

387868



CO7B 68/000

PATENTE DE INVENCION

Cese 2899/e/XI

1050/Dr.Zg/SR/Ki

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES  
AZOICOS BASICOS .

=====

*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en  
Basilea, Suiza.

=====

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C09</u> <u>D.06</u>
SUBCLASE <u>B</u> <u>P</u>



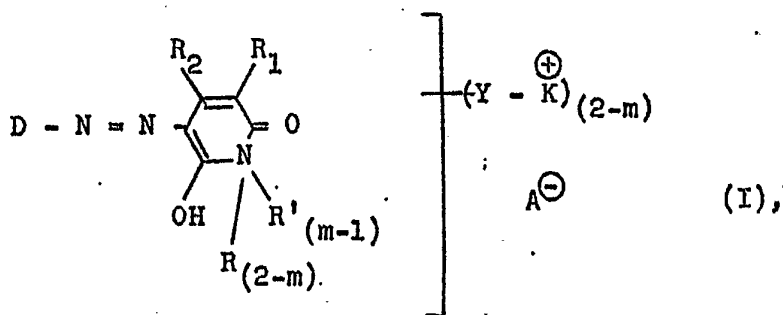
387868

El objeto de la invención son nuevos compuestos azóicos básicos, con un componente de copulación de dioxipiridina, que son excelentemente adecuadas como colorantes para teñir y estampar material textil, que se compone de polímeros ó copolímeros de acrilnitrilo ó que los contienen.

5.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para teñir ó estampar material textil, que se compone de polímeros ó copolímeros de acrilnitrilo, ó que los contienen, con colorantes de la serie azóica, caracterizado porque para ello se emplean colorantes libres de grupos ácido sulfónico de fórmula

10.



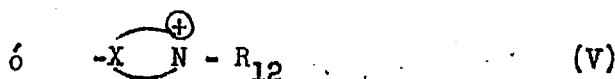
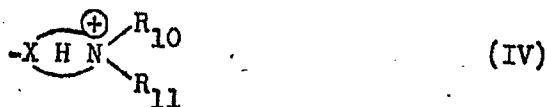
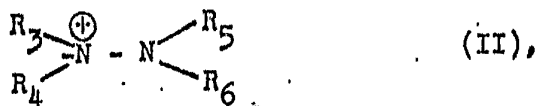
donde D significa un resto aromático-carbocíclico ó aromático-heterocíclico, en caso dado sustituido, R<sub>1</sub> significa hidrógeno ó el grupo ciano, R<sub>2</sub> significa un resto alquilo, arilo ó heterocíclico, en caso dado sustituido, R significa hidrógeno ó un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, ó un resto

15.



heterocíclico ó un grupo amino, en caso dado sustituido, pudiendo contener los restos sustituyentes capaces para la condensación de un protón, A<sup>⊖</sup> significa un anión, m significa el número 1 ó 2, Y es un enlace directo ó un miembro puente bivalente, K<sup>⊕</sup> un grupo de fórmula

5.



10. y R' significa un grupo de fórmula (IV) ó (V), donde R<sub>3</sub> significa un resto alquilo ó cicloalquilo, en caso dado sustituido, ó junto con R<sub>4</sub> y el átomo de nitrógeno adyacente, un heterociclo, R<sub>4</sub> significa un resto alquilo ó cicloalquilo, en caso dado sustituido, ó junto con R<sub>3</sub> y el átomo de nitrógeno adyacente, un heterociclo, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> significan, cada vez, un átomo de hidrógeno ó restos de alquilo ó cicloalquilo, iguales ó dife-

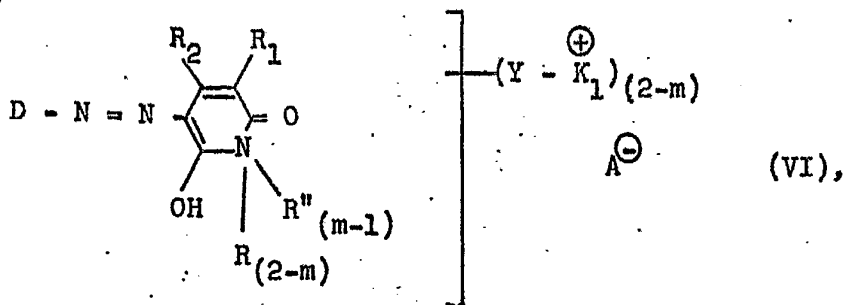
387868



- 3 -

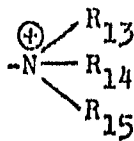
- rentes entre sí, en caso dado sustituidos,  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_{10}$  significan, cada vez, un átomo de hidrógeno ó un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido,  $R_9$  significa un átomo de hidrógeno ó un resto alquilo ó cicloalquilo, en caso dado sustituido,  $R_{11}$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo amino, en caso dado sustituido, ó un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido,  $R_{12}$  significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, X significa un átomo de carbono ó de nitrógeno,  $R_3$  junto con  $R_5$ , y/o  $R_4$  junto con  $R_6$  y los átomos de nitrógeno adyacentes a estos sustituyentes,  $R_7$  y  $R_8$  ó  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  junto con el átomo N, pueden formar heterociclos, y el grupo de fórmula (IV)  $\text{-X H N}^{\oplus}$  significa el resto de un anillo de varios miembros, por ejemplo, de 5 ó 6 miembros, saturado ó parcialmente saturado, en caso dado ulteriormente sustituido y el grupo de fórmula (V)  $\text{-X N}^{\oplus}$  significa el resto de un anillo insaturado, en caso dado sustituido, por ejemplo, de 5 ó de 6 miembros.

Los nuevos compuestos azóicos corresponden a la fórmula

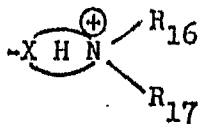




en la que D, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>12</sub>, Y, X, A<sup>⊖</sup> y m tienen los significados antes indicados y K<sub>1</sub><sup>⊕</sup> significa un grupo de fórmula (II) ó (V) ó



(VII) 6



(VIII)

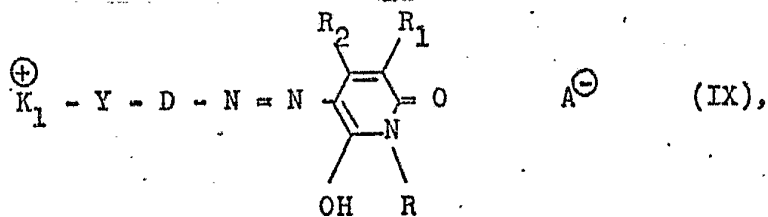
5. y R" significa un resto de fórmula (V) u (VIII) donde R<sub>13</sub> significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, R<sub>14</sub> significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, R<sub>15</sub> significa un resto alquilo ó cicloalquilo, en caso dado sustituido, R<sub>16</sub> significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, R<sub>17</sub> significa un grupo amino, en caso dado sustituido ó un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> ó
10. R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> junto con el átomo N<sup>⊕</sup> pueden formar heterociclos y el grupo de fórmula (VIII)  $-X \quad H \quad N \quad <$ <sup>⊕</sup> significa el resto de un anillo de varios miembros, por ejemplo, de 5 ó 6 miembros, en caso dado ulteriormente sustituido, saturado ó parcialmente saturado.
- 15.

Buenos colorantes corresponden a la fórmula

387868

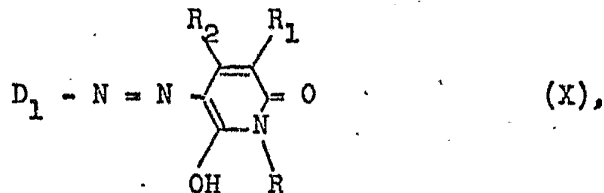


- 5 -

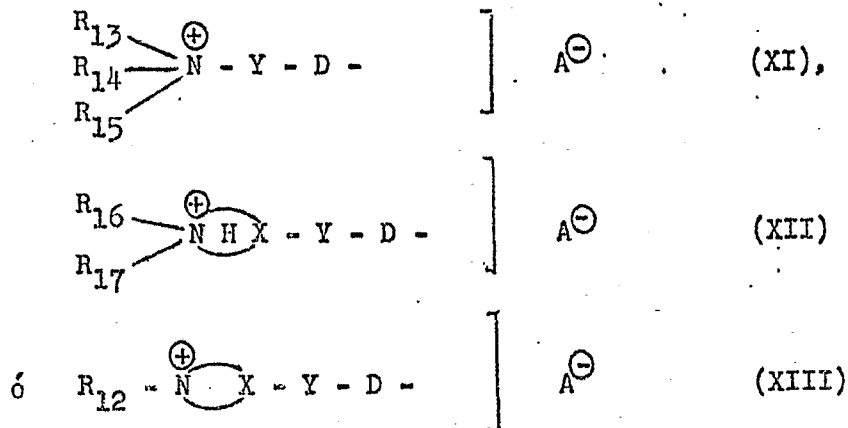


en la que D, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Y, K<sup>⊕</sup> y A<sup>⊖</sup> tienen los significados indicados anteriormente.

Colorantes similarmente buenos corresponden a la fórmula



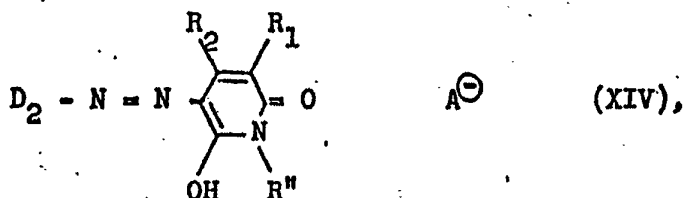
5. donde D<sub>1</sub> significa el grupo de fórmula





- donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>12</sub> hasta R<sub>17</sub>, D, Y y A<sup>⊖</sup> tienen los significados antes indicados y el grupo de fórmula  $-X \overset{\oplus}{N} \langle$  significa un anillo saturado ó parcialmente saturado, en caso dado sustituido, y el grupo de fórmula  $-X \overset{\oplus}{N}-$  forma un anillo insaturado, en caso dado sustituido.

Colorantes igual de buenos corresponden a la fórmula



- donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y A<sup>⊖</sup> tienen los significados antes indicados, D<sub>2</sub> significa un resto aromático-carbocíclico ó aromático-heterocíclico, en caso dado sustituido, sin embargo libres de grupos catiónicos, y R'' un resto de fórmula (V)



ó un resto de fórmula (VIII)



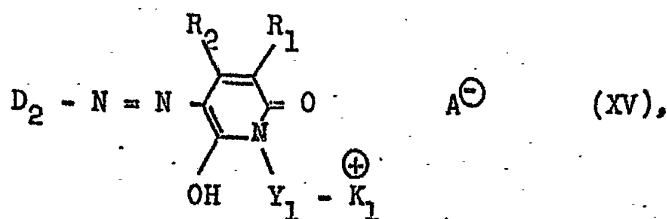
387868



- 7 -

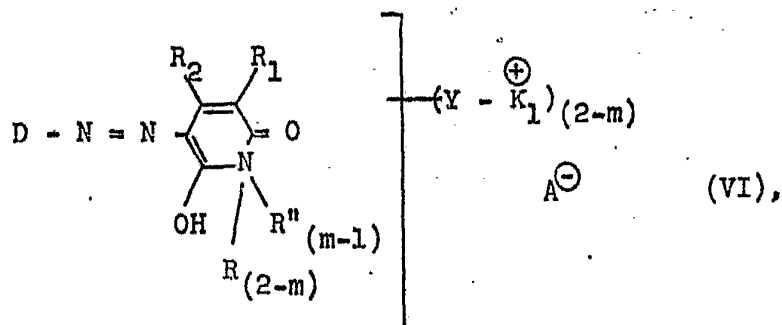
donde  $R_{12}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  y  $X$  tienen los significados antes indicados.

Colorantes igual de buenos corresponden a la fórmula

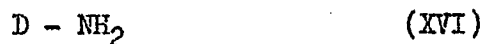


5. donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $K_1^{\oplus}$ ,  $D_2$  y  $A^{\ominus}$  tienen los significados antes indicados, e  $Y_1$  significa un miembro de puente bivalente.

Los nuevos compuestos azóicos de fórmula (VI)

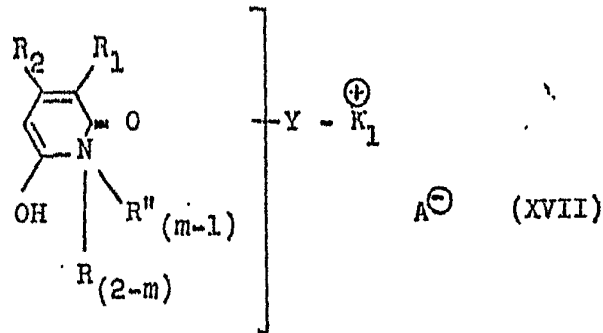


donde  $D$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R$ ,  $R''$ ,  $Y$ ,  $K_1^{\oplus}$ ,  $A^{\ominus}$  y  $m$  tienen los significados antes indicados, se pueden obtener si el compuesto diazótico de una amina de fórmula





se copula con un compuesto de fórmula



- donde, en el caso de que  $m=1$ , los compuestos de partida de fórmulas (XVI) y (XVII) se deberán emplear de manera que el colorante de fórmula (VI) contenga uno o dos grupos de fórmula  $-Y-K_1^{\oplus}$ , es decir, que el colorante, en el caso de que  $m=1$ , contenga 1 ó 2 grupos de fórmula  $-Y-K_1^{\oplus}$  y, en el caso de  $m=2$ , esté libre de grupos  $-Y-K_1^{\oplus}$ .

