



387928

Case CIN 46/E

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

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>607</u>	<u>609</u>
SUBCLASE <u>C</u>	<u>B</u>

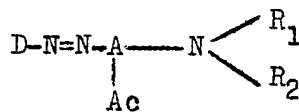
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AZOICOS"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASI-
LEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos
compuestos azoicos desprovistos de grupos hidrosolubili-
zantes ácidos de la fórmula general

5.



en la que

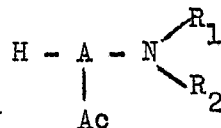
- D es un radical de un componente diazoico,
A es un radical fenílico (eventualmente, subs-
tituido), junto al cual el puente azoico
10. y el grupo amínico terciario se hallan en



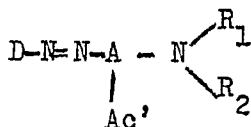
- posición para uno respecto a otro;
5. A_c es un radical (ligado por medio de un grupo amínico) de la fórmula $-CO-(CH_2)_n-$ X-arilo (donde $n = 1, 2$ o 3 , pero de preferencia 1 , y X es un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo amínico);
- R_1 es un grupo alquílico, insustituido o sustituido; y
10. R_2 , cuando X es un átomo de azufre o un grupo amínico, representa un grupo alquílico insustituido o sustituido y, cuando X es un átomo de oxígeno, representa un grupo alquílico sustituido.

Los nuevos compuestos se obtienen:

15. o bien
- a) copulando compuestos de diazonio de componentes diazoicos con aminas de la fórmula



20. donde el átomo de hidrógeno y el grupo amínico terciario se hallan en posición para uno respecto a otro,
- o bien
- b) condensando colorantes monoazoicos de la fórmula
25. la



5.

donde

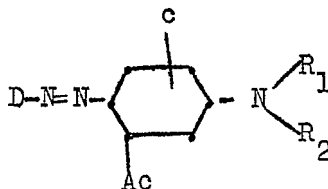
Ac' significa un grupo cloroacetilamínico, con arilaminas primarias o secundarias, fenoles o tiofenoles; y eventualmente

10.

c) cuaternizando los colorantes obtenidos cuando contengan átomos de nitrógeno cuaternizables:

A título de ejemplos cabe señalar los compuestos, desprovistos de grupos hidrosolubilizantes, de la fórmula

15.



20.

en la que

c es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, alquilmercapto, arilmercapto, bencilo, benciloxilo o ciclohexilo, mientras que

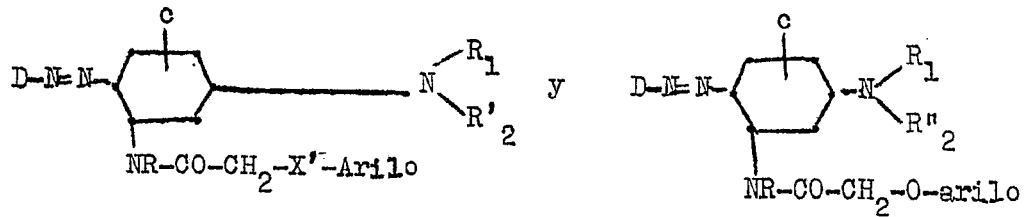
25.

D, Ac, R₁ y R₂ tienen el mismo significado que antes.



Interesantes son los compuestos de las fórmulas

5.



10.

donde

R'_2

es un radical alquílico, eventualmente sustituido;

R''_2

es un radical alquílico sustituido;

X'

es un átomo de azufre o un grupo imínico;

15.

y

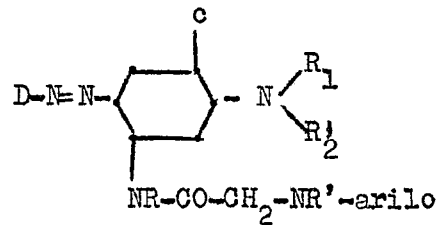
R

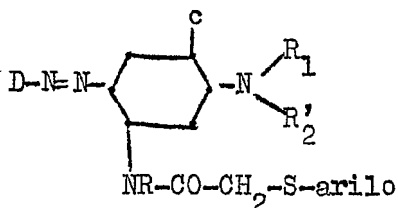
es un átomo de hidrógeno o un radical alquílico (de preferencia, metílico).

20.

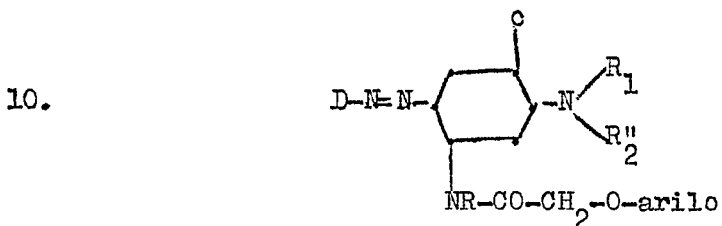
Especialmente interesantes son los compuestos de las fórmulas

25.





y



donde

15. R' es un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo (como, por ejemplo, un radical metílico) o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

20. El grupo R₁ es un grupo alquílico inferior, o sea de 1 a 4 átomos de carbono (como un grupo metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, butílico o isobutílico), o un grupo alquílico sustituido.

