos colorantes tienen excelente aptitud, en particular después de puestos en forma finamente dividida (por ejemplo, mediante molturación, empastamiento, reprecipitación, etc.), para teñir y estampar fibras hidrófobas sintéticas y semisintéticas, por ejemplo de acetato de celulosa, pero en particular de poliésteres aromáticos.
10. También pueden teñirse con los nuevos colorantes las fibras hidrófobas a base de copolímeros de óxido de propileno y epóxidos insaturados, y las fibras a base de cloruro de polivinilo.
15. Sobre fibras hidrófobas, en particular sobre fibras de poliéster, por los procedimientos tintóreos usuales (por ejemplo, en un baño tintórico que contenga una dispersión fina del colorante y, de conveniencia, un dispersante, a temperaturas hasta alrededor de 100° C, eventualmente con adición de un imbibidor, o a temperaturas por encima de 100° C, con empleo de sobrepresión), se obtienen tinturas amarillo verdosas, puras e intensas, que se distinguen por descollante solidez a la luz y a la sublimación. Los nuevos colorantes tienen además la ventaja de colorear muy poco la
20. lana y otras fibras presentes en el baño tintórico. Son,
- 25.



344875

por lo tanto, apropiados para teñir tejidos mixtos de poliéster y lana o, por ejemplo, de poliéster y triacetato.

- Los colorantes de este invento son también aptos para teñir por el procedimiento llamado "Thermosol", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° C a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contenga, de conveniencia, 1 a 50 % de urea y un espesante, en particular alginato sódico, y se exprime como de ordinario. Es conveniente exprimir de modo que el género impregnado retenga líquido colorante en el 50 a 100% de su peso inicial. Para fijar el colorante, el género así impregnado, de conveniencia después de secado previo (por ejemplo, en una corriente de aire caliente), se calienta a temperatura por encima de 100° C, por ejemplo entre 100 y 210° C.

- Particular interés tiene el citado procedimiento Thermosol para teñir tejidos mixtos de fibra de poliéster y fibras de celulosa, sobre todo algodón. En este caso, el líquido de impregnación contiene, además del colorante según el invento, colorantes aptos para teñir el algodón, por ejemplo colorantes de tina. Cuando se emplean estos últimos, se necesita tratar el género fulardeado, después del tratamiento térmico, con una solución acuosoalcalina de un agente de reducción de los usuales en la tintorería de tina.

- Los nuevos colorantes constituyen también en parte valiosos pigmentos, que pueden emplearse para las más



344875

- diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos, o poliésteres en la masa para hilar, así como
5. para la preparación de barnices coloreados o formadores de barnices, soluciones y productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fonoplastos, poliolefinas como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo, goma, caseína, silicona y resinas de silicona.
- 10.

- En los ejemplos que siguen, las partes que siguen significan, en tanto no se indique otra cosa, partes
15. en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

E J E M P L O 1

20. Se agitan con calentamiento en reflujo, durante 15 horas, 48,8 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-m-toluidina en 30 volúmenes de benceno seco con 11 partes de sodio metálico. Se retira el sodio excedente y a continuación se añaden 53,8 partes de N-etil-N-(beta-cloroetil)-m-toluidina en 50 volúmenes de benceno seco, así como
25. 4 partes de yoduro sódico. Se calienta la mezcla en reflujo y con

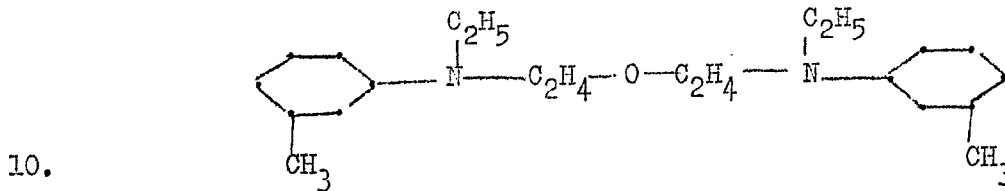


= 41 =

344875

agitación por largo tiempo y luego se la diluye con benceno seco. Se filtra para separar del cloruro sódico y el yódido sódico originado, se concentra el filtrado y se le destila. El producto hierve entre 185 y 195° a 0,1 Torr. La amina

5. así obtenida corresponde a la fórmula



Análisis: calculado:	C 77,6%	H 9,5%	N 8,2 %
hallado:	C 77,9%	H 9,7%	N 8,3 %

15. La misma amina se obtuvo también por reacción de éter 2,2'-cloro-dietílico con N-etil-m-toluidina.

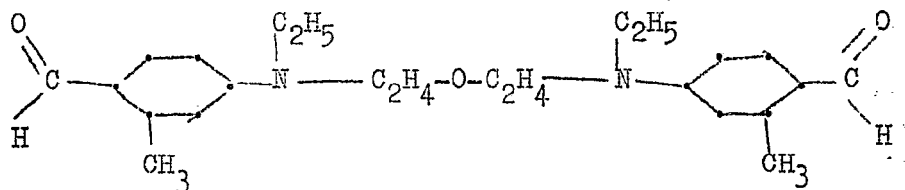
10,2 partes de esta amina se introducen, a 15° y agitando, en una mezcla de 11,1 volúmenes de dimetilformamida y 9,4 volúmenes de oxiclorigeno de fósforo y a continuación se agita a 60° durante 6 horas. Se vierte sobre hielo el producto de la reacción, se añade cloroformo y, mientras se agrega hielo, se neutraliza la mezcla a la temperatura ambiente con lejía concentrada de sosa cáustica. Se lava una vez con agua la fase cloroformica y luego se la

20. seca con Na₂SO₄. Después de destilar el cloroformo, queda

25. en forma de aceite oscuro el dialdehído bruto de la fórmula



344875

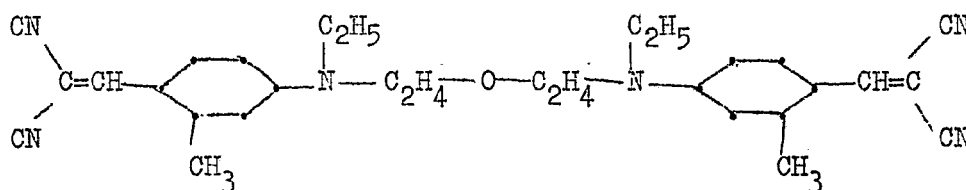


5.

4 partes de este dialdehído se tratan en 25 volúmenes de etanol absoluto con 1,6 partes de malodinitrilo y 0,2 volúmenes de piperidina y se calientan en reflujo durante 5 horas. Con el enfriamiento hasta la temperatura ambiente se precipita un aceite oscuro, que con el reposo se vuelve cristalino. Después de recristalizarlo, se obtienen los cristales finos y de color amarillo anaranjado del colorante de la fórmula

10.

15.



Análisis: N calculado, 17,1 %; N hallado, 17,1 %.

20.

Este colorante tiñe las fibras de poliéster con tonos amarilloverdosos puros, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.



344875

Receta tintórea:

- Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenible según el Ejemplo 1 con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisulfónico y se seca la mezcla.
- 5.