5. El grupo de fórmula  $-Y-K_1^{\oplus}$  puede estar presente en el resto del componente diazónico D y/o en el componente de copulación de fórmula (XVII).

10. Los colorantes de fórmula (IX) se pueden obtener, si el compuesto diazónico de una amina de fórmula

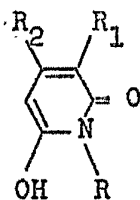


- donde  $K_1^{\oplus}$ , Y, D y  $A^{\ominus}$  tienen los significados antes indicados,
15. se copula con un componente de copulación de fórmula

387868

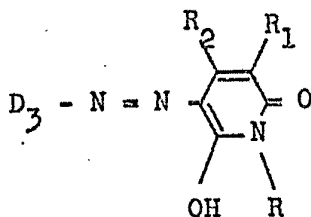


- 9 -



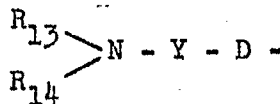
(XIX)

Los colorantes de fórmula (X) se pueden obtener, si un compuesto de fórmula

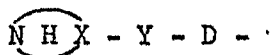


(XX),

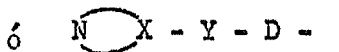
5. donde D<sub>3</sub> significa el grupo de fórmula



(XXI),



(XXII),



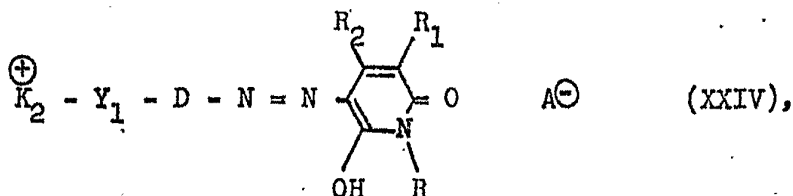
(XXIII)



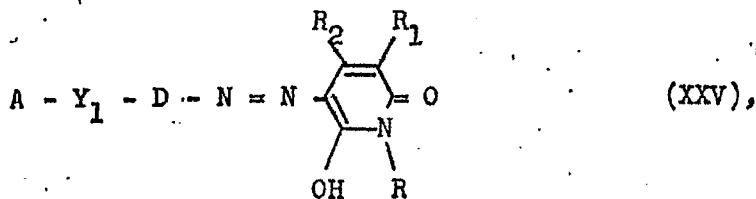
donde el grupo de fórmula  $\text{N} \text{H} \text{X}$ - significa el resto de un anillo saturado, ó parcialmente saturado, en caso dado sustituido, por ejemplo de un anillo de 5 ó de 6 miembros, y el grupo de fórmula  $\text{N} \text{X}$ - significa el resto de un anillo insaturado, en caso dado sustituido, por ejemplo de un anillo de 5 ó 6 miembros, se cuaterniza a un colorante de fórmula (X).

5.

Los colorantes de fórmula



donde  $\text{K}_2^{\oplus}$  significa un grupo de fórmula (II) ó (VII) se pueden obtener, sí un compuesto de fórmula



10.

donde A significa un resto transformable en un anión, se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



387868



- 12 -

se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



ó con un compuesto de fórmula



5.

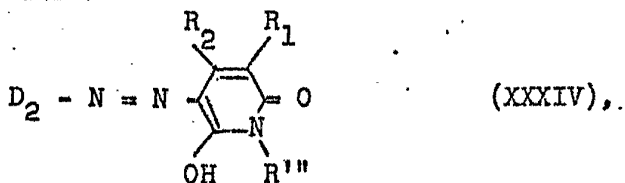
Los colorantes de fórmula (XIV) se pueden obtener, si el compuesto diazótico de una amina de fórmula



se copula con un componente de copulación de fórmula



Los colorantes de fórmula (XIV) se pueden obtener también si un compuesto de fórmula



# 387868

- 13 -



donde R''' significa un resto de fórmula



donde el grupo de fórmula (XXXV)  $\text{-(X H N)}$  significa un anillo saturado ó parcialmente saturado, en caso dado sustituido, por ejemplo, de 5 ó de 6 miembros, y el grupo de fórmula

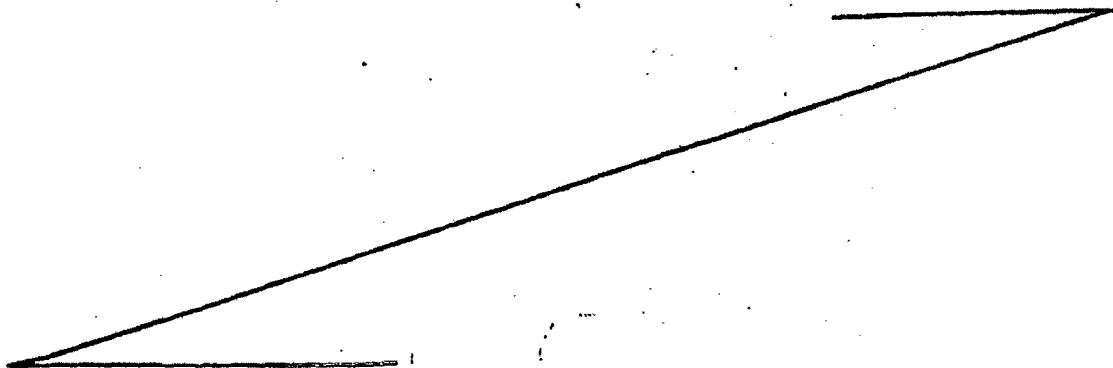
5. (XXXVI)  $\text{-(X N)}$  significa un anillo insaturado, en caso dado sustituido, por ejemplo de 5 ó de 6 miembros, se cuaterniza a un colorante de fórmula (XIV).

Los colorantes de fórmula (XV) se pueden obtener, si el compuesto diazótico de una amina de fórmula (XXXII) se copula con un componente de copulación de fórmula

10.

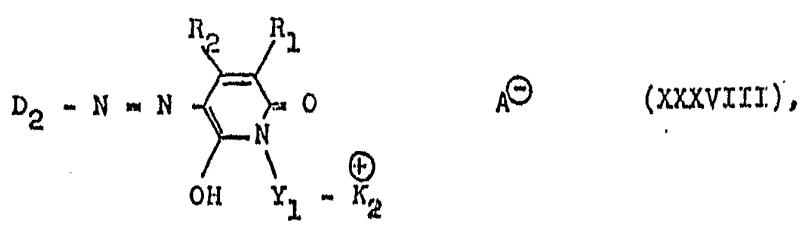


Los colorantes de fórmula

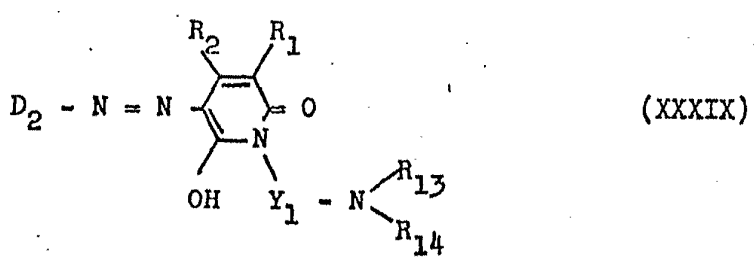




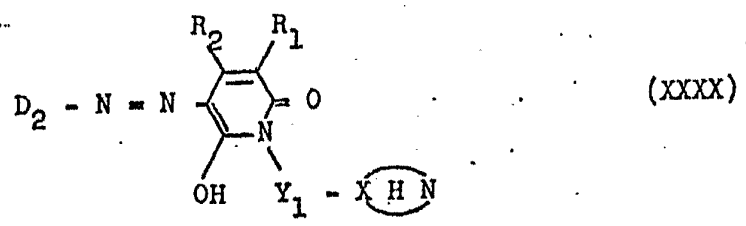
387868



donde  $\text{K}_2^{\oplus}$  significa un grupo de fórmula (V), (VII) ó (VIII) se pueden obtener sí un compuesto de fórmula



ó un compuesto de fórmula

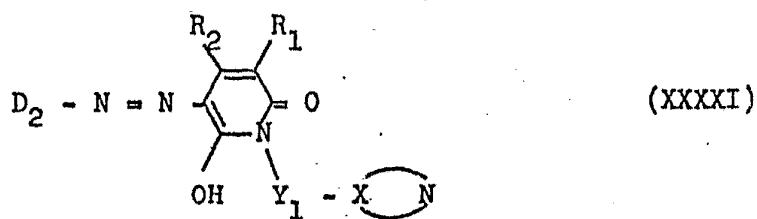


5. ó un compuesto de fórmula

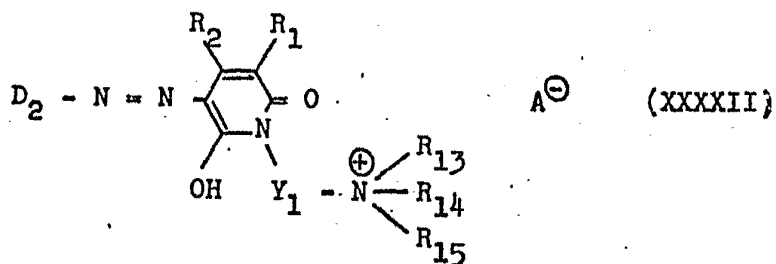




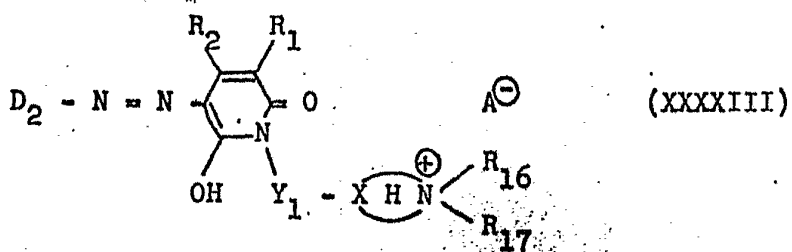
387868



se cuaterniza con un agente de cuaternización a un compuesto de fórmula



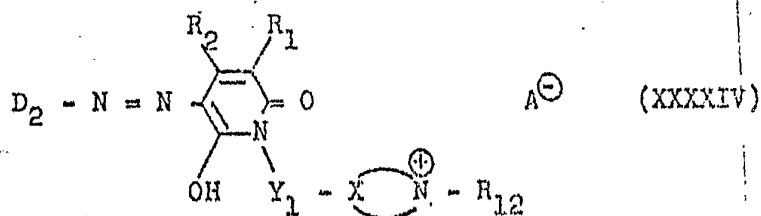
ó a un compuesto de fórmula



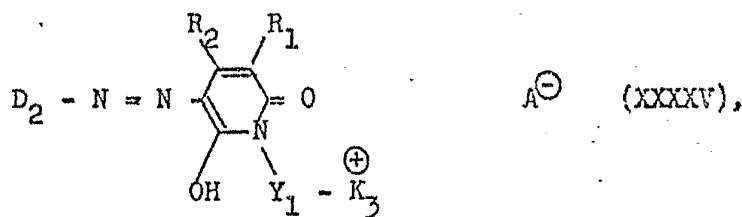


387868

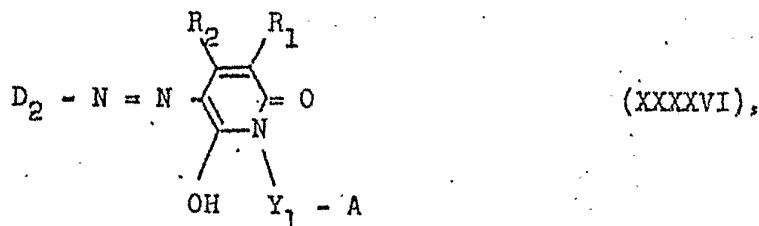
ó a un compuesto de fórmula



Los colorantes de fórmula



donde  $\text{K}_3^{\oplus}$  significa un grupo de fórmula (II) ó (VII) se pueden obtener, sí un compuesto de fórmula



5. donde A significa un resto transformable en un anión, se hace

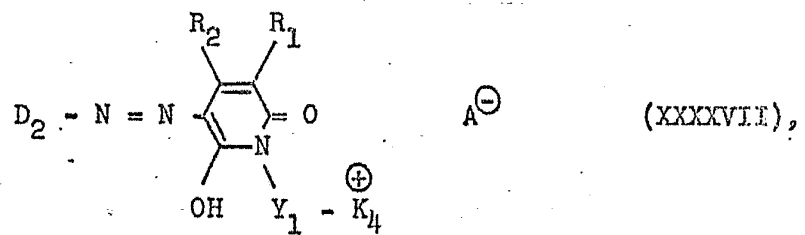
387868



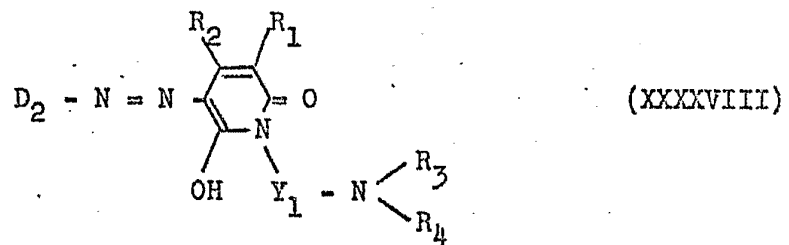
- 17 -

reaccionar con un compuesto de fórmula (XXVI) ó (XXVII).