25. R₂ es un grupo alquílico sustituido. Grupos alquílicos sustituidos son, por ejemplo, los grupos bencílicos o beta-feniletílicos, los grupos alquílicos

387928



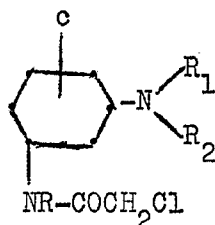
- halogenados (como los grupos de beta-cloroetilo, beta,beta, beta-trifluoroetilo y beta,gamma-dicloropropilo), lo mismo que los grupos de beta-cianoetilo, beta-cianoetoxietilo, alcoxialquilo (como beta-etoxietilo o delta-butóxibutilo),
5. beta- o gamma-carbo-(metoxi-,etoxi-, feniloxi- o deciloxi)-propilo, acilaminoalquilo (como beta-(acetil- o formil)-aminoetilo), benzoilaminoetilo, dodecilcarbonilaminoetilo, ácido graso-acil-oxialquilo (como beta-formiloxietilo), beta-acetiloxietilo, beta,gamma-diacetoxipropilo, gamma-butiriloxipropilo, benzoiloxibutilo, decilcarboniloxietilo, dodecilcarboniloxietilo y sus derivados clorados o bromados de C₁ a C₅ (como cloroacetiloxietilo y alfa,beta-dibromopropioniloxietilo), beta,arilsulfonilalquilo (como beta-fenilsulfoniletilo, beta-(p-toluensulfonil)-etilo o beta-(p-clorobencensulfonil)-etilo), beta-(p-toluensulfonil)-etilo,
 15. alquil- o aril-carbamiloalquilo, como beta-metilcarbamiloxietilo, butilcarbamiloxietilo, dodecilcarbamiloxietilo y beta-fenilcarbamiloxietilo), alquiloxicarbonilalquilo, como beta-(metoxi- etoxi- o isopropiloxi)-carboniloxietilo, gamma-acetamidopropilo, beta-(p-nitrofenoxi)-etilo, beta-(p-hidroxi-fenoxi)-etilo, beta-(beta'-acetiletotoxicarbonil)-etilo, beta-[(beta'-ciano, hidroxil, metoxil o acetoxil)-etoxicarbonil]-etilo, betacarboxietilo, beta-acetiletilo, beta-dietil-aminoetilo, beta-cianoacetoxietilo
 20. y beta-benzoil- y beta-(p-alcoxi o fenoxi-benzoil)-oxietilo.
 - 25.

387928



Los grupos R_1 y R_2 no contienen por lo general más de 18 átomos de carbono.

5. Los componentes de copulación se obtienen condensando, por ejemplo, las aminas de la fórmula



10.

con fenoles, tiofenoles y aminas aromáticas primarias o secundarias, monoalquiladas.

15. En calidad de fenoles entran en consideración, por ejemplo, los siguientes:

fenol,

orto-, meta- y para-cresol,

4-cloro-3,5-dimetil-fenol,

20. orto-, meta- y para-clorofenol,

para-bromofenol,

éster etílico de ácido meta- u orto-hidroxibenzoico,

orto-, meta- y para-nitrofenol,

2,4-dinitrofenol,

orto-, meta- y para-etoxifenol,

orto-, meta- y para-metoxibenceno,

25.

2-bromo-4-terciobutil-fenol,

387928



- orto-, meta- y para-hidroxiacetofenona,
orto-, meta- y para-hidroxiacetanilida,
orto-ciclohexilfenol,
salicilato de bencilo,
5. salicilato de n-butilo,
meta-dimetilamino-fenol,
meta- y para-fenoxifenol,
meta- y para-fenilfenol y
1- o 2-nafteno.
10. Arilaminas apropiadas son:
la anilina,
orto-, meta- y para-cloroanilina,
orto-, meta- y para-toluidina,
orto-, meta- y para-fenetidina,
15. 1-aminonaftalina,
2-aminonaftalina,
éster metílico de ácido para-aminobenzoico,
1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
20. 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
25. 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,



- 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxi-etilsulfonil)-benceno,
5. 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloro-etilsulfonil)-benceno,
1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
1-amino-2-metilsulfinil-4-nitrobenceno,
1-amino-2,4-dinitrobenceno,
1-amino-2,4-dicianobenceno,
10. 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
éster ciclohexílico de ácido 4-amino-benzoico,
15. 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
y en particular
1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
además de
las amidas (como la N-metilamida, la N,N-dimetilamida
o la N,N-dietilamida) de ácido 1-amino-
20. nobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-amino-
naftalin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-amino-
25. bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,

387928



- la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
- la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
5. la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
- la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,
- y los derivados N-substituidos
- sulfamato de 2-, 3- o 4-aminofenilo,
10. sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,
- sulfamato de 2-amino-5-metoxi-metilo,
- sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
- sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
- sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
15. sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
- sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
- sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
- sulfamato de N,n-propil-3-aminofenilo,
- sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
20. N-sulfamato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,
- sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
- sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
- sulfonato de N-(N-metilanilin)-O-(3-aminofenilo),
- sulfamato de N,N-dietyl-3-amino-6-metilfenilo y
25. sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo).