- Se agita este preparado colorante con 4C partes de una solución acuosa al 10 % de la sal sódica del ácido N-bencil- μ -heptadecil-bencimidazoldisulfónico y se agregan 4 partes de una solución al 40 % de ácido acético. Diluyendo con agua, se obtiene con esta preparación un baño tintóreo de 4000 partes. En este baño se introducen a 50°, 100 partes de un tejido de fibra de poliéster, purificado, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120 - 130° y se tiñe durante una hora a esta temperatura, en recipiente cerrado. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilloverdosa, de excelente solidez a la luz y a la sublimación
- 10.
- 15.

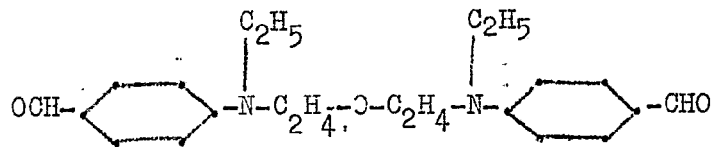
EJEMPLO 2

- Si se emplea como materia de partida el dialdehído de la fórmula
- 20.



= 44 =

344875

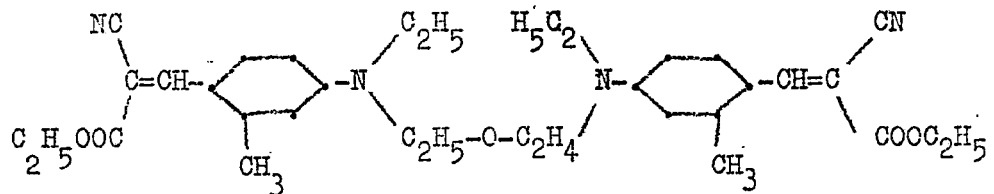


5. y se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 1, se obtiene un colorante que tiñe igualmente las fibras de poliéster con tonos amarilloverdosos de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

EJEMPLO 3

10. Se calientan en reflujo durante 4 horas 4 partes del dialdehído que se ha descrito en el Ejemplo 1, en 25 volúmenes de etanol, con 2,4 partes de éster cianoacético y 0,2 partes de piperidina. Con el enfriamiento se obtienen 3,5 partes de un polvo de color anaranjado, que es el colorante de la fórmula

15.

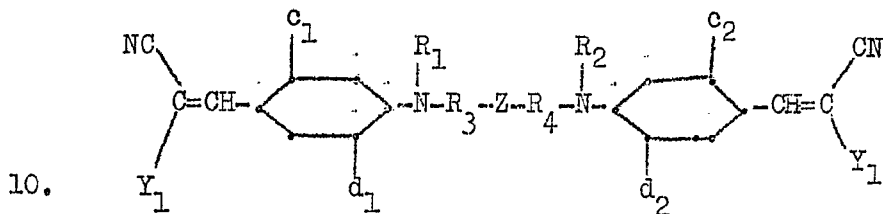




344875

Con este colorante se obtienen sobre los materiales de poliéster tinturas amarilloverdes de buenas propiedades de solidez.

La tabla I que sigue contiene una serie de otros valiosos colorantes de la fórmula general






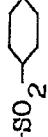




que se obtienen de manera análoga a la del ejemplo 1.

TABLE I

344875



Ejem plo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	c ₁	d ₁	c ₂	d ₂	Y ₁	Y ₂	Z	Color
1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CN	-CN	-O-	amari llo verdo so
2	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	-O-	"
3	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CN	-CN	-O-C ₂ H ₄ -O-	"
4	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CONH ₂	-CONH ₂	-O-	"
5	 -C ₂ H ₄ OCCH ₃	 -C ₂ H ₄ OCCH ₃	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-H	-OCH ₃	-H	-OCH ₃	-CN	-CN	-O-	"
6	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-H	-H	-H	-H	-SO ₂ - 	-SO ₂ - 	-O-	"
7	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	-O-  -C(CH ₃) ₂ -  -O-	"



Ejem- plo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	c ₁	d ₁	c ₂	d ₂	Y ₁	Y ₂	Z	Color
8	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	-O-	amari- llo verdo- so
9	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH-CH ₂ - O OCCH ₃	-C ₂ H ₄	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	-O-	"
10	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄	-C ₂ H ₄	-Cl	-H	-Cl	-H	-CN	-CN	-O-	"
11	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH-CH ₂ - OCNHC ₂ H ₅ O	-C ₂ H ₄	-H	-H	-H	-Hm	-CN	-CN	-O-	"

344875



= 48 =

344875

EJEMPLO 4

5. Se calientan a unos 140° C, durante 24 horas, 30 g de N-etilanilina, 17,1 g de beta,gamma,beta',gamma'-diepoxitripropilamina (preparada según la patente francesa nº 1 137 175) y 30 g de clorobenceno y a continuación se elimina el disolvente en vacío y se destila el residuo en alto vacío. Se obtiene beta,beta'-dihidroxi-gamma,gamma'-di-(N-fenil-N-etil)-aminotripropilamina.

calculado: C 72,60 % H 9,51 % N 10,16 %

10. hallado: C 72,3 % H 9,7 % N 10,2 %.

15. 41,3 g de la beta,beta'-dihidroxi-gamma,gamma'-^{de}di-(N-fenil-N-etil)-aminotripropilamina y 25/g anhídrido acético se calientan a 130° C durante 3 horas y luego se elimina en vacío el ácido acético glacial originado y se destila el residuo en alto vacío. Se obtiene beta,beta'-diacetoxi-gamma,gamma'-di-(N-fenil-N-etil)-amino-tripropilamina:

calculado: C 69,99 % H 8,71 % N 8,44 %

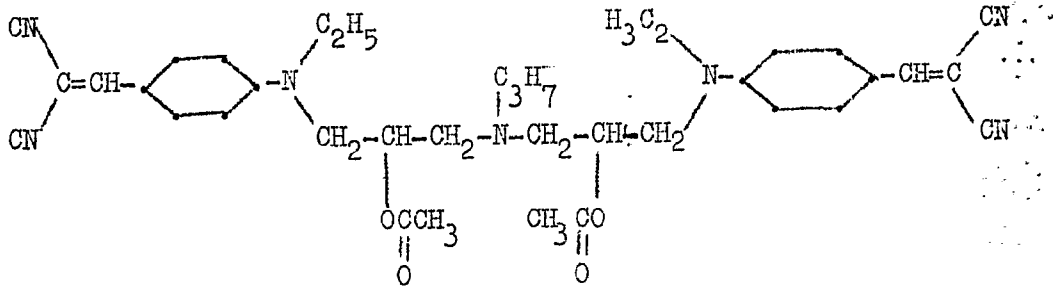
hallado: C 69,6 % H 8,8 % N 8,5 %

20. Si se formula esta amina según Vilsmeier y se condensa el dialdehído con malonitrilo de manera análoga a como se indica en el Ejemplo 1, se obtiene el colorante bis-estirílico de la fórmula



= 49 =

344875



5. Este colorante tiñe los materiales de acetato, de poliéster y de poliacrilonitrilo con tonos amarilloverdosos. El dialdehído puede obtenerse también de manera análoga a la de los Ejemplos de la patente alemana 1 206 879.