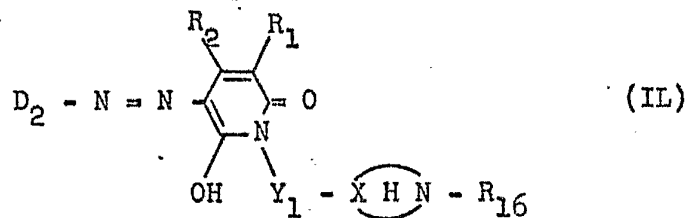
Los colorantes de fórmula



donde  $\text{K}_4^{\oplus}$  significa un grupo de fórmula (II) á (VIII) se pueden obtener, sí un compuesto de fórmula



5. ó un compuesto de fórmula

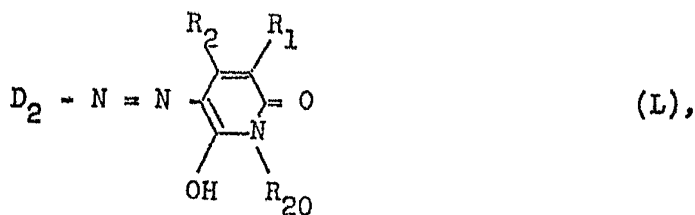


se hacen reaccionar con un compuesto de fórmula (XXX) ó con



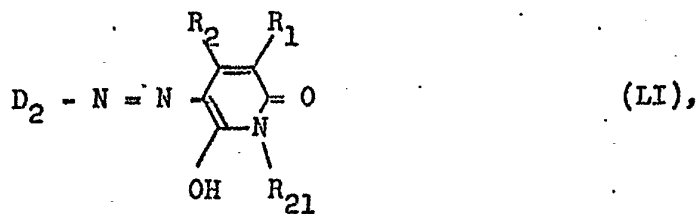
un compuesto de fórmula (XXXI).

Otro objeto de la invención son los colorantes azóicos de fórmula



5. donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen los significados anteriormente indicados y  $\text{R}_{20}$  significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, ó un resto heterocíclico, en caso dado sustituido, ó un grupo amino, en caso dado sustituido, y todos estos restos contienen un átomo de nitrógeno, capacitado para la condensación de un protón, y  $\text{D}_2$  significa un resto aromático carboxílico ó aromático heterocíclico, en caso dado sustituido, sin embargo libre de grupos catiónicos.
- 10.

Colorantes similarmente buenos corresponden a la fórmula

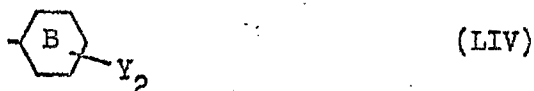


387868



- 19 -

donde  $R_{21}$  significa un grupo de fórmula



- donde  $R_{22}$  y  $R_{23}$  significan, cada vez, un átomo de hidrógeno ó un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, ó, junto con el átomo de nitrógeno enlazado con ellos, forman un heterociclo,  $X_1$  significa un resto alquileo, en caso dado sustituido, que puede estar interrumpido por heteroátomos,  $X_2$  significa el enlace directo ó un miembro puente bivalente,  $X_3$  significa un átomo de nitrógeno ó de carbono, el grupo  $\text{X}_3 \text{ H N}$  significa el resto de un anillo saturado ó parcialmente saturado, en caso dado sustituido, de varios miembros, por ejemplo, de 5 ó de 6 miembros e  $Y_2$  significa un resto que contiene un átomo de nitrógeno, capacitado para la condensación de un protón, y el anillo aromático B puede estar ulteriormente sustituido.
- 5.
- 10.
15. Los colorantes de fórmula (L) se pueden obtener si el

387868

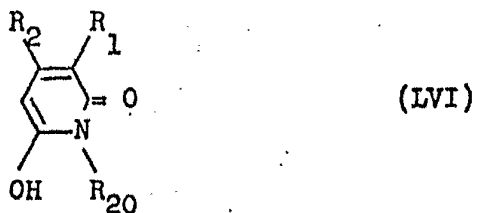
- 20 -



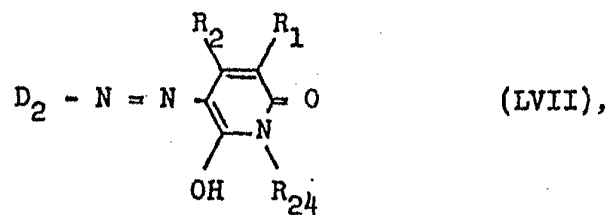
compuesto diazónico de una amina de fórmula



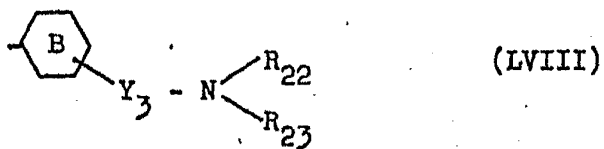
se copula con un compuesto de fórmula



Los colorantes azóicos de fórmula



5. donde  $R_{24}$  significa un resto de fórmula (LII) ó

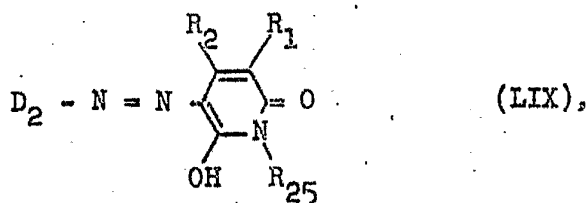


387868

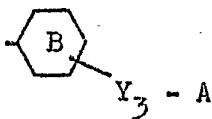
- 21 -



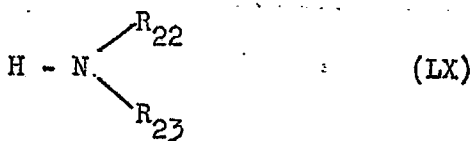
e  $Y_3$  significa un resto alquileno, en caso dado sustituido, que puede estar interrumpido por heteroátomos, se pueden obtener, sí un compuesto de fórmula



donde  $R_{25}$  significa  $-X_1-A$  ó



5. y donde A representa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con una amina de fórmula



- Colorantes especialmente buenos son aquellos donde  $R_1$  significa el grupo ciano, ó aquellos en los cuales  $R_2$  significa un resto alquilo ó fenilo ó, especialmente aquellos, en los cuales  $R_1$  significa el grupo ciano y  $R_2$  significa un resto alquilo ó fenilo.

Los nuevos colorantes sirven también para teñir, impregnar ó estampar poliamidas sintéticas ó poliésteres sinté-



5. ticos que están modificados por grupos ácidos. Tales poliamidas se conocen, por ejemplo, por la patente belga 706 104. Los poliésteres correspondientes se conocen por las patentes USA 3 018 272 y 3 379 723. Se tiñe por lo general, en forma especialmente ventajosa, en medio acuoso, neutro ó ácido, a temperaturas de 60-100°C ó a temperaturas superiores a 100°C bajo presión. Aquí se obtienen teñidos muy igualados, también sin el empleo de retardadores. Asimismo se pueden teñir muy bien los tejidos mixtos que contienen una parte en fibras de nitrilo de poliacrilo. Aquellos colorantes, que poseen <sup>una</sup>buena solubilidad en disolventes orgánicos, son también adecuados para teñir masas plásticas naturales ó masas de resinas sintéticas ó naturales, disueltas ó sin disolver. Se ha demostrado que se pueden emplear también, ventajosamente, mezclas de dos ó varios de los nuevos colorantes ó mezclas con otros colorantes catiónicos; es decir que se pueden combinar bien.
10. 15.

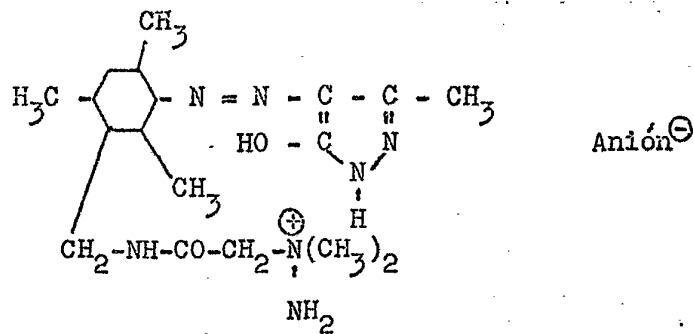
- Sirven asimismo para teñir masas de material sintético, ó de cuero, ó para teñir papel. Se obtienen, especialmente sobre polímeros ó copolímeros de acrilnitrilo, pero también sobre otros substratos, unos teñidos igualados con buena solidez a la luz y buenas solideces al lavado. Es de destacar, especialmente, la elevada fuerza colorante de los nuevos colorantes.
- 20.

- Así, se describe, por ejemplo, en la patente belga 633 447, el colorante de fórmula
- 25.

387868



- 23 -



que, entre otros, se emplea para teñir poliacrilonitrilo.

Los colorantes de fórmula (I), (VI) ó (L), asimismo teñidos sobre poliacrilonitrilo, son, sin embargo, considerablemente más intensos de color, poseen una mejor solidez a la luz y una mejor capacidad de sintetización.

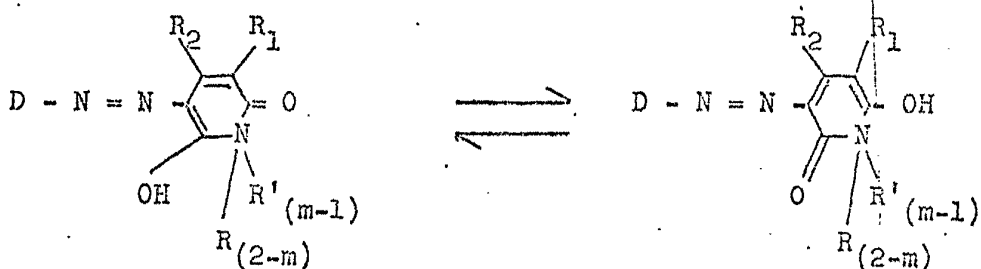
5.

Los teñidos obtenidos con los colorantes de fórmula (I) poseen una buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, a la decatización, al planchado, al vapor, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, al sobreteñido y a los disolventes; además, muestran una buena compatibilidad con la sal y son de buena solución, especialmente en agua; asimismo, poseen los colorantes una buena estabilidad del pH y solidez al hervor y reservan las poliamidas naturales y sintéticas.

10.

15.

Es de suponer que los compuestos con un resto dihidropiridona se encuentran en un estado tautómero y, por ejemplo, se caracteriza por las fórmulas



En los compuestos catiónicos, por ejemplo, (I) y (VI) etc., se puede sustituir el anión  $A^{\ominus}$  por otros aniones, por ejemplo, con ayuda de un intercambiador de iones, ó por reacción con sales ó ácidos, en caso dado en varias etapas, por ejemplo, a través de hidróxido ó a través del bicarbonato.

5. Bajo anión  $A^{\ominus}$  se entienden, tanto los iones orgánicos como inorgánicos, tal como, por ejemplo, los iones de halógeno, tal como de cloruro, bromuro ó yoduro, de sulfato, disulfato, metilsulfato, aminosulfonato, perclorato, carbonato, bicarbonato, fosfato, fosforomolibdato, fosforotungstenato, fosforotungstenmolibdato, bencenosulfonato, naftalinsulfonato, 4-clorobencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succínico, cloroacetato, tartrato, metanosulfonato ó benzoato ó los aniones complejos, tales como el de las sales dobles de cloro de cinc.
- 10.
- 15.

Bajo halógeno se entienden, en todos los casos, prefe-

387868



- 25 -

réntemente cloro, bromo ó fluoro.

5. Restos hidrocarburos son, por ejemplo, restos de alquilo, en caso dado sustituidos, tal como restos de cicloalquilo ó restos de arilo, en caso dado sustituidos, por ejemplo, restos de ciclohexilo, alquilciclohexilo ó fenilo.

10. Los restos alquilo, por ejemplo, los restos alquilo de cadena recta ó ramificada, contienen en la mayoría de los casos 1 hasta 12, ó bién 1 hasta 6, y preferéntemente 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Si estos restos están sustituidos contendrán especialmente átomos de halógeno, grupos hidroxilo ó grupos ciano ó, por ejemplo, grupos amino protonizables ó restos arilo, tales como, por ejemplo, restos fenilo; alquilo significa en estos casos un resto aralquilo, por ejemplo, un resto bencilo. Los restos alcoxi contienen, por ejemplo, 1 hasta 6 y, preferéntemente, 1, 2 ó 3 átomos de carbono.