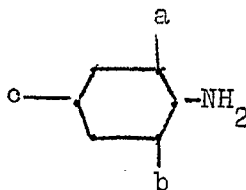


387928

En calidad de tiofenoles cabe señalar:

- el fenilmercaptano,
- el 2-, 3- o 4-clorofenilmercaptano,
- el 2,4- o 2,5-diclorofenilmercaptano,
- 5. el 2-, 3- o 4-metilfenilmercaptano,
- el 2,4- o 2,5-dimetilfenilmercaptano,
- el 2-, 3- o 4-metoxifenilmercaptano,
- el 2,4- o 2,5-dimetoxifenilmercaptano,
- el 2- o 4-nitrofenilmercaptano y
- 10. el 2- o 4-carbometoxifenilmercaptano.

- De las aminas diazoables de toda clase, desprovistas de grupos hidrosolubilizantes, que entran en consideración a título de componentes diazoicos cabe señalar especialmente las aminas que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 o 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como heteroátomos, y los aminobencenos substituídos negativamente, como,
20. por ejemplo, los de la fórmula



25.

387928



en la que

- a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o alquilsulfona;
5. b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, ciano o trifluorometilo y
- c significa un grupo nitro, ciano, carboalcoxílico o alquilsulfónico.

10. Anilinas substituídas negativamente son las que contienen substituyentes negativos, o sea substituyentes que refuerzan las propiedades ácidas del fenol.

En calidad de heterociclos se prefieren las aminas diazoables de la serie benzotiazólica, tiazólica, tiadiazólica y bencimidazólica.

15.

Como ejemplos de tales aminas cabe señalar:

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

387928



- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-feniltiazol,
- 5. el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- el 5-(metil-, etil-, fenil- o bencil)-1,2,4-triazol,
- el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
- el 2-aminobenzotiazol,
- 10. el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- 15. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-(4- o 6)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 20. el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno,
- el 2-amino-3,5-bis-(metilsulfonil)-tiofeno,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- 25. el 2-amino-4-ciano-pirazol,



387928

- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- el 1-amino-4-clorobenceno,
- 5. el 1-amino-4-bromobenceno,
- el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- 10. el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-4-carboalcoxi benceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- 15. el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- 20. el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
- 25. el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,



387928

- el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxi-etilsulfonil)-ben-
ceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloro-etilsulfonil)-ben-
ceno,
5. el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
10. el 1-amino-2,6-dicloro-cianobenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
el éster ciclohexílico de ácido 4-aminobenzoico,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
15. y en particular
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
las amidas (como la N-metilamida, la N,N-dimetilamida
o la N,N-dietilamida) de ácido 1-aminoben-
ceno-2-, -3- o -4-sulfónico,
20. la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-amino-
naftalin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-amino-
benceno-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N-isopropil-1-aminobenceno-2-, -3- o
25. -4-sulfónico,



387928

- la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-metoxipropil-1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxi-etil)-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
5. la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,
y los derivados N-sustituídos
sulfamato de 2-, 3- o 4-aminofenilo,
sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
10. sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
15. sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
sulfamato de N,n-propil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,
sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
20. sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(N-metil-anilin)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dietil-3-amino-5-metilfenilo,
sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dimetil-4-aminofenilo,
25. sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),



387928

sulfonato de O,beta-cloroetil-O-(2-aminofenilo),
sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo) y
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo),
4-aminoazobencenos utilizables en calidad

5. de componentes diazoicos son, por ejemplo:
- el 4-aminoazobenceno,
 - el 4-amino-2-nitroazobenceno,
 - el 3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
 - el 2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
10. el 2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
el 4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno,
el 4'-cloro-4-aminoazobenceno,

15. el 2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
el 3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno, y
la amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico.

- En lugar de los componentes diazoicos que
20. se han mencionado antes, exentos de grupos ionógenos hidrozolubilizantes, pueden emplearse también los que contienen grupos fibrorreactivos, como, por ejemplo:

- radicales s-triacínicos que lleven en el anillo triacínico uno o dos átomos de cloro o
25. de bromo,

387928



- radicales pirimidílicos que lleven en el anillo pirimidínico uno o dos átomos de cloro o uno o dos grupos de arilsulfonilo o alcan-sulfonilo,
- 5. - grupos mono- bis-(gamma-halogen-beta-hidroxi-propil)-amínicos,
 - radicales beta-halogenetilsulfamílicos,
 - grupos beta-halogenetoxílicos,
 - grupos beta-halogenetilmercápticos,
- 10. - grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,
 - grupos 2-clorobenzotiazolil-6-amínicos,
 - radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-propilsulfamílicos,
 - grupos cloroacetilamínicos,
- 15. - grupos alfa, beta-dibromopropionílicos,
 - grupos vinilsulfonílicos y
 - grupos 2,3-epoxipropílicos,

Componentes diazoicos fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo:

- 20. la N, beta-clorooctil-3-cloro-4-amino-bencensulfamida (clorhidrato),
 - la N, beta-cloroetil-4-aminobencen-sulfamida (clorhidrato),
 - la 3-bromo-4-amino-omega-cloroacetofenona,
- 25. la N, gamma-cloro-beta-hidroxi-propil-4-aminobencen-sulfamida,



387928

la N, beta-cloroetil-1-amino-4-naftilsulfonamida,
la N, beta-cloroetil-1-amino-3,5-dicloro-bencensulfami-
da y
la 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propoxi)-anilina.