Receta tintórea:

10. Se disuelve en 500 partes de agua 1 parte del colorante obtenido antes, con adición de 2 partes de ácido acético al 40 %. En este baño tintóreo se introducen, a 60°, 100 partes de hilo secado a base de fibra cortada de poliacrilonitrilo. Se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe una hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca.
15. Se obtiene una tintura anaranjada, de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y al lavado.



= 50 =

344875

EJEMPLO 5

Se calientan a unos 140° C, durante 24 horas, 30 g de N-etilanilina, 20,2 g de éter diglicídilico de butandiol y 50 g de clorobenceno. A continuación se elimina el disolvente en vacío y se destila el residuo en alto vacío. Se obtiene éter di-[beta-hidroxi-gamma-(N-fenil-N-etil)-amino]-propílico de butandiol.

calculado: C 70,23 % H 9,07 % N 6,30 %
hallado : C 70,0 % H 8,9 % N 6,3 %.

10. 44,4 g del éter di-[beta-hidroxi-gamma-(N-fenil-N-etil)-amino]-propílico de butandiol y 25 g de hidru-
ro de ácido acético se calientan a 130° durante 3 horas y luego se elimina en vacío el ácido acético glacial originado. Se obtiene éter di-[beta-acetoxi-gamma-(N-fenil-N-etil)-amino]-propílico de butandiol. El residuo puede emplearse directamente o bien destilarse en alto vacío.

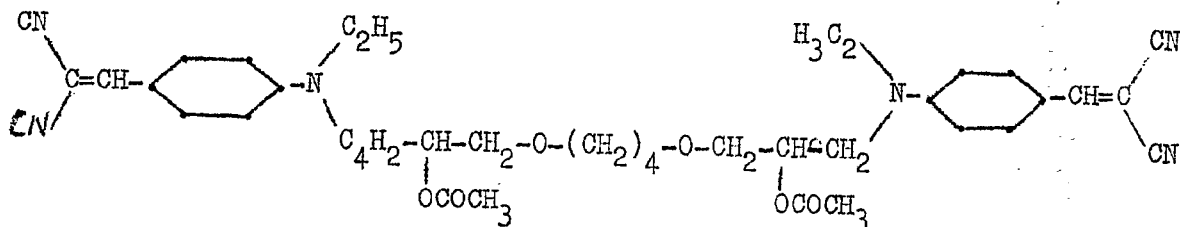
15. Si se formula esta amina y se condensa el dialdehído con dinitrilo de ácido malónico de manera análoga a las indicaciones del Ejemplo 1, se obtiene el colorante bis-etirílico de la fórmula

20.



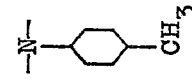
= 51 =

344875



5. La tabla II que sigue contiene una serie de otros valiosos colorantes que tiñen las fibras de poliéster con tonos amarilloverdosos y que se obtienen de manera análoga a como se ha indicado en los Ejemplos 4 y 5; los substituyentes y los índices tienen el mismo significado que anteriormente.
- 10.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	c ₁	d ₁	c ₂	d ₂	Y ₁	Y ₂	Z	Color
1	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCCH}_3$ $\text{O} \parallel$	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCCH}_3$ $\text{O} \parallel$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	-N- C ₃ H ₇	amari- llo verdo- so
2	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CN	-CN	-O-(CH ₂) ₄ -O-	"
3	$\text{---C}_2\text{H}_5$	$\text{---C}_2\text{H}_5$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{CONHC}_2\text{H}_5$	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ $\text{O} \parallel \text{CONHC}_2\text{H}_5$	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-CN	-CN	-O-(CH ₂) ₄ -O-	"
4	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{CN}$	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{---CN}$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	$\text{---CH---CH---CH}_2\text{---}$ $\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CN	-CN	-N- 	" 344875

344875



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	c ₁	d ₁	e ₂	d ₂	Y ₁	Y ₂	Z
5	-C ₂ H ₅ -	-C ₂ H ₅ -	-CH ₂ CHCH ₂ - OCOCH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ - OCOCH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	carbo etoxyl 10	carbo etoxyl 10	
6	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ - OCOCH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ - OCOCH ₃	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	
7	$\begin{matrix} O \\ \\ -C_2H_4OCNHC_2H_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \\ -C_2H_4OCNHC_2H_5 \end{matrix}$	-CH ₂ CHCH ₂ - OCNHC ₂ H ₅	-CH ₂ CHCH ₂ - OCNHC ₂ H ₅	-H	-H	-H	-H	-CN	-CN	
8	-C ₂ H ₄ CN	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₂ CHCH ₂ - OCOCH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ - OCOCH ₃	-NHCOCH ₃	-H	-NHCOCH ₃	-H	-CN	-CN	-O-(CH ₂) ₄ -O-



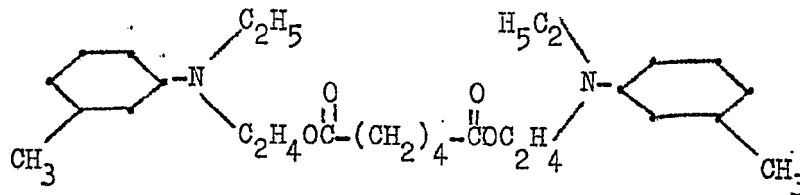
= 54 =

344875

EJEMPLO 6

- 73 partes de ácido adípico se transforman con 168 partes de SOCl_2 en el cloruro de ácido adípico, se elimina en vacío el SOCl_2 excedente y se disuelve el cloruro de ácido en 250 volúmenes de benceno. Se instila en esta solución, en el curso de una hora, una solución de 170 partes de N-etil-N-beta-oxietil-m-toluidina y a continuación se calienta durante dos horas en reflujo y agitando. Después del enfriamiento, se separa por succión el clorhidrato precipitado, se le lava con benceno y se le seca en el secador de vacío a 50° . Se suspende el producto en agua y se ajusta la suspensión a pH 8 con lejía de sosa caústica; a continuación se filtra la suspensión por succión y se lava bien el residuo con agua. Después de secar, quedan 215 partes (92 %) del producto de la fórmula

20.

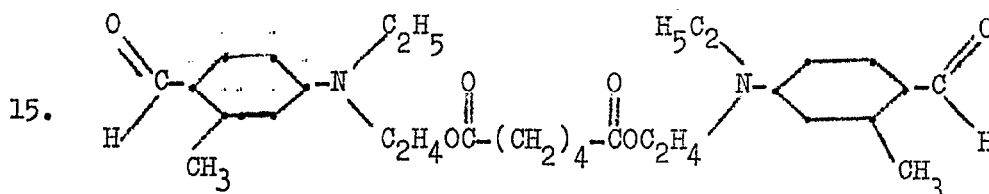




= 55 =

344875

- 150 partes de este producto se disuelven en 190 volúmenes de dimetilformamida y en esta solución se instilan, a temperatura de 15 a 20° C y agitando, 109 volúmenes de oxiclорuro de fósforo. Luego se agita durante una hora a 95° y se vierte en caliente y agitando sobre 2500 partes de agua helada, con lo cual se origina primeramente una emulsión, de la que con el tiempo se precipita un producto seboso, que poco a poco se endurece por completo. Se suspende este producto en agua, se le filtra por succión y se lo lava con agua hasta neutralidad. Después de secar en el secador de vacío a temperatura de 60 a 70°, se obtienen 146,2 partes (88 %) del dialdehido de la fórmula