15. Todos los restos de carácter aromático, por ejemplo, los restos aromático-carbocíclicos ó aromático-heterocíclicos, tales como los restos arilo, por ejemplo, los restos fenilo, naftilo ó tetrahidronaftilo ó piridilo, quinolilo ó tetrahidroquinolilo, pueden llevar sustituyentes, especialmente sustituyentes que no los hagan solubles en agua, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos nitro, amino, ciano, rodano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, trifluoralquilo, tricloroalquilo, fenilo, feniloxi, alquilamino, dialquilamino, fenilamino, acilo, aciloxi, acilamino, tal como por ejemplo los grupos uretano, alquilsul

20.

25.

387868



- 26 -

fonilo, arilsulfonilo, sulfonamida, alquilsulfonamida, dialquilsulfonamida, arilsulfonamida, arilazo, por ejemplo, feni-lazo, difenilazo, naftilazo, etc.

5. Bajo grupos protonizables se entienden aquellos restos nitrogenados que, en agente ácido, especialmente en agente ácido mineral, condensan un protón, es decir, que bajo condensación de un protón pueden formar sales.

10. Para comprobar esta protonización se deberá entender aquí la capacidad de hacer acuosoluble el colorante mediante condensación, por ejemplo, de un ácido mineral, tal como el ácido clorhídrico, a un átomo de nitrógeno.

15. Los restos  $R_3$  y  $R_4$  pueden formar junto con el átomo N<sup>⊕</sup> adyacente un heterociclo, por ejemplo, un anillo pirrolidino, piperacino, morfolino, aciridino ó piperidino. El resto  $R_3$  puede formar junto con  $R_5$  y/o el resto  $R_4$  junto con  $R_6$  y los átomos N<sup>⊕</sup>, adyacentes a éstos sustituyentes, un heterociclo saturado ó insaturado, ventajósamente de 5 ó 6 miembros, por ejemplo, un anillo pirazolidino, piridacino ó pirazolino, por ejemplo, trimetilpirazolidino ó tetrametilpirazolino, etc.

20. Los restos  $R_7$  y  $R_8$ , así como los restos  $R_{13}$  y  $R_{14}$  pueden formar, junto con el átomo N<sup>⊕</sup> adyacente, un heterociclo, por ejemplo, un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino, aciridino ó piperacino.

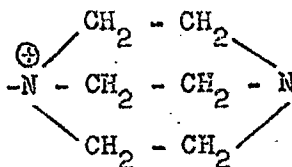
25. Los restos  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  así como los restos  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  y  $R_{15}$  pueden formar con el átomo N<sup>⊕</sup> adyacente un heterociclo,

387868



- 27 -

por ejemplo, un grupo de fórmula



ó estar por un anillo piperidino.

Restos heterocíclicos, así como los grupos de fórmula

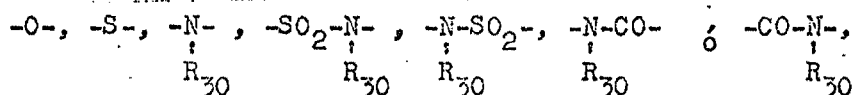


- están, por ejemplo, por los restos de anillos saturados ó parcialmente saturados, ó bién insaturados, en caso dado sustituidos, de varios miembros, preferéentemente de anillos de 5 ó de 6 miembros, los cuales pueden llevar, en caso dado, ulteriores anillos cicloalifáticos, heterocíclicos ó aromáticos condensados. Estos grupos pueden significar, por lo tanto,
5. por ejemplo, un anillo piridínico, quinolínico, piperidínico, pirrolidínico, morfolínico, aciridínico, piperacínico, isoquinolínico, tetrahydroquinolínico, pirazólico, triazólico, pirdacínico, imidazólico, pirimidínico, tiazólico, benzotiazólico, tiadiazólico, indazólico, imidazólico, pirrólico, indólico,
  10. co, oxazólico, isoxazólico, pirazolínico, tiofénico ó tetrazólico,
  15. lico, etc.



$R_{22}$  y  $R_{23}$  pueden formar, junto con el átomo N<sup>⊕</sup> adyacente, heterociclos, por ejemplo, un anillo pirrolidínico, piperidínico, morfolínico, aciridínico ó piperacínico.

5. Miembros de puente bivalentes Y, Y<sub>1</sub>, Y<sub>3</sub>, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> pueden ser restos alquileo ó alqueniilo, en caso dado sustituidos, por ejemplo, con 1 hasta 12, ó bién 1 hasta 6 átomos de carbono, siendo estos restos de cadena recta ó ramificada, ó estar enlazados a miembros de anillo, tal como el resto ciclohexileno ó fenileno, ó a heteroátomos ó grupos de heteroátomos, ó estar interrumpidos por tales, por ejemplo, por
- 10.



donde  $R_{30}$  significa un átomo de hidrógeno ó un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido.

15. Los miembros de puente bivalentes están ventajosamente enlazados a los grupos K<sup>⊕</sup> a través de un átomo de carbono. Como miembros de puente sean mencionados:  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_p-$ , donde p significa el número 1 hasta 6,  $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_3-$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-$ , donde q significa el número 1 hasta 6,  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_q-$ ,  $-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ , etc.
- 20.

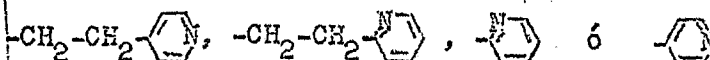
$R_{30}$

387868



- 29 -

Ejemplos de R, R" ó R<sub>20</sub> son los restos de fórmulas



donde los átomos de N pueden estar cuaternizados en los tres mencionados.

5. Los restos A entran preferentemente aquellos de los hidrácidos halogenados en consideración; A significa preferentemente cloro ó bromo. Ulteriores restos ácidos son, por ejemplo, aquellos del ácido sulfúrico, de un ácido sulfónico ó del hidrógeno sulfurado.

10. Un grupo amino, en caso dado sustituido, puede ser un grupo amino primario, secundario ó terciario ó también, en casos adecuados, un grupo amónico cuaternario. Los sustituyentes del grupo amino son, por ejemplo, los restos alquilo ó aralquilo, tales como, por ejemplo, los restos cicloalquilo ó los restos arilo, tales como, por ejemplo, los restos fenilo.

15. La copulación de las aminas diazotadas de fórmula (XVI), (XVIII), (XXXII) ó (IV) con el correspondiente componente de copulación se puede realizar según los métodos usuales.

20. También la cuaternización se puede realizar según los métodos usuales, por ejemplo, en un disolvente inerte, en caso dado, en suspensión acuosa ó sin disolvente en un exceso de un agente de cuaternización, si es necesario a temperaturas más elevadas y, en caso dado, en un agente tampón. Es ventajoso el empleo de ácidos orgánicos, en caso dado, en cone-



ción con una adición de un compuesto básico.

Agentes de cuaternización son, por ejemplo, los haluros alquílicos, por ejemplo, el cloruro, bromuro ó yoduro metílico ó etílico, los sulfatos alquílicos, tales como el dimetilsulfato, el cloruro de bencilo, las acrilamidas/hidroxilcloruro, por ejemplo  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2/\text{HCl}$ , el cloroacetato de alquilo, el  $\beta$ -cloropropionamida, los epóxidos, tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina, etc. Agentes de cuaternización son, por ejemplo,

5. R<sub>15</sub>-A, R<sub>16</sub>-A, R<sub>17</sub>-A, R<sub>12</sub>-A.

La reacción de un compuesto de fórmula (XXV) ó de un compuesto de fórmula (XXXXVI) con un compuesto de fórmula (XXVI) ó (XXVII) ó un compuesto de fórmula (LIX) con un compuesto de fórmula (LX) se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico y a temperaturas de  $-50^\circ\text{C}$  hasta  $+250^\circ\text{C}$ , ventajosamente a  $-10^\circ\text{C}$  hasta  $+120^\circ\text{C}$ .

15. La reacción se puede realizar también en medio acuoso, en caso dado, bajo adición de un disolvente orgánico, ó también totalmente sin disolvente a las temperaturas mencionadas.

20. La reacción de un compuesto de fórmula (XXIX) ó del compuesto de fórmula (XXXVIII) con una halogenoamina de fórmula (XXX) se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico y a temperaturas de  $-50^\circ\text{C}$  hasta  $+80^\circ\text{C}$ . La reacción se puede realizar

también en agente acuoso, en caso dado, bajo adición de un disolvente orgánico, a las mencionadas temperaturas, empleándo-

25.



se la halogenoamina ó bién en forma gaseosa, ó en un disolvente orgánico, ó en agua, ó en mezclas de los mismos.

La reacción de una amina de fórmula (XXIX) ó (XXXVIII) con un compuesto de fórmula (XXXI) se efectúa preferentemente a temperaturas de  $-10^{\circ}\text{C}$  hasta  $+100^{\circ}\text{C}$ .

5.

La preparación de los componentes de copulación (por ejemplo, de fórmulas (XVII) ó (XIX) se puede realizar según los métodos de J. Guareschi, Atti Accad. R. d. Scienze di Torino, 1895/96, Edición especial, vease también Ber. d. dt.

10.

chem. Ges. 29 (1896) pág. 655. Chem. Zentr. 1896, 1,602; 1896, II, 46 y Umaprasynna Basu, Journ Indian Chem. Soc., Vol VIII, (1931) pag. 319-328, por condensación de acetoamidas ó hidracidas acéticas correspondientes, en caso dado sustituidas, con  $\beta$ -cetocarboxilatos correspondientemente sustituidos. Es ven-

15.

tajoso transformar los colorantes obtenidos en preparados de colorantes sólidos y estabilizados ó en soluciones de colorante concentradas, acuosas y estables.

En los ejemplos siguientes significan las partes, partes en peso, los porcentajes son porcentos en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

20.

Ejemplo 1

34 partes de 4-amino-4'-(w -piridina)-acetamino-difenilo (preparado por reacción con 4-amino-4'-cloroacetaminodifenilo con piridina) se diazotan con 6,9 partes de nitrito sódico en la forma usual. La mezcla se ajusta, a  $0^{\circ}$ , con bicarbo-

25.



- nato sódico a un pH de 7,5. Después se gotean, asimismo a un pH de 7,5, disueltas en 200 partes de agua, 16 partes de 2,6-dihidroxi-4-metil-5-ciano-piridina. A continuación se calienta la masa de reacción a 35° y el colorante se precipita con ácido clorhídrico y cloruro sódico. Se separa por filtración y se lava con solución acuosa de cloruro sódico. Secado y molturado es el nuevo colorante de un polvo que se disuelve en agua y que se puede emplear para teñir fibras de poliacril nitrilo en tonalidades rojo-naranja con excelentes solidez.

5. Ejemplo 2

10. 17,8 partes de 4-amino-*W*-dimetilamino-acetofenona (preparada por reacción de 4-acetoamino-*W*-cloroacetofenona con dimetilamina y ulterior saponificación del grupo acetamino con ácido clorhídrico) se diazotan a 0° en la forma usual.
15. Mediante adición de carbonato sódico se ajusta el pH a 8,0 y, en el transcurso de 1 hora, se gotea una solución, que posee asimismo el pH 8,0, de 17 partes de 2,6-dihidroxi-4-metil-5-ciano-piridina en 200 partes de agua.

20. Después de la copulación se separa por filtración el colorante precipitado, se lava con agua, se seca y se moltura. 17 partes del polvo de colorante obtenido se agitan a 120° en una mezcla compuesta de 400 partes de clorobenceno y 50 partes de *N*-metil-pirrolidón-(2) y a esta misma temperatura se mezcla en el transcurso de 1 hora 15 partes de dimetilsulfato. Después de otras 2 horas a 120° se enfría a 40°, el colorante se
- 25.

387868



- 33 -

separa por filtración, se lava ulteriormente con acetona y se limpia por recristalización (por ejemplo, en ácido acético glacial). El nuevo colorante se disuelve bien en agua y se puede emplear para teñir fibras de poliacrilnitrilo en excelentes tonalidades sólidas amarillo tirando a verde.

5.

Sí, en lugar de dimetilamina, se emplean la cantidad equivalente de pirrolidina y, por lo demás, se procede de igual forma como según las indicaciones en el ejemplo 2, se obtiene un colorante similar.

10.

Ejemplo 3

24,85 partes de 1-amino-4-metil-benceno-5-sulfón-(2'-cloro)-etilamida (obtenido por reducción de 1-nitro-4-metil-benceno-5-sulfon-2'-cloroetilamida) se diazotan a 0°, en la forma usual, con 6,9 partes de nitrito sódico. La solución

15.

diazótica se ajusta con carbonato sódico a un pH de 8,0. A continuación se gotea una solución, asimismo con un pH de 8,0 de 17 partes de 2,6-dihidroxi-4-metil-5-ciano-piridina en 200 partes de agua y en el transcurso de una hora. Después de la copulación se separa por filtración el colorante precipitado,

20.

se lava con agua y se seca en vacío. El colorante secado se introduce en una mezcla, calentada a 50°, compuesta de 9 partes de N,N-dimetilhidracina en 120 partes de dimetilformamida. La masa de reacción se enfría a 20°, el colorante precipitado se separa por filtración y se lava ulteriormente con acetona.

25.