5. Los compuestos preparados con tales componentes diazoicos, en lugar de contener solamente el grupo acilamínico fibrorreactivo Ac presente según este invento, contienen otro grupo fibrorreactivo más, cuya capacidad de reacción puede ser mayor o menor que la del grupo Ac.
10. La diozoación de dichos componentes diazoicos puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido mineral y nitrito sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.
15. La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya de sí conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de la copulación, como, por ejemplo, la dimetilformamida, la piridina o, respectivamente, sus sales.

Los colorantes que contienen un grupo cuaternizado de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado pueden obtenerse cuaternizando, por tratamiento con

25. agentes alquilantes, los colorantes respectivos que con-

387928



tienen un grupo no cuaternizado de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado.

En calidad de agentes alquilantes o cuaternizantes de tal índole pueden emplearse, por ejemplo:

5. - ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos; por ejemplo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo;
- haluros de alquilo; por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de metilo;
10. - haluros de aralquilo; por ejemplo, cloruro de bencilo;
- ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular bajo; como, por ejemplo, éster metílico de ácido metan-, etan- o utan-sulfónico; y
15. - ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden presentar substituyentes adicionales; por ejemplo, éster metílico, etílico, propílico o butílico de ácido bencensulfónico, de ácido 2- o 4-metilbencensulfónico, de ácido 4-clorobencensulfónico o de ácido 3- o 4-nitrobencensulfónico.
- 20.

La alquilación se efectúa de conveniencia por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente; por ejemplo, en hidrocarburos, como el benceno, el tolueno o el xileno;



387928

en hidrocarburos halogenados, como el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el o-diclorobenceno; o en hidrocarburos nitrados, como el nitrometano, el nitrobenceno o la nitronaftalina. También pueden hallar
5. empleo como disolventes en la alquilación los anhídridos de ácido, las amidas de ácido o los nitrilos, como el anhídrido acético, la dimetilformamida o el acetonitrilo y también el sulfóxido de dimetilo. En lugar de un disolvente puede emplearse también un gran exceso de agente de al-
10. quilación.

En caso de ser necesaria, la purificación de las sales de colorante se efectúa convenientemente por disolución en agua, y en tal caso puede filtrarse para separar en forma de residuo insoluble el colorante de partida que
15. no haya reaccionado. De la solución acuosa puede volverse a precipitar el colorante por adición de sales solubles en agua (por ejemplo, cloruro sódico).

Los nuevos compuestos insolubles en agua, las mezclas de ellos entre sí y las mezclas de ellos con otros
20. colorantes azoicos tienen excelente aptitud para teñir y estampar las fibras semisintéticas y totalmente sintéticas, como, por ejemplo, fibras de acrílo o de acrilonitrilo, fibras de poliacrilonitrilo y polímeros mixtos a base de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres
25. acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o

387928



- cloruro de vinilideno, polímeros mixtos a base de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, poliolefinas modificadas básicamente, como polipropileno, triacetato y 2 $\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa y, en particular, fibras a base de poliamidas, como nilón-6, nilón-6,6 o nilón 12, y de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilciclohexano, lo mismo que polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.
- 5.
10. Para teñir en baños acuosos, los compuestos se emplean convenientemente en forma finamente dividida y se tiñe con adición de agentes dispersantes (como lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos) o de una combinación de diversos ^{agentes} humectantes y dispersantes.
15. Por lo general resulta conveniente convertir los colorantes que han de emplearse, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, de tal forma que, al diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina. Estos
20. preparados tintóreos pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molturación del colorante, en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda.
25. Los nuevos compuestos se prestan especialmente para teñir fibras totalmente sintéticas, como las fibras

387928



de poliéster o de nilón, a base de disolventes orgánicos (por ejemplo, a base de una mezcla de percloroetileno y 10% de dimetilformamida o dimetilacetamida).

5. Para la fijación, después de teñir puede tratarse con agentes alcalinos, como sosa, solución de silicato sódico o solución de jabón.

10. Las tinturas y los estampados que con estos compuestos se obtienen sobre las fibras de poliamida y sobre la lana presentan excelentes propiedades de solidez a la humedad, y en particular buena solidez a la luz, al lavado, al sudor, al batanado y al agua.

15. Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de tereftalato de polietileno resulta conveniente agregar al baño tintóreo un agente imbibidor o bien realizar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100°C. En calidad de agentes imbibidores son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos, los fenoles, los compuestos halogenados aromáticos o el difenilo.

20. Para la termofijación del colorante, el tejido de poliéster fulardeado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, entre 180 y 210°C).