Análisis: calculado: C 58,6 % H 7,7% N 5,3 %

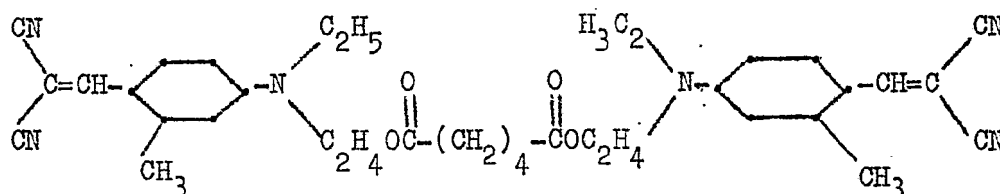
hallado: C 58,0 % H 7,7% N 5,6 %

20. 28 partes de este dialdehido, en 300 volúmenes de isopropanol, se calientan durante 3 horas, con agitación y a una temperatura de baño de 95°, con 7,4 partes de dinitrilo de ácido malónico y 15 gotas de piperidina, A con-



344875

- tinuación se enfría despacio y agitando hasta la temperatura ambiente. Al cabo de 4 horas se calienta una vez más durante una hora en baño de 95° C y agitando, se enfría, se separa por succión el precipitado anaranjado que se ha producido y se le lava con un poco de isopropanol. Después de secar a temperatura de 60 a 70°, quedan 31,4 partes (95,5 %) del colorante de la fórmula
- 5.



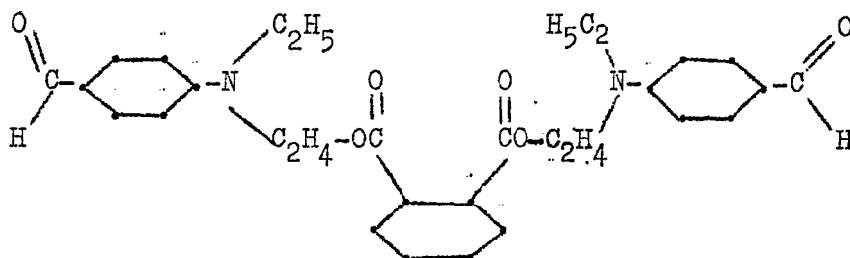
10. Este colorante tiñe los materiales de acetato y de poliéster con tonos amarilloverdosos brillantes, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

EJEMPLO 7

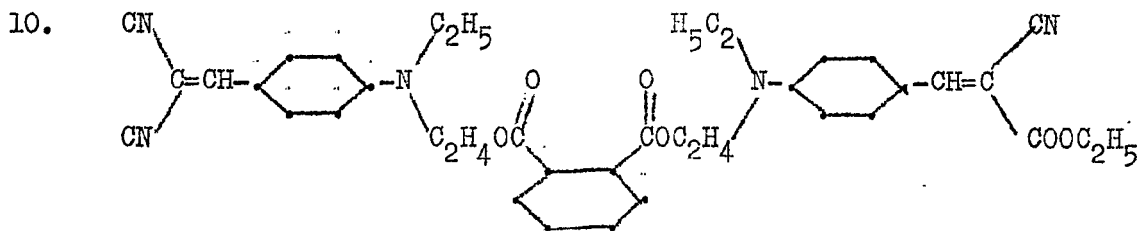
- De manera análoga a la indicada en el Ejemplo 6
15. se preparó el dialdehído siguiente:



344875



5. Se condensó este compuesto con una mezcla de un equivalente molar de dinitrilo de ácido malónico y un equivalente molar de éster de ácido cianoacético en metanol con cantidades catalíticas de piperidina, lo que dió como producto principal el colorante de la fórmula



15. en forma de polvo de color oliváceo. Este colorante tiñe igualmente los géneros de acetato y de poliéster con matices amarilloverdosos de excelentes propiedades de solidez.



= 58 =


344875

La tabla III que sigue comprende una serie de otros valiosos colorantes bis-estirílicos que se obtuvieron por esterificación de 2 moles de las N-beta-oxietil-aminas indicadas en la columna II con 1 mol de los cloruros de ácido dicarboxílico reseñados en la columna III, formilación según Vilsmeier y condensación de los dialdehidos con 2 moles de un compuesto $\text{GN-CH}_2\text{-Y}_1$ (donde $\text{Y}_1 = \text{Y}_2$), de manera análoga al método de preparación que se ha expuesto en el ejemplo 6.




344875

TABLA III

	II	III	Y(Y ₁ =Y ₂)	Color
	1 N-etil-N-beta-hidroxi-etil-anilina	dicloruro de ácido succínico	-CN	amarillo verdoso
5.	2 N-butyl-N-beta-hidroxi-etil-anilina	dicloruro de ácido tereftálico	-CN	"
	3 N-etil-N-beta-hidroxi-etil-3-metil-anilina	"	-CN	"
	4 N-etil-N-beta-hidroxi-etil-anilina	dicloruro de ácido ftálico	-CN	"
10.	5 "	"	-COOC ₂ H ₅	"
	6 N-etil-N-beta-hidroxi-etil-3-metil-anilina	cloruro de oxalilo	-CN	"
	7 "	dicloruro de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico	-CN	"
15.	8 "	dicloruro de ácido maleico	-CONH ₂	"
	9 "	dicloruro de ácido isoftálico	-CN	"
20.	10 "	dicloruro de ácido 1,2,5,6-tetrahidroftálico	-CN	"
	11 "	dicloruro de ácido glutárico	-SO ₂ - 	"
25.	12 N-metil-N-beta-hidroxi-etil-3-cloro-anilina	dicloruro de ácido diglicólico	-CN	"



344875

	II	III	Y(Y ₁ =Y ₂)	Color
5.	13 N-metil-N-beta-hidroxi- etil-3-metil-anilina	dicloruro de ácido tiofen- -2,5-dicarbo- xilico	-CN	amarillo verdoso
	14 N-etil-N-beta-hidroxi- etil-anilina	"	-CN	"
	15 N-beta-cianoetil-N-be- ta-hidroxi-etil-anilina	"	-CN	"
	16 N-etil-N-beta-hidroxi- etil-3-metil-anilina	"	-CN	"
10.	17 N-beta-cianoetil-N-be- ta-hidroxi-etil-anilina	"	-CN	"
	18 N-etil-N-beta-hidroxi- etil-anilina	"	-CN	"
	19 "	"	-COOC ₂ H ₅	"
	20 "	"	-SO ₂ - 	"
15.	21 "	"	-CONH ₂	"
	22 "	dicloruro de ácido piridin-2,5- dicarboxi- lico	-CN	"
20.				