El colorante obtenido funde a 273-275°, es acuoso soluble y tiñe



las fibras de poliacrilnitrilo en tonalidades excelentemente sólidas amarillo, tirando a verde

Procedimiento de teñido

5. 1 parte del colorante del ejemplo 1 se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recubre, agitando continuamente, con 400 partes de agua destilada de 60° y se hierve brevemente. Se diluye con 7600 partes de agua destilada, se agregan 2 partes de ácido acético glacial y, a 60°, se introducen 100 partes de material textil de poliacrilnitrilo
10. en el baño de teñido. El material se trató previamente durante 10 hasta 15 minutos, a 60°, en un baño de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial. Se calienta ahora en el plazo de 30 minutos a 100°, se hierve durante 1 hora y se enjuaga. Se obtiene un teñido rojo-naranja igualado de excelente solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez
15. al mojado.

Ejemplo 4

20. 22,8 partes de cloruro 4-amino-*W*-N,N,N-trimetilamónico-acetofenona se diazotan en 200 partes de ácido clorhídrico al 4 %, a 0°, en forma conocida, con 6,9 partes de nitrito sódico.

Esta solución se ajusta con acetato sódico a un pH de 4,5 y se copula con 21,3 partes de 1-(2'-hidroxi-etil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina.

25. El colorante obtenido es un polvo acuosoluble. Se pue-

387868



- 35 -

de emplear para teñir poliacrilnitrilo en tonalidades sólidas amarillo, tirando a verde.

Colorantes similares que muestran propiedades igual de buenas se obtienen sí, en el ejemplo 4, las 21,3 partes de

5. 1-(2'-hidroxi-etil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina se sustituyen por la cantidad equivalente de 1-(3'-dimetilamino)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-bencil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-metil-2-ceto-3-ciano-4-fenil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-(2'-morfolinil-etil)-2,2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-(4'-W"-dimetil-amino-etoxi)-fenil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-(3'-metoxi-propil)-2-ceto-3-ciano-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-(2'-piridinil-(2))-etil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-dimetilamino-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-amino-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina.
- 10.
- 15.

Ejemplo 5

- Una solución, compuesta de 10 partes de 2-amino-tiazol en 100 partes de ácido sulfúrico de 53° Baumé, se mezcla en el plazo de 1 hora, a 0°, con 13,7 partes de ácido nitrosil-sulfúrico. La solución diazónica, así obtenida, se vierte sobre 150 partes de hielo y el ácido en exceso se destruye con ácido aminosulfónico. A la solución diazónica se gotea en el transcurso de 1 hora una solución compuesta de 25,9 partes de
- 20.
- 25.

387868



- 36 -

1-(3'-dimetilamino)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidroxipiridina y 50 partes de agua, se agregan después 60 partes de sal común y el colorante se aísla en la forma usual.

5. Secado y molturado representa un polvo acuosoluble, que es excelentemente adecuado para teñir poliacrilnitrilo en tonalidades sólidas amarillo-neutro.

- Colorantes similares, que muestran propiedades igual de buenas, se obtienen sí, en el ejemplo 5, se sustituyen las 25,9 partes de 1-(3'-dimetilamino)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina por cantidades equivalentes de 1-(3'-dimetilamino)-propil-2-ceto-3-ciano-4-fenil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-[4'-( $\omega$ "-dimetilamino)-acetamino]-fenil-2-ceto-3-ciano-3-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-[2'-piridinil-(2)]-etil-2-ceto-2-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-[2'-piridinil-(4)]-etil-2-ceto-3-ciano-4-fenil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-dimetilamino-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1-amino-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó sí la cantidad de componente diazóico empleada se sustituye por una cantidad equivalente de 3-amino-1,2,4-triazolona ó 3-metil-5-amino-1,2,4-triazol ó 3-aminoindazol ó 4-metil-3-aminoindazol ó 2-amino-1,3,4-tiadiazol ó 2-amino-4-metil-1,3,4-tiadiazol ó  $\omega$ -dimetilamino-4-amino-acetofenona ó 2'-dimetilamino-4-aminopropiofenona ó 1-( $\omega$ -dimetilamino)-acetamino-4-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.





- compuesta de 18 partes de 1,4-dimetil-2-ceto-3-ciano-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina. Simultáneamente se agregan 14 partes de acetato de sodio cristalizado en forma de una solución acuosa al 20 %. El colorante precipitado se recoge en un filtro, se lava y se seca. El colorante, así obtenido, se disuelve en 800 partes de clorobenceno y se cuaterniza, a 110°C, con 9 partes de N,N-dimetilhidrazina. El nuevo colorante es adecuado para teñir poliacrilnitrilo en sólidas tonalidades amarillas.
5. Colorantes similares, igual de buenos, se obtienen si las 9 partes de dimetilhidrazina se sustituyen por la cantidad equivalente de trimetilamina, ó trietilamina, o piridina, o quinolina o si las 19,85 partes de 1-amino-4-(2'-cloropropionil)-aminobenceno se sustituyen por la cantidad equivalente de 1-amino-4-(W'-cloroacetamino)-benceno ó 1-amino-3-metoxi-4-(W'-cloroacetamino)-benceno ó 1-amino-2-metil-4-(W'-cloroacetamino)-5-metoxi-benceno ó 1-amino-2-nitro-4-(W'-cloroacetamino)-benceno ó 1-amino-4-(W'-cloro)-acetil-benceno.
10. Ejemplo 8
15. 17,25 partes de 1-amino-2-nitro-4-clorobenceno se diazotan en forma conocida. A la solución diazoica ácido clorhídrica se gotean, a 0°, en el transcurso de 1 hora, 21,3 partes de 1-(2'-hidroxi)-etil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina, disueltas en 50 partes de ácido acético glacial. Simultáneamente se gotean 200 partes de una solución
20. 25.

387868



- 39 -

acuosa, al 7 %, de acetato de sodio cristalizado. El colorante secado se disuelve a continuación en una mezcla, compuesta de 700 partes de tolueno y 70 partes de dimetilformamida. Esta solución se mezcla, en el transcurso de una hora, con 13,2 partes de cloruro tiónílico y la masa de reacción se calienta a 105°. A continuación se enfría a 40° y la solución se mezcla con 9 partes de N,N-dimetilhidrazina y se calienta durante 5 horas a 105°. El colorante precipitado se recoge en un filtro se seca y se limpia por recristalización.

10. El nuevo colorante se disuelve bien en agua y se puede emplear para teñir poliacrilnitrilo en tonalidades sólidas amarillos tirando a verde.

15. Colorantes similares, igual de buenos, se obtienen si, en el ejemplo 8, las 17,25 partes de 1-amino-2-nitro-4-clorobenceno se sustituyen por la cantidad equivalente de 1-amino-4-nitro-2-clorobenceno ó 1-amino-2-nitro-4-metilbenceno ó 1-amino-benceno-4-sulfodimetilamida ó 1-amino-4-acetil-benceno ó 4-aminobenzoato de etilo ó 1-amino-2,5-diclorobenceno ó 1-amino-2,4-dinitrobenceno ó sustituyendo las 9 partes de dimetilhidrazina por la cantidad equivalente de trimetilamina, trietilamina, N-metil-N,N-dietilamina, trietanolamina, N-metil-N,N-di-( $\beta$ -hidroxi-etil)-amina, trietilendiamina, piridina, N-metil-piperidina, N-metil-pirrolidina, N-metil-morfolina, N,N-dimetil-N- $\beta$ -hidroxi-etilamina, N-metil-N-etil-N- $\beta$ -hidroxi-etilamina, N-etil-N,N-dimetilamina, 2-metil-piridina, quinoli-

20.

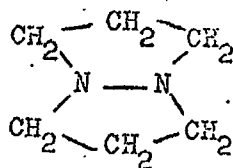
25.

387868

- 40 -



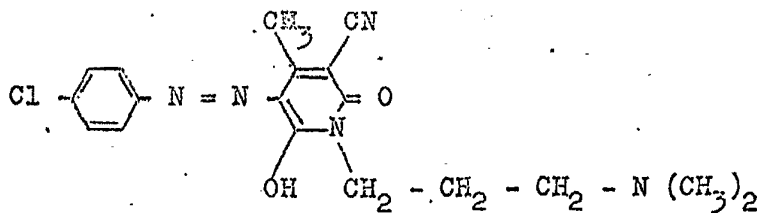
na, dietilhidrazina, N,N-di-( $\beta$ -hidroxietil)-hidrazina, N-amino-pirrolidina, N-amino-piperidina, N-amino-morfolina, N,N-di-( $\beta$ -cianetil)-hidrazina ó



5. Todas estas aminas se pueden presentar en forma de su estructura catiónica en todos los demás colorantes.

Ejemplo 9

37,4 partes del compuesto de fórmula



10. se disuelven en 500 partes de clorobenceno y, a 120°, se mezcla con 50 partes de sulfato dimetílico y a 130° se cuaterniza. Después se enfría la solución a temperatura ambiente, el colorante precipitado se separa por filtración, se lava con acetona y se seca. El polvo amarillo obtenido se disuelve bien en agua y es excelentemente adecuado para teñir poliacrilnitrilo.

15. Colorantes igual de buenos se obtienen si, en el ejem-

387868



- 41 -

plo de arriba, la cuaternización se efectúa con sulfato dietílico o cloroamina ó ácido hidroxilamina-0-sulfónico.

El compuesto empleado se puede obtener por copulación de 1-amino-4-clorobenceno diazotado con 1-(3'-dimetilamino)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina.

5.

Ejemplo 10

13,5 partes de 1-amino-4-acetilbenceno se diazotan en la forma usual en 200 partes de ácido clorhídrico al 6 % frío como el hielo. A esta solución se gotea a 0° y en el plazo de 1 hora una solución, compuesta de 1-(3'-N,N',N'-trimetilamonio)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina-metilsulfato y 150 partes de agua. Simultáneamente se agregan 200 partes de una solución acuosa al 14 % de acetato de sodio cristalizado. Después de la copulación se transforma el colorante con cloruro de sodio en el cloruro y se precipita en forma de sal. Separado por filtración, lavado, secado y molido representa el nuevo colorante un polvo amarillo. Este se disuelve en agua y se puede emplear para teñir poliacrilnitrilo en tonalidades sólidas amarillo tirando a verde.

10.

15.

20.

Sustituyendo en este ejemplo las 40 partes de 1-(3'-N',N',N'-trimetilamonio)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina por las cantidades equivalentes de 1- $\int$ 2'-(piridino-(2)-cloruro) $\int$ -etil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina ó 1- $\int$ 2'-(morfolino-cloruro) $\int$ -etil-

25.

2-ceto-3-ciano-4'-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina se obtie

387868



- 42 -

nen colorantes que poseen propiedades igual de excelentes.

Ejemplo 11

5. 12,32 partes de 1-amino-2-metoxi-benceno se diazotan en la forma usual. A la solución diazoica ácido mineral, fría como el hielo, se vierte una solución compuesta de 25 partes de 1-(3'-dimetilaminopropil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina en 80 partes de agua. Después se sigue agitando a 0°. El nuevo colorante se precipita entonces con cloruro de sodio, a 80°, en forma de sal, se separa por filtración y se seca. 36,9 partes del colorante se disuelven a 100° en 500 partes de clorobenceno. A la misma temperatura se agregan 26 partes de dimetilsulfato y se sigue agitando durante otras 5 horas a 100°.

15. Después de enfriar se recoge la sal precipitada del colorante cuaternario en un filtro y se lava con cloroformo y éter de petróleo.

En baño acuoso tinte esta sal las fibras de poliacrilnitrilo en forma altamente sólida a la luz y al mojado en tonalidades amarillo claro tirando a rojo.

20. Un colorante análogo se obtiene si en lugar de sulfato dimetílico se emplean 35 partes de cloruro de bencilo.

Si en lugar de 25 partes de 1-(3'-dimetilaminopropil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina se emplea una cantidad equivalente de un compuesto de fórmula



- se precipita el colorante en forma de sal con sal común, se recoge en un filtro y se seca. Este colorante es soluble en agua y se puede emplear para teñir fibras de poliacrilnitrilo en tonalidades sólidas amarillas tirando a verde. Para
5. transformarle en una sal cuaternaria se cuaterniza el colorante obtenido con 4 partes de óxido de magnesio y 30 partes de sulfato de dimetilo en 500 partes de cloroformo. Después se vierte lentamente la mezcla de 1000 partes de agua y 12 partes de ácido clorhídrico al 30 % al mismo tiempo que se separa el cloroformo por destilación. La solución acuosa, filtrada en caliente, se precipita como sal con sal común, el colorante se separa por filtración como cloruro y se lava ulteriormente con solución diluida de cloruro sódico. Secado y molturado se presenta como un polvo amarillo con el cual se
10. pueden teñir, en baño acuoso, las fibras de poliacrilnitrilo en tonalidades de amarillo tirando a verde, altamente sólidas a la luz y al mojado.

- Un colorante similarmente bueno se obtiene si el grupo amino terciario del colorante obtenido según lo arriba indicado, en lugar de con dimetilsulfato, se cuaterniza mediante toluensulfonato de metilo.
- 20.