25. Las tinturas que se obtienen por el procedimiento aquí expuesto pueden someterse a un tratamiento ulterior,

387928



por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes aquí expuestos pueden, según este procedimiento,

5. aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de imprimir que, además de los agentes auxiliares usuales en la estampación (como humectantes y espesantes y eventualmente álcali), contiene el colorante finamente disperso.

10. Por el procedimiento de este invento se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de buenas propiedades de solidez.

Los nuevos compuestos insolubles en agua pueden utilizarse también para la tinción de poliamidas,

15. poliésteres y poliolefinas en la hilatura. El polímero que se ha de teñir, de conveniencia en forma de polvo, de granos o de recortes, como solución lista para hilar o en estado fundido, se mezcla con el colorante, el cual se aporta en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de
20. distribuir homogéneamente el compuesto en la solución o en la fusión del polímero, se elabora la mezcla de manera conocida por colada, prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.

25. La tinción de fibras acrílicas con los colorantes

387928

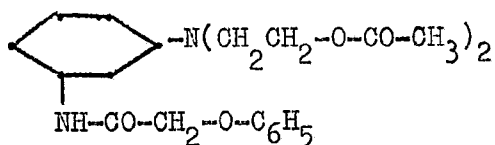


- cuaternizados solubles en agua se efectúa por lo general en medio acuoso neutro o ácido, a la temperatura de ebullición y con presión atmosférica, o en recipiente cerrado, con temperatura alta y presión alta. En lugar de baños acuosos, pueden
5. emplearse también para la aplicación de los colorantes disolventes orgánicos; por ejemplo, un baño a base de tri- o tetra-cloro etileno que contenga de 2 a 10 % en volumen de dimetilformamida, dimetilacetamida o triamida de ácido hexametilfosfórico.

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

EJEMPLO 1

- A una mezcla de 28,0 partes de m-amino--
N,N-di--(beta--acetoxietil)--anilina, 11 partes de
triethylamina y 80 partes de tolueno se añaden despacio
5. y agitando 17,0 partes de cloruro de fenoxiacetilo que
se han disuelto en 20 partes de tolueno. Luego se
calienta la mezcla ligeramente en reflujo por una hora.
Después del enfriamiento, se separa por filtración el
clorhidrato de triethylamina precipitada. Evaporando,
10. se obtiene el componente de copulación de la fórmula



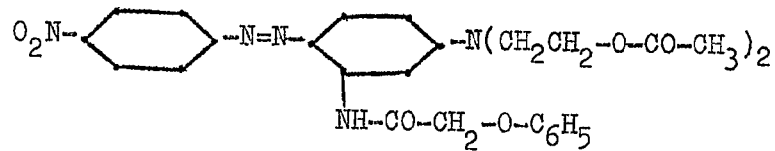
15. en forma de residuo cristalino e incoloro (punto de
fusión: 91 a 93°).

- Se disuelven en 30 partes de agua y
30 partes de ácido clorhídrico concentrado 13,8 partes
de l-amino--4--nitrobenceno y, después de añadir 80 par-
tes de hielo, se agregan 6,9 partes de nitrito sódico.
20. Se agita la mezcla hasta que se ha formado una solución
de diazonio límpida e incolora y se añade entonces a la
solución de diazonio, a temperatura de 0 a 5°, a una

387928



solución en ácido acético de 41,4 partes del compo-
nente de copulación que se ha mencionado antes. Terminada
la copulación, se precipita el colorante con agua, se le
separa por filtración, ^y se le lava. Se obtiene el colorante
5. de la fórmula



10. el cual tiñe las fibras de poliéster con tonos de rojo
escarlata de muy buenas propiedades de solidez.

De manera análoga se obtienen los colo-
rantes que se reseñan en la tabla 1 que sigue, de
la fórmula general expuesta en la definición del inven-
to, los cuales, mientras no se indique otra cosa, tiñen
15. el tejido de poliéster con los matices anotados en la
última columna.

387928



Tabla 1

Nº	D	c	R ₁	R ₂	X	Radical arílico	n	Maticz
1	2-ciano-4-nitroanilina	-H	-CH ₂ CH ₂ -CN	-C ₂ H ₅	0	-C ₆ H ₅	1	rojo
2	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"	-C ₆ H ₄ -Cl (-p)	1	rojo azul
3	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	-C ₆ H ₅	1	"
4	"	"	-CH ₂ CH ₂ -CN	-CH ₂ CH ₂ CN	"	-C ₆ H ₄ -COCH ₃ (-p)	1	rojo
5	"	"	-CH ₃	-CH ₃	"	-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (-m)	1	rojo azul
6	"	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	1	"
7	"	"	-CH ₂ CH ₂ COC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ COC ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -COOC ₂ H ₅ (-p)	1	rojo
8	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCOMHC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₅	1	rojo azul
9	"	"	-CH ₂ CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CN	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₅	1	"
10	4-aminosulfonil-anilina	"	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₅	1	escarlata
11	2-amino-6-nitro-benzotiazol	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉	"	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (-p)	1	violeta
12	3-fenil-5-amino-1,2,4-tiadiazol	-H	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -NHCOCH ₃ (-p)	1	rojo