344875

	II	III	Y(Y ₁ =Y ₂)	Color
5.	23 N-etil-N-beta-hidroxi- etil-3-metil-anilina		-CN	amarillo verdoso
	24 N-cianoetil-N-beta- hidroxi- etil-anilina	"	-CN	"
	25 "	dicloruro de ácido 5-nitro-isoftálico	-CN	"
10.	26 N-beta-cianoetil- -N-beta-hidroxi- etil-anilina	"	-CN	"

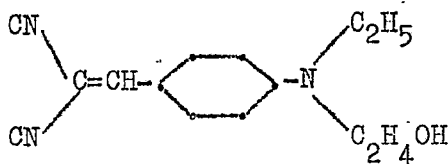


344875

EJEMPLO 8

Un colorante idéntico al que se ha descrito en el Ejemplo 1 (Tabla III) pudo prepararse también de la manera siguiente:

5. 4,82 partes (0,02 moles) del colorante de la fórmula



10. se trataron despacio, en 20 volúmenes de benceno y agitando, con una solución de 1,1 volúmenes de dicloruro de ácido succínico en 10 volúmenes de benceno y a continuación se calentaron en reflujo y agitando durante una hora y se vertieron sobre agua y hielo; se sacudió con cloroformo y la fase cloroformica se extrajo con solución de sosa al 10 % y a continuación con ácido clorhídrico 2-n, se lavó con agua hasta neutralidad, se secó con sulfato sódico y se concentró.
15. El aceite que quedó fue disuelto en caliente en metanol/acetato de etilo, Al cabo de algún tiempo cristalizaron 3 partes del colorante, ya descrito en el Ejemplo 1, Tabla III, en forma de producto anaranjado.
- 20.



344875

Análisis: Calculado: C 68,1 % H 5,7 % N 14,9 %
Hallado : C 67,8 % H 5,7 % N 14,7 %.

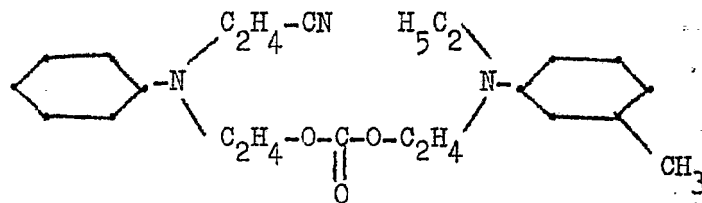
EJEMPLO 9

- En un matraz de sulfonación de 750 cc, se depositan 30 cc de fosgeno, se añaden 100 cc de clorobenceno seco y, a temperatura de -30° C a -70° C, se agregan 1/10 moles de N-beta-hidroxietil-N-beta-cianoetil-anilina en 50 cc de clorobenceno seco. Se lava a continuación con 50 cc de clorobenceno, se deja calentar hasta la temperatura ambiente y luego se calienta despacio hasta temperatura de 80 a 85° C y se hace pasar fosgeno hasta que se forma una solución límpida. A continuación se elimina con nitrógeno el fosgeno sobrante, se añaden a la solución 1/10 moles de N-etil-N-beta-hidroxietil-1,3-toluidina y, agitando, se calienta en reflujo durante 3 días. Después del enfriamiento, se sacude la solución con ácido clorhídrico diluido, se la lava hasta neutralidad, se la seca y se elimina el disolvente en vacío. Después de reposo prolongado, el producto empieza a cristalizar y entonces se le tritura bien con éter frío, se filtra y se seca en vacío a 40° C. Se obtiene el producto de la fórmula
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

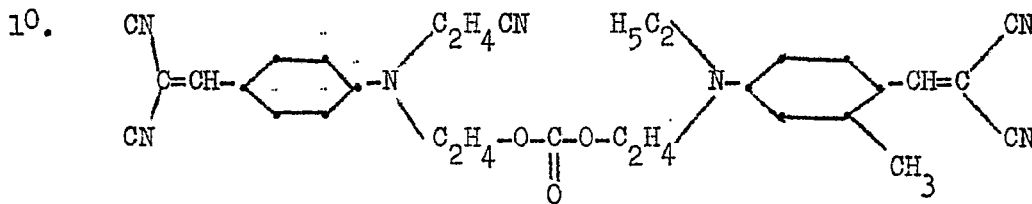


= 64 =

344875



5. Si este producto se formula según Vilsmeier y se condensa el dialdehído con malodinitrilo de manera análoga a como se ha indicado en el Ejemplo 6, se obtiene el colorante de la fórmula siguiente, en forma de polvo oliváceo:



EJEMPLO 10

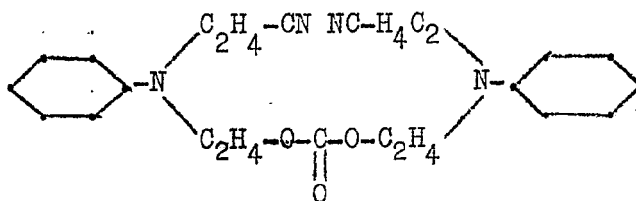
15. En 100 partes de clorobenceno saturado con fosgeno, se instilan a 0° C 19 partes de Nebeta-oxietil-N-beta-cianometil-anilina en 100 partes de clorobenceno. Se agita a esta temperatura durante 3 horas, con introducción



344875

- constante de fosgeno, y a continuación se calienta hasta temperatura de unos 50 a 55° C, se agita durante unos 30 minutos a esta temperatura y se calienta luego a 80- 85° C. A esta temperatura y agitando se introduce todavía fosgeno
5. hasta que se forma una solución límpida. Entonces se expulsa con nitrógeno el fosgeno sobrante y se filtra la solución caliente. Se añade esta solución a 19 partes de N-beta-oxietil-N-beta-cianoetil-anilina y, agitando, se calienta en reflujo durante 24 horas. Luego se elimina por completo el
10. disolvente en vacío y se añaden al residuo 10 cc de etanol. Al cabo de 2 a 3 días, el residuo se ha solidificado en su mayor parte. Después de filtrar, se tritura el residuo con etanol frío y se vuelve a filtrar. Recristalizando, se obtiene un producto de la fórmula

15.



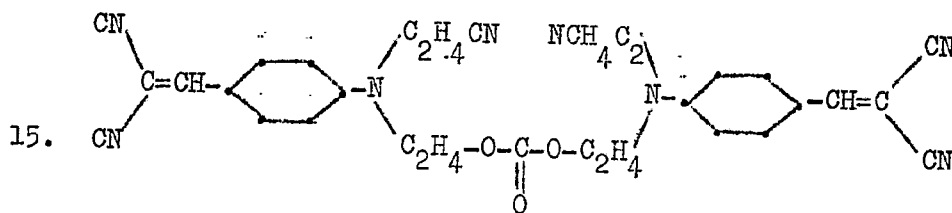
20. Análisis: Calculado: C 67,96 % H 6,45 % N 13,79 %
 Hallado : C 68,21 % H 6,37 % N 13,56 %

4,1 partes de este producto se incorporan,



344875

- a temperatura de 15 a 20° C y agitando, a una mezcla de 9,2 volúmenes de dimetilformamida y 14,2 volúmenes de oxicloloruro de fósforo y a continuación se agita a 60° durante 6 horas, se vierte en hielo, se agrega cloroformo y se neutraliza
5. la mezcla con lejía de sosa caústica. Se lava con solución de sal común la fase clorofórmica, se la seca con sulfato sódico y se la concentra; quedan, en forma de aceite, 4,7 partes de dialdehído. Se disuelve éste en caliente en metanol, se le añaden 1,4 partes de malodinitrilo y 0,1 volúmenes de
10. piperidina y se calienta en reflujo durante 24 horas. Con el enfriamiento, se precipita el colorante de la fórmula