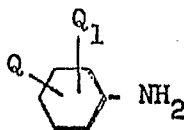
- Colorantes igual de excelentes se obtienen si, en el ejemplo de arriba, en lugar de las 23,3 partes de 4-amino-3-metil-benzoamida de 3'-dimetilamino-n-propilo se emplea la
25. cantidad equivalente del compuesto diazótico de una amina de

387868



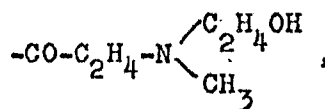
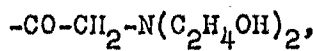
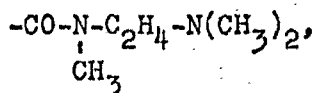
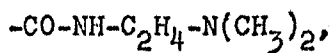
- 45 -

fórmula

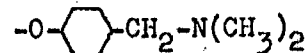
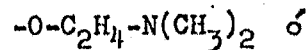
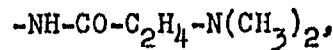
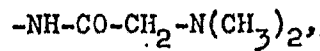
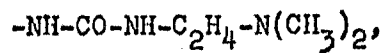
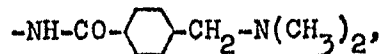
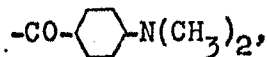


en la que Q significa un resto de fórmula

5.

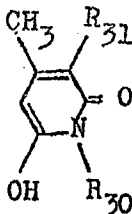


10.





y  $Q_1$  significa hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi, etoxi ó fenoxi, se copula con un componente de copulación de fórmula



donde  $R_{30}$  significa, cada vez, metilo, etilo, fenilo o ciclohexilo, y  $R_{31}$  significa hidrógeno o el grupo -CN y a continuación se cuaterniza.

5. Los compuestos de fórmula (d), donde  $R_{31}$  significa hidrógeno, se pueden obtener si en los compuestos de fórmula (d), donde  $R_{31}$  significa el grupo -CN, este grupo -CN se disocia en agente ácido.

#### Ejemplo 13

10. En una suspensión de 17,25 partes de 1-amino-2-nitro-4-clorobenceno en 200 partes de ácido clorhídrico, al 6 % se vierten a 0-5°, 30 partes de solución al 23% de nitrilo sódico. La solución diazódica obtenida se diluye con 200 partes de agua de hielo y entonces se agregan 24 partes de 1-(3'-N',N'-dimetilaminopropil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina, como solución acuosa ácido clorhídrica. Después de la copulación se precipita el colorante formado en la forma usual como clorohidrato mediante cloruro de sodio, se recoge en un filtro y se seca. Se puede limpiar por recristalización, por ejemplo, en ácido acético. Una vez molturado es el colorante un polvo amarillo que se disuelve en agua y tiñe el poliacrilnitrilo excelentemente en tonalidad amarillo puras, sólidas a la luz y al mojado.
- 15.
- 20.
- 25.

387868



- 47 -

- Para la preparación de la 1-(3'-N'-N'-dimetilaminopropil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-piridina se hace reaccionar cianacetato, según método conocido, con 3-dimetilaminopropilamina a cianacetoamida de 3-dimetilaminopropilol y ésta se condensa, según métodos conocidos, a la 1-(3'-N'-N'-dimetilaminopropil)-2-ceto-3-cian-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina.

Instrucciones de teñido

- 20 partes del colorante del ejemplo 13 se mezclan con 80 partes de dextrina en un molino de bolas durante 48 horas, 1 parte del preparado así obtenido se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y se hierve brevemente. Se diluye con 7000 partes de agua desmineralizada, se agregan 2 partes de ácido acético glacial y, a 60°, se introducen 100 partes de tejido de poliacrilonitrilo en el baño. El material se puede tratar previamente durante 10 hasta 15 minutos a 60° en un baño compuesto de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial.

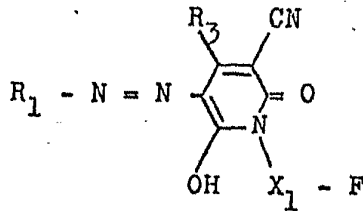
- Se calienta durante 30 minutos a 98-100°, se hierve durante 1½ horas y se enjuaga. Se obtiene un teñido amarillo con buena solidez a la luz y buenas solidez al mojado.

- En la tabla a continuación se indican la constitución estructural de ulteriores colorantes, que se pueden obtener según las indicaciones en el ejemplo 13. Estos corresponden a

387868



la fórmula

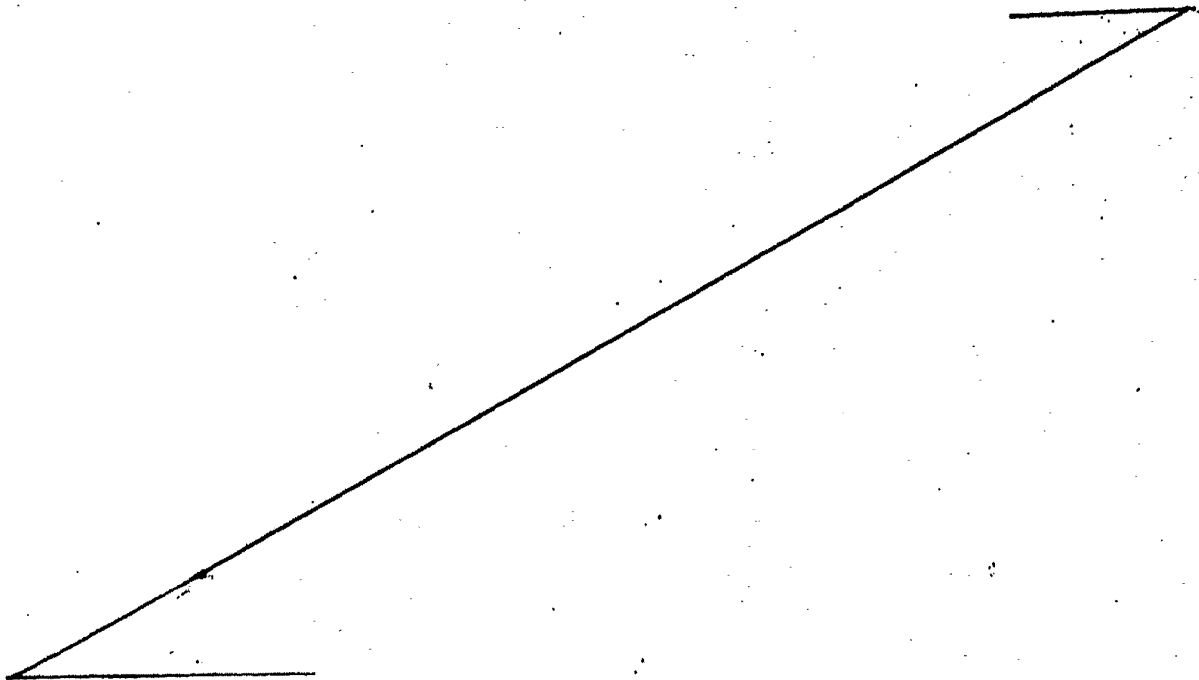


en la que  $R_1$ ,  $R_3$ , X y F tienen los significados indicados en la tabla.

- El símbolo F puede significar cualquiera de los restos F mencionados en la tabla A. Estas agrupaciones se pueden intercambiar, sin más, en cada uno de los colorantes por otra de las agrupaciones indicadas.
- 5.



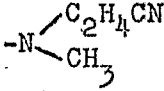



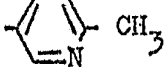
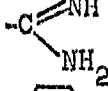
Tabla A

- F puede significar los símbolos  $F_1 - F_{23}$ , significando  $F_1$  hasta  $F_{23}$  las agrupaciones siguientes:
- 10.



387868

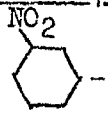
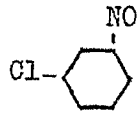
TABLA A

F <sub>1</sub>	significa	-NH <sub>2</sub>
F <sub>2</sub>	"	-NH-CH <sub>3</sub>
F <sub>3</sub>	"	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F <sub>4</sub>	"	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH
F <sub>5</sub>	"	-NH-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CN
F <sub>6</sub>	"	-NH-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -OH
F <sub>7</sub>	"	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)
F <sub>8</sub>	"	-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)
F <sub>9</sub>	"	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
F <sub>10</sub>	"	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
F <sub>11</sub>	"	-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (n)
F <sub>12</sub>	"	
F <sub>13</sub>	"	
F <sub>14</sub>	"	
F <sub>15</sub>	"	-N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN) <sub>2</sub>
F <sub>16</sub>	"	-N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>
F <sub>17</sub>	"	
F <sub>18</sub>	"	-N H N - SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
F <sub>19</sub>	"	
F <sub>20</sub>	"	
F <sub>21</sub>	"	
F <sub>22</sub>	"	
F <sub>23</sub>	"	-N H N - CH <sub>3</sub>

# 387868

- 50 -

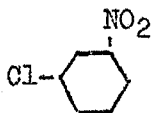


Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del teñido sobre po- liacrilni- trilo
14		-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	F <sub>1</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo
15	"	"	F <sub>9</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
16	"	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	F <sub>9</sub>	"	"
17	6-metilsul- fonil-benzo tiazolil-2	"	F <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>	"
18		-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	F <sub>1</sub>	-CH <sub>3</sub>	"
19	"	"	F <sub>2</sub>	"	"
20	"	"	F <sub>3</sub>	"	"
21	"	"	F <sub>4</sub>	"	"
22	"	"	F <sub>5</sub>	"	"
23	"	"	F <sub>6</sub>	"	"
24	"	"	F <sub>7</sub>	"	"
25	"	"	F <sub>8</sub>	"	"
26	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
27	"	"	F <sub>10</sub>	"	"
28	"	"	F <sub>11</sub>	"	"
29	"	"	F <sub>12</sub>	"	"
30	"	"	F <sub>13</sub>	"	"
31	"	"	F <sub>14</sub>	"	"

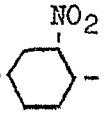

387868



- 51 -

Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del teñido sobre poli- acrilnitrilo
32		-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	F <sub>15</sub>	-CH <sub>3</sub>	Amarillo
33	"	"	F <sub>16</sub>	"	"
34	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
35	"	"	F <sub>18</sub>	"	"
36	"	"	F <sub>19</sub>	"	"
37	"	"	F <sub>20</sub>	"	"
38	"	"	F <sub>21</sub>	"	"
39	"	"	F <sub>22</sub>	"	"
40	"	"	F <sub>23</sub>	"	"
41	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	F <sub>1</sub>	"	"
42	"	"	F <sub>2</sub>	"	"
43	"	"	F <sub>3</sub>	"	"
44	"	"	F <sub>4</sub>	"	"
45	"	"	F <sub>5</sub>	"	"
46	"	"	F <sub>6</sub>	"	"
47	"	"	F <sub>7</sub>	"	"
48	"	"	F <sub>8</sub>	"	"
49	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
50	"	"	F <sub>10</sub>	"	"



Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del teñido sobre poli- acrilnitri- lo
51	Cl-  -	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	F <sub>41</sub>	-CH <sub>3</sub>	Amarillo
52	"	"	F <sub>12</sub>	"	"
53	"	"	F <sub>13</sub>	"	"
54	"	"	F <sub>14</sub>	"	"
55	"	"	F <sub>15</sub>	"	"
56	"	"	F <sub>16</sub>	"	"
57	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
58	"	"	F <sub>18</sub>	"	"
59	"	"	F <sub>19</sub>	"	"
60	"	"	F <sub>20</sub>	"	"
61	"	"	F <sub>21</sub>	"	"
62	"	"	F <sub>22</sub>	"	"
63	"	"	F <sub>23</sub>	"	"
64	"	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	F <sub>1</sub>		"
65	"	"	F <sub>2</sub>	"	"
66	"	"	F <sub>3</sub>	"	"
67	"	"	F <sub>4</sub>	"	"
68	"	"	F <sub>5</sub>	"	"
69	"	"	F <sub>6</sub>	"	"

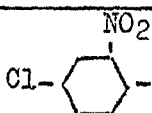



387868

Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del tejido sobre poli acrilnitrí lo
70		-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	F <sub>7</sub>		Amarillo
71	"	"	F <sub>8</sub>	"	"
72	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
73	"	"	F <sub>10</sub>	"	"
74	"	"	F <sub>11</sub>	"	"
75	"	"	F <sub>12</sub>	"	"
76	"	"	F <sub>13</sub>	"	"
77	"	"	F <sub>14</sub>	"	"
78	"	"	F <sub>15</sub>	"	"
79	"	"	F <sub>16</sub>	"	"
80	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
81	"	"	F <sub>18</sub>	"	"
82	"	"	F <sub>19</sub>	"	"
83	"	"	F <sub>20</sub>	"	"
84	"	"	F <sub>21</sub>	"	"
85	"	"	F <sub>22</sub>	"	"
86	"	"	F <sub>23</sub>	"	"
87	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	F <sub>1</sub>	"	"
88	"	"	F <sub>2</sub>	"	"
89	"	"	F <sub>3</sub>	"	"



387868

Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del teñi- do sobre poliacril- nitrilo
90		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	F <sub>4</sub>		Amarillo
91	"	"	F <sub>5</sub>	"	"
92	"	"	F <sub>6</sub>	"	"
93	"	"	F <sub>7</sub>	"	"
94	"	"	F <sub>8</sub>	"	"
95	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
96	"	"	F <sub>10</sub>	"	"
97	"	"	F <sub>11</sub>	"	"
98	"	"	F <sub>12</sub>	"	"
99	"	"	F <sub>13</sub>	"	"
100	"	"	F <sub>14</sub>	"	"
101	"	"	F <sub>15</sub>	"	"
102	"	"	F <sub>16</sub>	"	"
103	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
104	"	"	F <sub>18</sub>	"	"
105	"	"	F <sub>19</sub>	"	"
106	"	"	F <sub>20</sub>	"	"
107	"	"	F <sub>21</sub>	"	"
108	"	"	F <sub>22</sub>	"	"
109	"	"	F <sub>23</sub>	"	"