387928



Nº	D	c	R ₁	R ₂	X	Radical arílico	n	Matiz
13	2,6-dicloro-4-nitrobenceno	-H	-CH ₂ CH ₂ OCO-	-C ₂ H ₅	0	-C ₆ H ₅	1	rojo
14	2-ciano-4-nitro-6-cloroanilina	"	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CN	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₅ (-p)	1	violeta
15	4-nitroanilina	"	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -Br (-p)	1	escarlata
16	"	"	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -Cl (-p)	1	"
17	"	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"	-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₁₁	1	rubí
18	3-amino-6-metilbenzotiazol	-H	"	"	"	-C ₆ H ₄ COOC ₄ H ₉ (-o)	1	azul
19	2-ciano-4-nitroanilina	"	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	"	"	-C ₅ H ₆	1	violeta
20	2-cloro-4-nitroanilina	"	-H	-C ₂ H ₅	0	-C ₆ H ₅	1	rojo
21	2-benzoil-4-nitroanilina	"	-H	-H	0	-C ₆ H ₅	1	"
22	N-beta-cloroetil-4-amino benzensulfonamida	"	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH	0	-C ₆ H ₅	1	escarlata
23	p-N,N-dimetilamino-sulfonil anilina	"	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	0	-C ₆ H ₅	1	"

387928

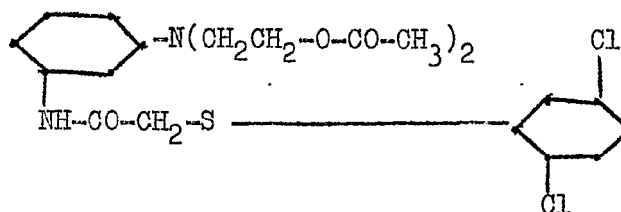
Nº	D	c	R ₁	R ₂	X	Radical arílico	n	Matiz
24	2-bromo-4-nitro-6-ciano-anilina	H	-C ₂ H ₄ -O-COCH ₂ Cl	-C ₂ H ₄ OCOCH ₂ Cl	0	-C ₆ H ₅	1	violeta
25	2-S-trifluorometil-4-nitro-anilina	-OCH ₃	-C ₂ H ₄ -NHCOCH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₃	0	"	1	"
26	2-amino-4-nitro-tiazol	-H	-s-(2,4-dicloro-triacinil-amino)	-C ₂ H ₅	0	"	1	"

387928



EJEMPLO 2

Si en lugar del cloruro de fenoxiacetilo se emplean 25,5 partes de cloruro de 2,5-diclorofenilmercaptoacetilo y se procede en lo demás tal como en el ejemplo 1, se obtiene el componente de copulación de la fórmula



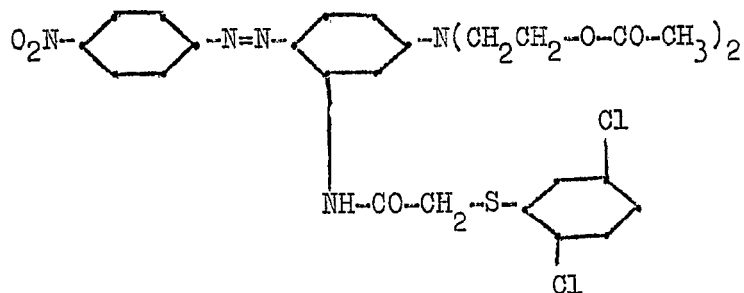
10. en forma de plaquitas incoloras (de punto de fusión 109°).
Se disuelven despacio en 68 partes de ácido sulfúrico concentrado 3,5 partes de nitrito sódico y a continuación se añaden a la mezcla, a temperatura de 15 a 20° y con buena agitación, 8,15 partes de 1-amino-2-ciano-4-nitrobenzoceno. Al cabo de 2 horas se vierte la solución en 300 partes de agua helada y la solución diazoica límpida que se obtiene se agrega, a temperatura de 0 a 5°, a una solución en ácido acético glacial de 25,0 partes del componente de copulación que se ha indicado antes. Terminada la copulación, se precipita el colorante por adición de agua, se le separa por filtración, se
- 15.
- 20.

387928



le lava y se le seca. Se obtiene el colorante de la fórmula

5.



que tiñe las fibras de poliéster con matices rojos de buenas propiedades de solidez.

De manera análoga se obtienen los colorantes indicados en la tabla 2 que sigue, de la fórmula general expuesta en la definición del invento, los cuales, mientras no se advierta otra cosa, tiñen el tejido de poliéster con el matiz reseñado en la última columna.

10.