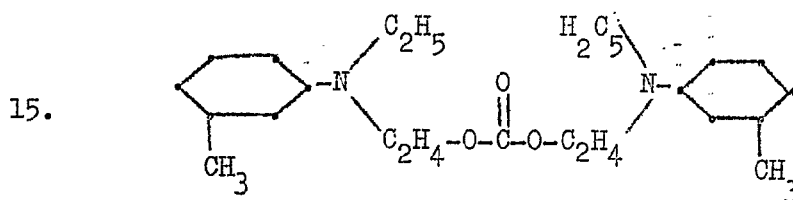
- en forma de aceite, que se solidifica al cabo de algún tiempo. Se le tritura en el mortero con un poco de metanol, se le separa filtrando por succión y se le lava con éter de petróleo. Después de secar a 70° C, quedan 3,2 partes de un polvo de color amarillo pardusco.
- 20.



344875

EJEMPLO 11

- Se calientan a 170° en baño de aceite, despacio y agitando, 36 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-m-toluidina con 12,5 partes de éster dietílico de ácido carbónico y 0,2 partes de sodio, lo que hace que se destile etanol. Al cabo de algún tiempo se deja enfriar, se recoge en benceno el residuo y se le sacude con agua. Se seca la fase bencénica, se evapora el benceno y se destila el producto bruto. Se obtienen 18,2 partes de un aceite amarillo claro, de punto de ebullición 95 a 205° C a 0,02 Torr, que tiene la fórmula



20. Análisis: calculado: C 71,8 % H 8,4 % N 7,3 %
hallado: C 72,3 % H 8,4 % N 7,2 %.

7,7 partes de este éster de ácido carbónico se incorporan, a temperatura de 15 a 20° C y agitando, a una mezcla de Vilsmeier de oxiclорuro de fósforo y a cone

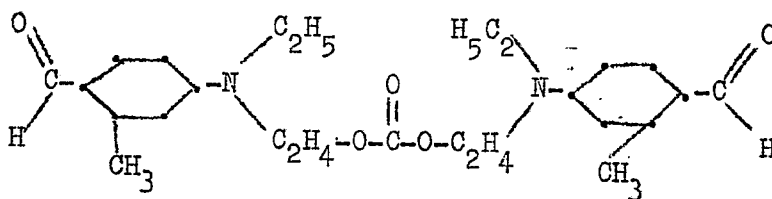


= 68 =

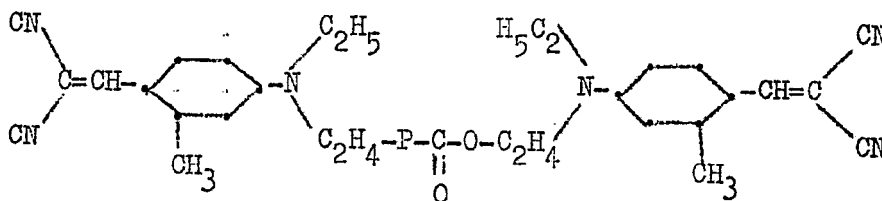
344875

- tinuación se agita a 60° durante 5 horas, se vierte en agua con hielo, se ajusta a pH 7 con lejía de sosa cáustica, se recoge en cloroformo, se lava con solución de sal común la fase clorofórmica, se la seca con sulfato sódico y se la concentra. Quedan 8 partes del dialdehido de la fórmula
- 5.

10.



- 21 partes del dialdehido se calientan en reflujo durante 4 horas, en 300 volúmenes de metanol, con 7 partes de malodinitrilo y 0,5 partes de piperidina, lo que hace que se origine pronto un precipitado cristalino anaranjado. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se separa por succión el producto de la fórmula
- 15.





344875

y se le lava con alcohol. Después de secar, quedan 17,4 partes del colorante. Este tinte los materiales de acetato y de poliéster con tonos puros de color amarillo verdoso, con excelentes propiedades de solidez y buen poder de estructuración.

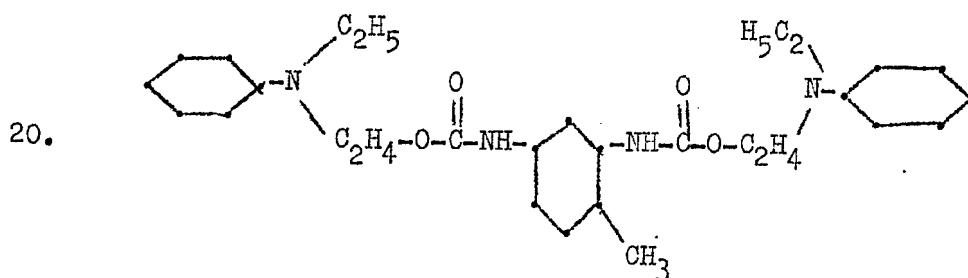
5.

Análisis: calculado: C 69,4 % H 6,0 % N 15,7 %
hallado : C 69,1 % H 6,0 % N 15,5 % .

EJEMPLO 12

10. Se calientan, en baño a temperatura de 90 a 95°, 50 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-anilina y 26 partes de 2,4-diisocianato de toluileno en 50 partes de benceno seco. Con el enfriamiento cristalizan 73,3 partes del producto bruto, en forma de cristales incoloros, de punto de fusión 108 a 115°. Después de una recrystalización en metanol, el punto de fusión es de 113 a 116° C:

El producto tiene la fórmula



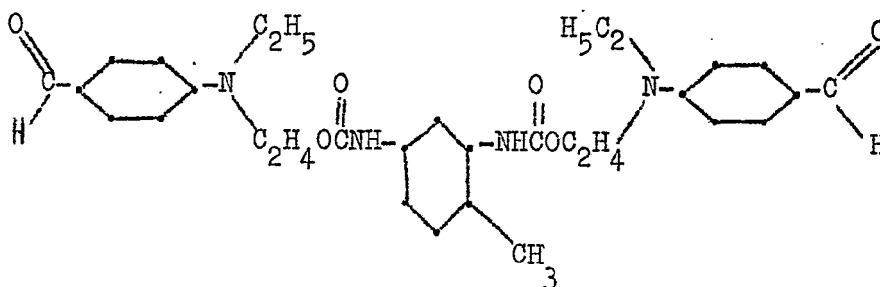
= 70 =

344875

Análisis: calculado: C 69,0 % H 7,2 % N 11,1%

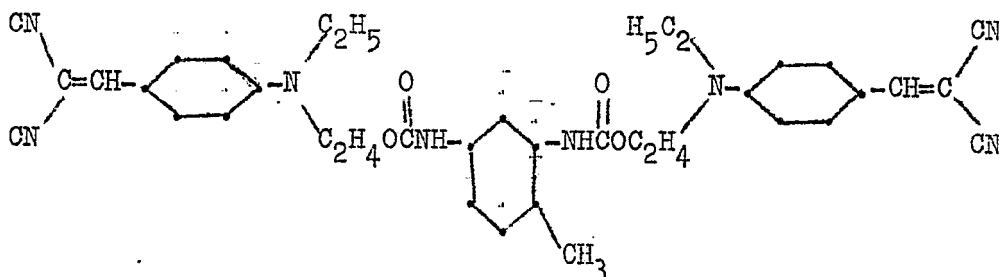
hallado: C 69,1 % H 6,9 % N 11,5 % .