387868



Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del teñido sobre poli acrilnitrilo
110			F <sub>4</sub>	-CH <sub>3</sub>	Amarillo
111	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
112	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
113	"	-NH-CO-CH <sub>2</sub> -	F <sub>4</sub>	"	"
114	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
115	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
116	"		F <sub>4</sub>	"	"
117	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
118	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
119	"		F <sub>4</sub>	"	"
120	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
121	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
122					
123	"		F <sub>4</sub>	"	"
124	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
125	"	"	F <sub>17</sub>	"	"

387868



Ejem plo nº	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	F	R <sub>3</sub>	Tonalidad del tefi- do sobre poliacril nitrilo
126		NH-CO-CH <sub>2</sub> -			
127		-H <sub>2</sub> C--	F <sub>4</sub>		Amarillo
128	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
129	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
130	"	-CH <sub>2</sub> --CH-CH <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>		"
131	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
132	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
133	"	-NH-CO-CH <sub>2</sub> -	F <sub>4</sub>	"	"
134	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
135	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
136	"	-NH-CO--CH <sub>2</sub> -	F <sub>4</sub>	"	"
137	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
138	"	"	F <sub>17</sub>	"	"
139	"	-H <sub>2</sub> C--	F <sub>4</sub>	"	"
140	"	"	F <sub>9</sub>	"	"
141	"	"	F <sub>17</sub>	"	"



Sustituyendo en los ejemplos 8 a 13 las 17,25 partes de 1-amino-2-nitro-4-clorobenceno por una cantidad equivalente de las aminas mencionadas a continuación, se obtienen colorantes con propiedades igual de buenas. Los colorantes obtenidos dan sobre poliacrilnitrilo unos teñidos amarillo hasta amarillo tirando a rojo.

5. sobre poliacrilnitrilo unos teñidos amarillo hasta amarillo tirando a rojo.
- 1-amino-2-nitro-4-metilbenceno
  - 1-amino-4-benzoilamino-benceno
  - 1-amino-4'-clorodifeniléter
10. 1-amino-4-sulfonamida de dimetilo
- 1-amino-2-clorobenceno
  - 1-amino-4-clorobenceno
  - 1-amino-3-clorobenceno
  - 1-amino-2,5-diclorobenceno
15. 1-amino-3,4-diclorobenceno
- 1-amino-2-bromobenceno
  - 1-amino-3-bromobenceno
  - 1-amino-2,4,6-tribromobenceno
  - 1-amino-2,4,6-triclorobenceno
20. 1-amino-2-metoxi-benceno
- 1-amino-2-metilbenceno
  - 1-amino-3-metilbenceno
  - 1-amino-4-metilbenceno
  - 1-amino-2,5-dimetilbenceno
25. 1-amino-2-metoxibenceno-5-sulfonamida

387868

- 58 -



- 1-amino-4-nitrobenceno
- 1-amino-3-nitrobenceno
- 1-aminobenceno
- 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno
- 5. 1-amino-2-metoxi-5-nitrobenceno
- 1-amino-3-cloro-4-metoxibenceno
- 1-amino-4-acetilamino-benceno
- 1-amino-4-metoxibenceno
- 1-amino-4-etoxibenceno
- 10. 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno
- 1-amino-2,4,5-triclorobenceno
- 4-amino-4-cloro-difenil-éter

Ejemplo 142

- En 300 partes de ácido clorhídrico al 4 % se diazo-
- 15. tan 9,3 partes de aminobenceno en la forma usual. A continuación se gotea a 0° una solución de 29 partes de 1-(4'-dimetil amino-metil-fenil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-piridina (obtenida por reacción de cianacetato de etilo con 4-amino-N',N'-dimetil-bencilamina a la 4-cianacetamino-N',
  - 20. N'-dimetilbencilamina y ulterior condensación del producto obtenido con acetoacetato de etilo en presencia de morfolino), disueltas en 50 partes de ácido acético glacial y simultáneamente se mezcla con 100 partes de solución acuosa al 12,5 % de acetato de sodio. Después de la copulación se calienta la
  - 25. masa de reacción a 60°, se acidifica con ácido clorhídrico y

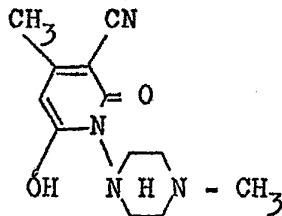


después se aísla el nuevo colorante, presente en forma de sal ácido clorhídrica, mediante precipitación como sal y separación por filtración. Se puede limpiar por recristalización.

- 5. Secado y molturado se obtiene un polvo soluble en agua con el cual se puede teñir el poliacrilonitrilo excelentemente en tonalidades amarillo sólidas.

Ejemplo 143

- 10. 17 partes de 1-amino-2-nitro-4-metilbenceno se diazotan según métodos usuales y se copulan con 25 partes de un compuesto de fórmula



(a),

- 15. en una solución acuosa ácido clorhídrica. Después de la copulación se precipita el colorante formado en la forma usual como clorhidrato mediante cloruro de sodio. Molturado es el colorante un polvo amarillo que, por ejemplo, como hidrocloreto, se disuelve en agua y tinte excelentemente el poliacrilonitrilo en tonalidades amarillas puras sólidas a la luz y al mojado.

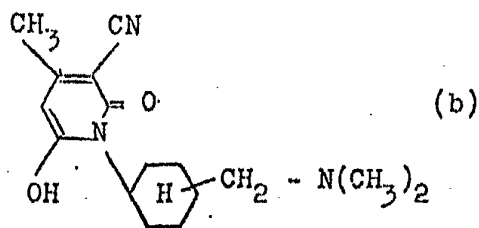
Sustituyendo el componente de copulación arriba indicado, de fórmula (a), por una cantidad equivalente del componen-

**POOR  
QUALITY**



387868

te de copulación de fórmula



se obtiene asimismo un colorante amarillo con propiedades igual de buenas .

5. Ejemplo 144

10. 10,7 partes de 1-amino-4-metil-benceno se diazotan en 200 partes de ácido clorhídrico al 6%, a 0°, con 6,9 partes de nitrito de sodio. A la solución diazoica fría como hielo se agrega, en el transcurso de una hora, una solución compuesta 23 partes de 1-(piridil-(2)-2-ceto-3-ciano-4-metil-hidroxi-1,2-dihidro-piridina, 30 partes de dimetilformemida y 70 partes de alcohol metílico. Después se ajusta el pH del medio de reacción, mediante adición de acetato de sódio, a 4,0 y se agita hasta terminar la copulación. El co

387868



lorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

5. 10 partes del colorante se calientan en 100 partes de sulfato dimetílico durante 1 hora a 100°. La masa se diluye con 300 partes de alcohol etílico y finalmente se precipita el colorante cuaternario mediante adición de éter.

10. Separado por filtración, secado y molturado se obtiene un polvo amarillo, soluble en agua, con el cual se tiñen fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades amarillas muy sólidas. Un colorante similar, asimismo variable, se obtiene si en este ejemplo se sustituyen las 10,7 partes de 1-amino-4-metilbenceno por 13,5 partes de 1-amino-4-acetilbenceno, y por lo demás, se procede como descrito.

15. El componente de copulación empleado se obtiene por condensación del producto de reacción de ciansacetato de etilo con 2-amino-piridina, con acetosacetato de etilo en presencia de una amina secundaria, tal como, por ejemplo, morfolina.

20. Ejemplo 145

25. 19,7 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno, que en forma conocida fueron diazotadas en 200 partes de ácido clorhídrico al 6 % con 6,9 partes de nitrito de sodio, se mezclan a 20° con una solución compuesta de 21,5 par-

**POOR  
QUALITY**

387868



5. tes del 1-(2'-hidroxietil)-2-ceto-2-ciano-4-metil-6-hidroxil-1,2-dihidropiridina y 120 partes de alcohol metílico. El pH de la masa de reacción se ajusta con carbonato sódico a 4,0 y se sigue agitando hasta terminar la reacción de copulación.

10. 20,1 partes del colorante obtenido se disuelven en 180 partes de dimetilformamida, la solución se mezcla, a temperatura ambiente, con 5,6 partes de cloruro. tiónílico, se agita durante 45 minutos a 60°, el colorante clorado se precipita diluyendo con agua, se recoge en un filtro, se lava con agua y se seca.

15. 21 partes de este colorante se mezclan con 200 partes de dimetilformamida y se calienta con 6,8 partes de dimetilamina durante una hora a 70°. Después se acidifica la solución de colorante obtenida mediante adición de ácido clorhídrico y el colorante se precipita como clorhidrato mezclando con cloruro de sodio. Se obtiene un polvo marrón-naranja que tiñe el poliacrilnitrilo en tonalidades sólidas, amarillo tirando a rojo.

20. Si el colorante clorado se mezcla en lugar de con dimetilamina con la cantidad equivalente de piridina o dimetilhidrazina asimétrica se obtienen las correspondientes sales custernarias del colorante. Estas tiñen el poliacrilnitrilo asimismo en tonalidades amarillo tirando a rojo, sólidas.

25.



5. El componente de copulación se puede obtener por condensación de cianacetamida de 2-hidroxietilo con acetoacetato, por ejemplo, en presencia de una amina secundaria, tal como, por ejemplo, dietilamina, morfolina, dietanolamina, piperidina.

Ejemplo 146

10. 22,1 partes de 4-aminobenzamida de 3'-dimetil-amino-n-propilo se disuelven en una mezcla compuesta de 40 partes de ácido clorhídrico al 30 % y 200 partes de agua, y a 0° se diazota con 6,9 partes de nitrito sódico. A la solución diazoica fría como el hielo se gotea una solución compuesta de 18 partes de 1-metil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-piridina y 120 partes de alcohol metílico, el pH de la masa se ajusta con hidróxido de sodio a 4,5 y se agita hasta terminar la reacción de copulación a 10°. El colorante obtenido se aísla en la forma usual y se seca.

15. 15 partes de este colorante se mezclan con 300 partes de cloroformo y con 15 partes de dimetilsulfato se hierve durante varias horas bajo reflujo. Después de enfriar se recoge el metilsulfato del colorante cuaternario sobre un filtro y se seca. Limpiado por recristalización se puede disolver el colorante en agua. Este tinte las fibras de poliacrilonitrilo y cianuro de polivinilideno en tonalidades amarillo tirando a verde, con

20.

25.



buenas solideces a la luz y buenas solideces al mojado.

5. Si 15 partes del colorante no cuaternizado, arriba obtenido, se agitan en 300 partes de cloroformo y 30 partes de dimetilformamida y después se reacciona a temperatura ambiente con cloroamina, se obtiene el cloruro de N', N'-dimetilhidrazina que se disuelve asimismo en agua. Este colorante tiñe el poliacrilnitrilo en tonalidades tirando fuertemente a verde, sólidas a la luz y al mojado.

10. La sal N', N'-dimetilhidrezínicos del colorante arriba obtenido se puede preparar también si 15 partes del colorante de partida, disueltos en 500 partes de agua, a 45° se mezcla con ácido hidroxilamin-O-sulfónico.

Ejemplo 147

15. 9,3 partes de 1-aminobenceno se disuelven a 0° en 200 partes de ácido clorhídrico al 6 % y se diazota con 6,9 partes de nitrito sódico. A la solución diazoica, fría como el hielo, se le agrega en el transcurso de una hora una solución acuosa, neutra, compuesta de 24 partes de 1-piperidil-(4)-2-ceto-3-cian-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina y 200 partes de agua. Después se aumenta el pH del medio de reacción goteando solución al 10 % de carbonato de sodio a 5,5 y se agite a 0° hasta terminar la copulación. Después se acidifica la masa con ácido clorhídrico y el colorante se precipita a 45° como clorohidrato mediante adición de cloruro sódico. Se sepa-
- 20.
- 25.

387868



- 65 -

5. ra por filtración, se lava con salmuera ácido clorhídrico se seca y se moltura y se presenta un polvo amarillo, soluble en agua, con el cual se pueden teñir fibras de poliacrilnitrilo en tonalidades muy sólidas. Para la transformación en un compuesto cuaternario se calientan 10 partes del colorante, disueltos en 200 partes de clorobenceno, con 15 partes de sulfato dimetílico y 1,2 partes de óxido de magnesio durante varias horas a 130°. Enfriado a temperatura ambiente se precipita el colorante cuaternario con acetona, se separa por filtración y se lava con acetona.
- 10.

En solución acuosa, ácido clorhídrico, se puede precipitar el colorante con cloruro de sodio como cloruro. También este colorante es adecuado para teñir fibras de nitrilo poliacrílico en tonalidades amarillo, muy sólidas.

15.

El componente de copulación empleado en este ejemplo se obtiene por condensación del producto de reacción de cianacetato de metilo y 4-aminopiperidina con acetocetato de metilo.

20.

Ejemplo 148

25.