387928



Tabla 2

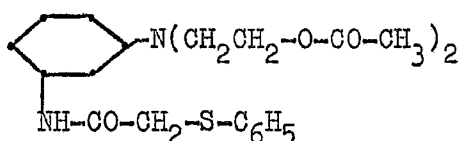
Nº	D	c	R ₁	R ₂	X	Radical arflico	n	Matiz
1	2-cloro-4-ni tro- anilina	H	-CH ₂ CH ₂ -CN	-CH ₂ CH ₂ CN	S	-C ₆ H ₅	1	rojo
2	"	H	-CH ₂ C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	"	"	1	"
3	"	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃	-H	"	-C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	1	"
4	1-metil-2- -aminotriazol	-H	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	-C ₆ H ₄ -Cl(-o)		"
5	2-amino-6-dime- tilamino-sulfo- nilbenzotiazol	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₃	"	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (-2,5)		violeta
6	2-amino-6-etoxi- -benzotiazol	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"	-C ₆ H ₄ -COOCH ₃ (-p)		rojo
7	2-cloro-4-ni tro- -6-ciano-anilina	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₅		violeta

387928



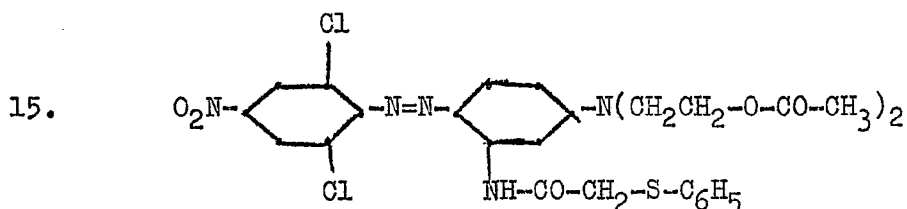
EJEMPLO 3

De la manera que se ha descrito en el ejemplo 1, se acilan 28 partes de m-amino-N,N-di-beta-acetoxietil)-anilina con 18,6 partes de cloruro de fenilmercaptoacetilo, Se obtiene el componente de copulación de la fórmula



10. en forma de aceite viscoso de color pardo amarillento.

Por copulación con el compuesto diazónico de la 2,6-dicloro-4-nitroanilina, se obtiene el colorante de la fórmula



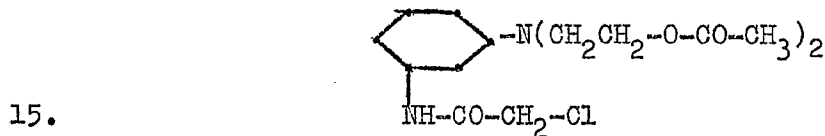
el cual tiñe las fibras de poliéster, de acetato, de triacetato y de poliamida con matices rojos de buenas propiedades de solidez.

387928

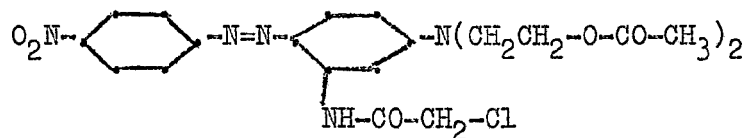


EJEMPLO 5

5. A temperatura de 12 a 14°, se añaden despacio 11,3 partes de cloruro de cloroacetilo, que están disueltos en 25 partes de dioxano, a una mezcla de 28,0 partes de m-amino-N,N-di-(beta-acetoxietil)-anilina y 3000 partes de dioxano. Se agita la mezcla a dicha temperatura por una hora, se separa por filtración el clorhidrato de trietilamina precipitado y se concentra el filtrado bajo presión reducida. Se obtiene, en forma de aceite de color débilmente amarillo, el componente de copulación de la fórmula
- 10.



20. Se diazoan con ácido clorhídrico y nitrito sódico 13,8 partes de 1-amino-4-nitrobenceno y se copula la sal diazónica con 35,6 partes del componente de copulación mencionado antes en solución de ácido acético, a temperatura de 0 a 5°. Después de diluir con agua fría se precipita el colorante de fórmula

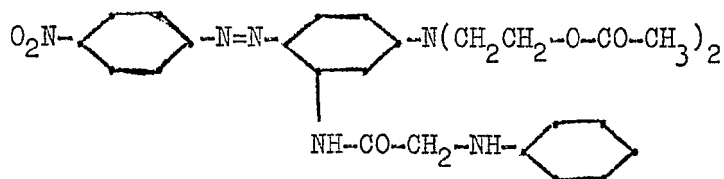




en forma de sedimento de color anaranjado claro. Después de filtrado, lavado y secado, el colorante tiene un punto de fusión de 138 a 140°.

5. Se calienta por una hora en baño de agua hirviente una mezcla de 1 parte del colorante azoico y 3 partes de anilina. Después del enfriamiento, se trata la mezcla con 10 partes de éter, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. Se obtiene el colorante de la fórmula

10.



15.

que tiñe las fibras de poliéster con tonos de rojo escarlata, de excelentes propiedades de solidez.

20.

De manera análoga se obtienen los colorantes reseñados en la tabla número 3 que sigue, de la fórmula general expuesta en la definición del invento, los cuales, mientras no se advierta otra cosa, tiñen el tejido de poliéster con el matiz indicado en la última columna.