10. 5. 10 partes de este diuretano se formilan con una mezcla de 18,6 volúmenes de dimetilformamida y 28,6 volúmenes de POCl_3 . Se obtiene el dialdehido de la fórmula



10.

15. 2,8 partes de este dialdehido se calientan en reflujo durante 4 horas en 50 volúmenes de etanol, con 0,7 partes de dinitrilo de ácido malónico y 0,1 parte de piperidina. Con el enfriamiento se precipita el colorante de la fórmula



20.



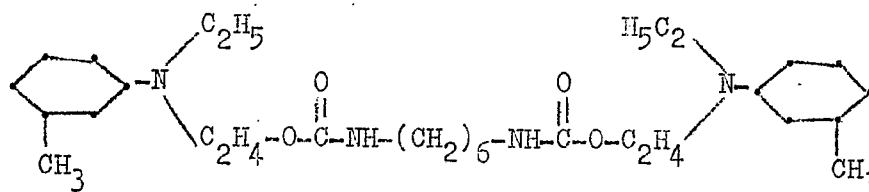
344875

en forma de aceite, que con el tiempo se solidifica. Se tritura este aceite con etanol en el mortero, se le separa por succión y se le lava con éter de petróleo. Después de secar a 60°C, quedan 1,5 partes de un polvo anaranjado.

5. EJEMPLO 13

Si se emplean 54 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-m-toluidina, 25 partes de 1,6-diisocianato de hexametileno y 50 partes de benceno y se procede como en el Ejemplo 12, se obtienen, después de añadir 30 partes de alcohol etílico y de enfriar, 46 partes de un producto bruto con punto de fusión de 58 a 60°. Después de una recristalización de metanol, el punto de fusión es de 60 a 62°. El producto tiene la fórmula

15.



Análisis: calculado: C 68,4% H 8,8 % N 10,6 %

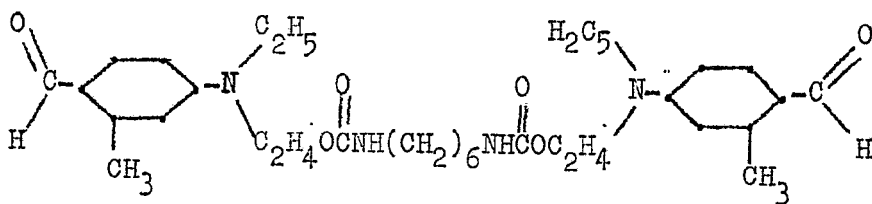
20.

hallado: C 68,4% H 8,6 % N 10,5 %



344875

Si se formilan 10,4 partes de este diuretano con una mezcla de 18,6 volúmenes de dimetilformamida y 28,6 volúmenes de oxiclорuro de fósforo y se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 12, se obtienen 11 partes del di-
 5. dehido de la fórmula

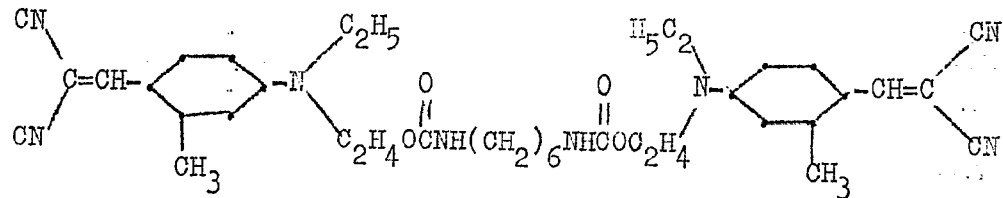


10. en forma de una masa cristalina semisólida.

5,8 partes de este producto se calientan en reflujo durante 5 horas, en 60 volúmenes de alcohol absoluto y 30 volúmenes de dimetilformamida, con 1,4 partes de dinitrilo de ácido malónico y 0,15 partes de piperidina, y a
 15. continuación se vierte esta solución, agitando, en 1000 partes de agua, se acidifica, se separa por succión el producto precipitado, de color anaranjado pardusco y de la fórmula



344875



5. y se le lava con agua. Después de secar, quedan 4 partes del colorante.

La tabla IV que sigue contiene una serie de otros colorantes bis-estirílicos valiosos, que se obtienen por condensación de 2 moles de las N-beta-oxietil-aminas reseñadas en la columna II con 1 mol de los bis-isocianatos reseñados en la columna III, formilación según Vilsmeier y condensación de los dialdehidos con un compuesto CN-CH₂-X, de manera análoga a como se ha indicado en el Ejemplo 13. Los colorantes tienen los materiales de acetato, y en particular los de poliéster, con tonos amarilloverdosos de excelentes propiedades de solidez.

10.

15.



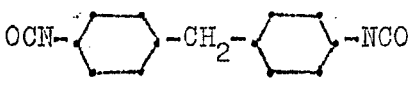
344875

Tabla IV

	II	III	X	Color
1	N-etil-N-beta-hidroxi etil-3-metil-anilina	2,4-diisocianato de toluileno	-CN	verde amarillento
5. 2	"	"	-COOC ₂ H ₅	"
3	N-etil-N-beta-hidroxi etil-anilina	1,6-diisociana- to de hexano	-CN	"
4	N-metil-N-beta-hidro- xietil-anilina	"	-CN	"
10. 5	"	1,4-diisociana- to de fenileno	-CN	"
6	"	"	-COOC ₂ H ₅	"
7	N-etil-N-beta-hidroxi- etil-anilina	"	-CN	"
15. 8	N-beta-hidroxi- etil-1,2,3,4-tetrahidro- quinolina	"	-CN	"



344875

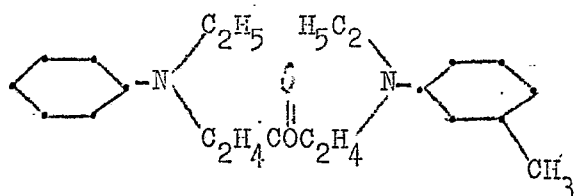
	II	III	X	Color
5.	9 N-etil-N-beta -hidroxi- <u>etil</u> - anilina		-CN	verde amarillo to
	10 N-etil-N-beta- -hidroxi- <u>etil</u> - -3-metil-anilina	"	-CN	"
10.	11 "	"	-COOC ₂ H ₅	"
	12 N-etil-N-beta- -hidroxi- <u>etil</u> - -3-cloro-anilina	"	-CN	"

15. EJEMPLO 14

20. Se disuelven con calentamiento en 35,8 partes de N-etil-N-beta-oxi-etil-m-toluidina 0,2 partes de sodio, se añaden luego 41,4 partes de N-etil-N-beta-carbometoxi-etil-anilina y, agitando, se calienta despacio hasta 250°C, lo que hace que se destile metanol. Se destila el residuo en alto vacío y se obtiene así el producto de la fórmula



344875



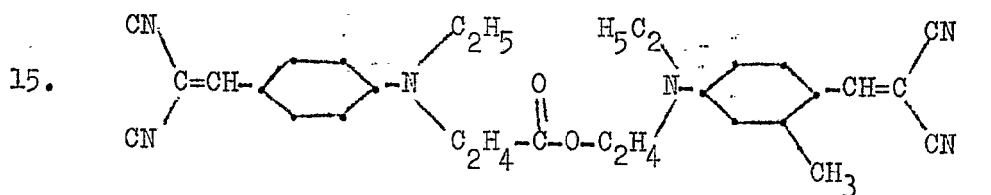
5. en forma de aceite incoloro, de punto de ebullición 185 a 195^o/0,1.