99 partes de cianacetato de metilo se gotean a 102 partes de 3-aminodimetilpropilamina de manera que la temperatura de reacción no sobrepase los 40°. Se hierve después la mezcla bajo reflujo, se deja bajar algo la temperatura, se agregan 116 partes de acetocetato de metilo y

**POOR  
QUALITY**

387868



- 66 -

- 7,1 partes de dietilamina y seguidamente se hierve durante otras 3 horas bajo reflujo. El alcohol metílico formado y el agua formada se separan por destilación de la masa de reacción bajo depresión. Después de bajar la temperatura a 95° se diluye el residuo del matríz con 100 partes de agua. Se obtiene una solución acuosa al 52,5 % de 1-(3'-dimetilamino)-propil-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-piridina. 50 partes de esta solución se gotean ahora a una suspensión diazoica acuosa, fría como el hielo, que, según métodos conocidos, se ha obtenido de 24,8 partes de 1-amino-benceno-4-sulfonamida de fenilo. El colorante se aísla como hidrocioruro. Secado y molturado es un polvo amarillo, soluble en agua, que tiñe las fibras de poliacrilnitrilo y cianuro de polivinilideno en tonalidades muy sólidas amarillo tirando a verde.
- 15 partes del colorante obtenido se calientan en 100 partes de dimetilsulfato durante 1 hora a 100°. La masa de reacción se diluye con 300 partes de alcohol metílico y el colorante cuaternario se precipita mediante adición de éter. Secado se presenta entonces como una sal colorante que se disuelve en agua con color amarillo y tiñe las fibras de poliacrilnitrilo y cianuro de polivinilideno en tonalidades muy sólidas, amarillo tirando a verde.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

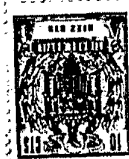
387868



Colorantes similares igual de excelentes se pueden obtener si en el ejemplo de arriba las 102 partes de 3-amino-dimetilpropilamina se sustituyen por la cantidad equivalente de las aminas siguientes:

- 5. 2-dimetilemino-etilamina
- 2-dietilamino-etilamina
- 2-di-isopropilamino-etilamina
- 3-dietilamino-propilamina-(1)
- 3-dibutilamino-propilamina
- 2-dipropilamino-etilamina
- 10. 2-dibutilamino-etilamina
- 4-dimetilamina-butilamina-(1)
- 4-dietilamino-butilamina-(3)
- 2-dimetilamino-terc. butilamina
- 1,3-bis-(dimetilamino)-2-amino-propeno
- 15. 1,3-bis-piperidino-2-amino-propeno
- N-(2-aminoetil)-N'-metil)-piperazina
- N-(2-aminoetil)-piperazina
- N-(2-aminoetilmorfolino)
- N-(3-aminopropil)-morfolino
- 20. 4-dimetilamino-bencilamina
- 4-dietilamino-feniletilamina
- 4-amino-N,N'-dimetilbencilamina
- 1-amino-3-dietilamino-propanol
- N-(2-hidroxi-etil)-etilendiamina
- 25. 3-(2-dimetilaminoetoxi)-propilamina

387868



- 68 -

- 3-(2-dimetilamino-etilamino)-propilamina  
2-dihidroxiethylamino-etilamina  
2-dicloro-etilamino-etilamina  
2'-aminoetil-piridina
5. 1-amino-4-metilpiperazina  
3-dihidroxiethylamino-propilamina  
1-(2'-aminoethylamino)-2-propanol  
2-(2'-aminoetil)-1-metil-pirrolidina
10. Colorantes similares, asimismo valiosos, se pueden obtener si en el ejemplo de arriba las 24,8 partes de 1-aminobenceno-4-sulfonamida de fenilo se sustituye por la cantidad equivalente de:
- 4-aminobenzoato de etilo  
4-aminobenzoamida de fenilo
15. 2-aminobenzoato de metilo  
1-amino-2-nitro-4-metilbenceno  
1-amino-2,5-diclorobenceno  
4-amino-difenilo  
2-amino-difenilo
20. 2-amino-4-cloro-difeniléter  
4-amino-4'-cloro-difeniléter  
1-amino-4-metilbenceno-3-sulfonamida de fenilo  
2-amino-benceno-1-sulfonamida de N-etil-N-fenilo  
1-amino-3-benzoilaminobenceno
25. 1-amino-3-cloro-4-metoxibenceno  
4-amino-2',4'-dinitrodifenilamina

387868



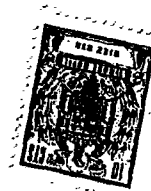
- 69 -

- 1-amino-4-metilbenceno
- 1-amino-2-metil-4-clorobenceno
- 1-amino-2-clorobenceno
- 1-amino-2-cian-5-clorobenceno
- 5. 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno
- 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno
- 1-amino-4-benzoilaminobenceno
- 4-aminobencenosulfonamida de dimetilo
- 1-amino-2-metil-5-nitrobenceno
- 10. 1-amino-4-carboetoxibenceno
- 4-amino-azobenceno
- 4-amino-4'-metilbenzofenona

Ejemplo 149

- 15. 25,6 partes de clorhidrato de 4-amino-4'-cloro-difeniléter se disuelven en 300 partes de agua y después de agregar 18 partes de ácido clorhídrico al 30 % se diazota en la forma usual con 6,9 partes de nitrito sódico. Esta solución diazoica se vierte a continuación en una solución, calentada a 10° compuesta de 24,7
- 20. partes de 1-(3'-N',N'-dimetilaminopropil)-2-ceto-3-cieno-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina y 200 partes de ácidoclorhídrico acuoso al 2 %, y se agita hasta terminar la copulación. El colorante así obtenido se precipita a 60° con cloruro de sodio, se separa por filtración y se seca. El nuevo colorante es un pol
- 25.

387868



- 70 -

vo de color naranja que tiñe las fibras de poliacrilo-  
nitrilo en tonalidades puras amarillo tirando a rojo  
sólidas a la luz y al mojado.

5. 15 partes del colorante obtenido se agitan en 150  
partes de alcohol isopropílico, se mezcla con 15 partes  
de sulfato dimetílico y la mezcla se calienta durante  
una hora. Después de enfriar se puede precipitar el co-  
lorante cuaternizado con éter y dioxano ó acetona. Se-  
perado por filtración y secado se obtiene un colorante  
10. que, en solución acuosa, tiñe las fibras de poliacril-  
nitrilo y cianuro de polivinilideno en tonalidades amari-  
llo tirando a rojo. sólidas a la luz y al mojado.

15. El componente de copulación se obtiene por conden-  
sación de cianacetoamida de 3-dimetilamino-n-propilo con  
acetoacetato de etilo.

Ejemplo 150

20. 12,75 partes de 1-amino-2-clorobenceno se disuel-  
ven en una mezcla compuesta de 250 partes de agua y 40  
partes de ácido clorhídrico al 30 % y se disuelve en la  
forma usual con 6,9 partes de nitrito sódico a 0°. A la  
solución diazoica se gotea ahora en el transcurso de una  
hora, bajo agitación y enfriamiento, una solución com-  
puesta de 1-(4'-etil)-fenil-2-ceto-3-ciano-4-metil-2",6-  
-dihidroxi-1,2-dihidropiridina en 150 partes de ácido  
25. acético glacial y se agita hasta terminar la copulación.



El colorante, precipitado en forma cristalizada, se separa por filtración y se limpia por recristalización.

5. 40,8 partes de este colorante se disuelven en 500 partes de piridina y esta solución se mezcla a 10° con 22 partes de cloruro de ácido 4-metilbencenosulfónico. Después de agitar durante 7 horas a 10° se vuelve a precipitar el colorante esterificado diluyendo con 1500 partes de agua, se separa por filtración y se seca. 11,3 partes del colorante secado se hierven en 100 partes de tolueno, 2 partes de dimetilaminobenceno y 3,6 partes de 10. N,N-dimetilhidrazina bajo reflujo durante 8 horas. El colorante cuaternario precipitado al enfriar se recoge en un filtro y se lava con cloroformo.

15. Este tinte las fibras de poliacrilonitrilo y cianuro de polivinilideno en tonalidades amarillo tirando a verde con excelentes solideces.

20. Colorantes similares, asimismo amarillos, se obtienen si en lugar de la N,N'-dimetilhidrazina, se emplea piridina, tri-metilamina, trietilamina, N-metilpiperidina o N-metil-morfolina.

25. El componente de copulación empleado en este ejemplo se puede obtener por condensación de cianacetamida de 4-(2'-hidroxi)-etil-fenilo con acetacetato de etilo en presencia de una amina secundaria, tal como, por ejemplo, piperidina.

**POOR  
QUALITY**

387868

- 72 -



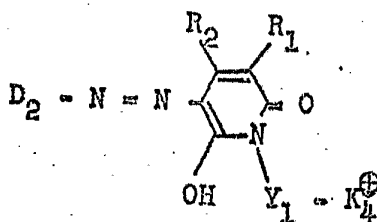
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a solicitudes de patentes presentadas en Suiza con los números y fechas siguientes: 7218/68 de 15 de mayo de 1.968, 11195/68 de 25 de julio de 1.968, 11581/68 de 2 de agosto de 1.968, 12136/68 de 13 de agosto de 1.968, 16898/68 de 13 de noviembre de 1.968, y 17580/68 de 26 de noviembre de 1.968; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS BASICOS; caracterizándose se por lo siguiente:
1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos básicos, de fórmula general:

25.

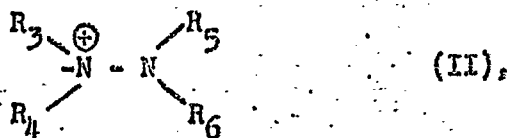
amE

387868

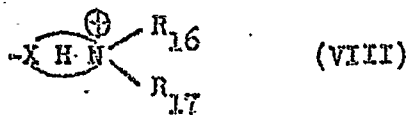


A<sup>⊖</sup> (XXXVII),

5. R<sub>1</sub> significa hidrógeno o el grupo ciano, R<sub>2</sub> significa un resto alquilo, arilo o heterocíclico, en caso dado sustituido, D<sub>2</sub> significa un resto aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico, en caso dado sustituido, pero sin embargo libre de grupos catiónicos, A<sup>⊖</sup> significa un anión, m significa el número 1 ó 2 Y<sub>1</sub> es un miembro puente bivalente, y K<sub>4</sub><sup>⊕</sup> significa un grupo de fórmula (II)



10. en la que R<sub>3</sub> significa un resto alquilo ó cicloalquilo en caso dado sustituido, ó junto con R<sub>4</sub> y el átomo de nitrógeno adyacente, un heterociclo, R<sub>4</sub> significa un resto alquilo ó cicloalquilo, en caso dado sustituido, ó junto con R<sub>3</sub> y el átomo de nitrógeno adyacente, un heterociclo, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> significan, cada vez, un átomo de hidrógeno ó restos de alquilo ó cicloalquilo, iguales ó diferentes entre sí, en caso dado sustituidos, ó
- 15.



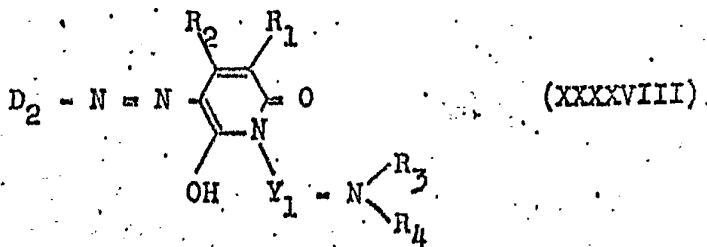
mce

387868

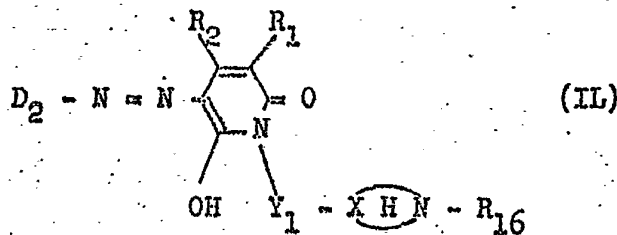


donde R<sub>16</sub> signifique un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, R<sub>17</sub> un grupo amina, en caso dado sustituido, o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, caracterizado porque un compuesto elegido

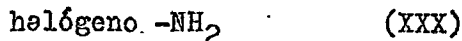
5. entre uno de fórmula



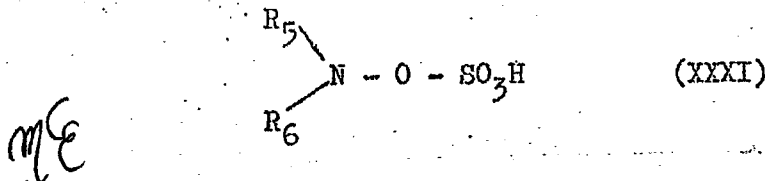
y un compuesto de fórmula



se hace reaccionar con un compuesto elegido entre uno de fórmula



y un compuesto de fórmula



387868 - 2

- 75 -



- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_1$  significa el grupo ciano.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_2$  significa un resto alquilo o fenilo.
- 5.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_1$  significa el grupo ciano y  $R_2$  significa un resto alquilo o fenilo.
- 5.- Procedimiento para la preparación de colorantes azóicos básicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 10.

Este Memoria consta de 75 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 2 FEB. 1971

Madrid,  
SANDOZ, A.G.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Ruiz

mfe