Análisis: C calculado: 74,5 % H calculado: 8,5 %

C hallado : 74,4 % H hallado: 8,3 %

Si se formula esta amina según Vilsmeier y

10. se condensa el dialdohido con malodinitrilo de manera análoga a la indicada en el Ejemplo 6, se obtiene el colorante de la fórmula



que tiñe los materiales de acetato y de poliéster con tonos amarilloverdosos de muy buenas propiedades de solidez.



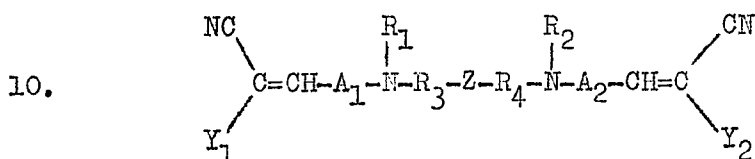
344875

REIVINDICACIONES

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. 13089/66 del 9.9.66 y del 8.8.67, existien-

5. do en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes estirílicos insolubles en agua, de la fórmula



donde

15. R_1 y R_2 significan grupos alquílicos substituídos que, junto con los radicales A_1 o A_2 , pueden formar cada uno un anillo;

R_3 significa un grupo alquilénico, eventualmente substituído;

20. R_4 significa un enlace directo o, de preferencia, un grupo alquilénico, eventualmente substituído;

Y_1 e Y_2 significan grupos ciano, carboalcoxílicos o arilsulfonílicos;



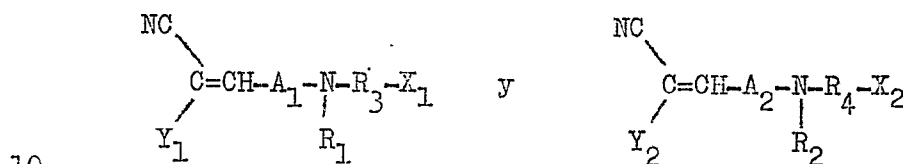
344875

A_1 y A_2 significan grupos para-fenilónicos, eventualmente substituidos; y

Z significa un puente incoloro, carente de grupos SO_2 ,

5. caracterizado por:

a) hacerse reaccionar los colorantes de la fórmula



donde

X_1 y X_2 representan un grupo que contiene a lo menos un átomo de hidrógeno reactivo, de preferencia un grupo amínico, mercáptico o hidroxílico o sus derivados reaccionables;

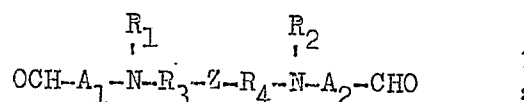
15.

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son grupos alquílicos o alquilénicos, eventualmente substituidos; y

A_1 , A_2 , Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que antes, con un compuesto bifuncional, carente de grupos SO_2 , para

20. formar los colorantes de este invento, de la fórmula (1); o bien

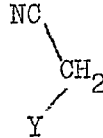
b) condensarse el dialdehido de la fórmula





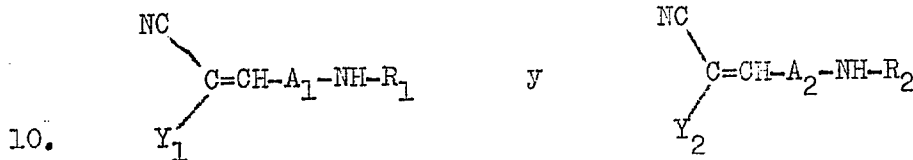
344875

o su aldimina, con un compuesto ciano de la fórmula

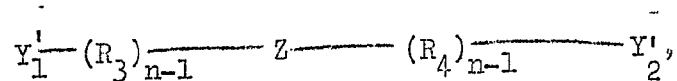


5. en la proporción molar 1 : 2, o bien

c) hacerse reaccionar los colorantes monoestirílicos de las fórmulas



que presentan un átomo de hidrógeno reaccionable unido a un grupo amínico, con un compuesto bifuncional de la fórmula



15. donde

n es un número entero por valor de 1 ó 2,

mientras que

Y_1' e Y_2' son cada uno un radical negativo reaccionable, de preferencia un átomo de halógeno, cuando

20.

$n = 2$; y forman junto con Z un compuesto diepóxido tendente a la adición, cuando $n = 1$;

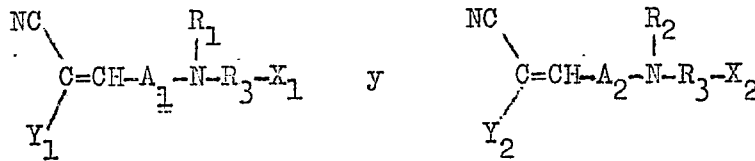
o bien



= 80 =

344875

d) cuando en los colorantes estirílicos de las fórmulas



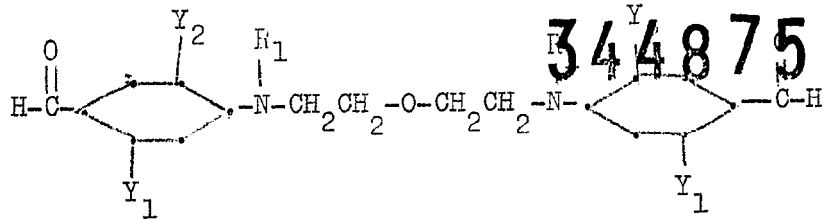
5. citados en a), X_1 y X_2 significan un grupo SH, por convertirse dichos colorantes por oxidación en un colorante de la fórmula (1) en el que Z constituye entonces un puente de la fórmula -S-S-

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un dialdehído de la fórmula indicada en el que Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo imínico o uno de los grupos -COO-, -OCOO-, -S-S-, -O-R₅-O-, -NH-R₅-NH-, -OCONH-R₅-NHCOO-, -CONH-R₅-NHCO-, -NH-CO-R₅-CONH-,

15. donde

R₅ significa un grupo alquilónico o fenilénico, eventualmente substituido.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de un dialdehído de la fórmula
20. fórmula



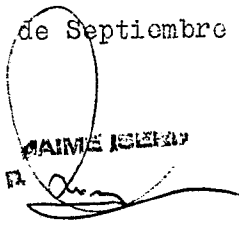
5.

4. Procedimiento para la preparación de colorantes esterílicos insolubles en agua.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 81 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 8 de Septiembre de 1.967

p.a.


 JAIME ISELARD
 S. R.