**POOR
QUALITY**

387928



Tabla 3

Nº	D	c	R ₁	R ₂	X	Radical ar. lico	n	Matiz
1	2-amino-6-etoxi-benzotiazol	H	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	-NH-	-C ₆ H ₅	1	rojo
2	"	H	-CH ₃	-CH ₃	"	-C ₁₀ H ₇ (-1)	1	rojo
3	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	H	-C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	1	violeta
4	2,6-dicloro-4-nitroanilina	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -Cl(-p)	1	"
5	3-fenil-5-amino-1,2,4-tiadiazol	-CH ₃	-C ₂ H ₄ -NHCOCH ₃	-H	"	o-cloro-p-nitrofenilo	"	"
6	éster metílico de ácido 4-nitroantranílico	-H	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ CN	-CH ₃	"	p-metilsulfonilfenilo	"	rojo
7	2-amino-5-nitrotiazol	"	-C ₂ H ₄ -OCOC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -Br(-p)	1	azul rojo
8	3-amino-5-(4'-piridil)-tiadiazol	"	-C ₂ H ₄ -O-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₄ -O-COC ₃ H ₇	"	-C ₆ H ₄ -F(-p)	1	rojo
9	2-amino-benzoxazol	"	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	-C ₆ H ₅	1	escarlata
10	1-metil-3-amino-benzopirazol	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -OH	"	-C ₆ H ₄ -COCH ₃ (-p)	1	rojo

" 38 "

Nº	D	c	R ₁	R ₂	X	Radical arilico	n	Matiz
11	2-amino-5,7-di- bromo-benzoiso- tiazol	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -O-COOC ₂ H ₅	-NH-	-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅ (-m)	1	azul
12	2-bromo-4-nitro- -6-cianoanilina	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -O-COHC ₆ H ₅	"	-C ₆ H ₅	1	violeta
13	2-nitro-4-fenil- sulfonilaniлина	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -OCONH-C ₄ H ₉	"	-C ₆ H ₄ -OH ₃ (-o)	1	rojo- azul
14	N-beta-cloroetil- -4-amino-bencen- sulfonamida	"	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-N(-CH ₃)-	-C ₆ H ₅	1	escarlata

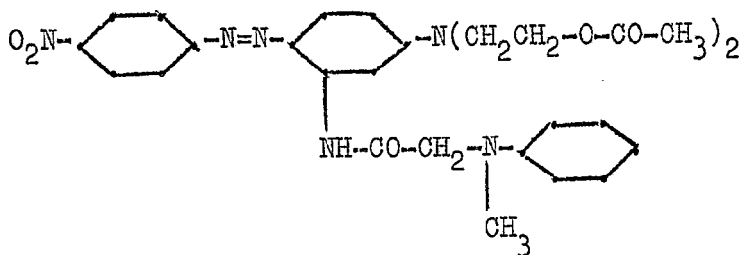


387928

EJEMPLO 6

Se calienta en baño de agua hirviente durante una hora una mezcla de 1 parte del colorante azoico con grupo cloroacetilamínico que se ha descrito en el ejemplo

- 5. 5, y 3 partes de N-metilanilina. Se enfría la mezcla y se la vierte en ácido clorhídrico diluido, enfriado con hielo. Se precipita el colorante de la fórmula



10.

que se separa por filtración, se lava y se seca. Con él se obtiene sobre fibras de poliéster una tintura rojo escarlata de excelentes propiedades de solidez.

15. EJEMPLO 7

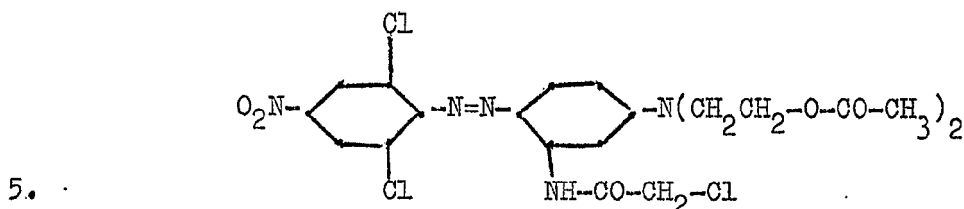
Se diazoan con ácido nitrosil-sulfúrico 10,35 partes de 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno y se copula la solución diazoica con el componente de copulación (17,8 partes) obtenido según el Ejemplo 3; la

20. copulación se efectúa en ácido acético, a temperatura

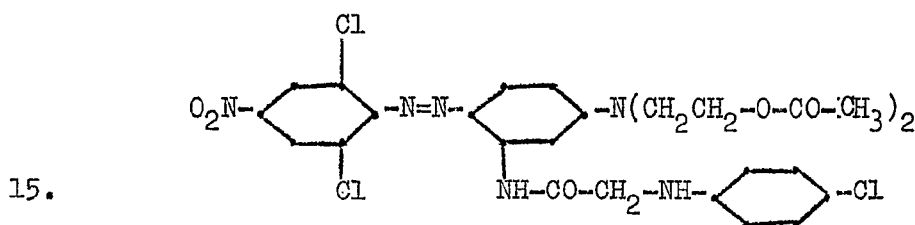
387928



de 5 a 10°. Por precipitación con agua, se obtiene el colorante de la fórmula



1 parte del colorante obtenida antes se calienta durante una hora en agua hirviente con 3 partes de 4-cloroanilina. Después del enfriamiento, se vierte la mezcla reaccional en ácido clorhídrico diluido, a temperatura de hielo, con lo cual se precipita el colorante de la fórmula



Este colorante tiñe las fibras de poliéster con matices pardorrojizos de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 8

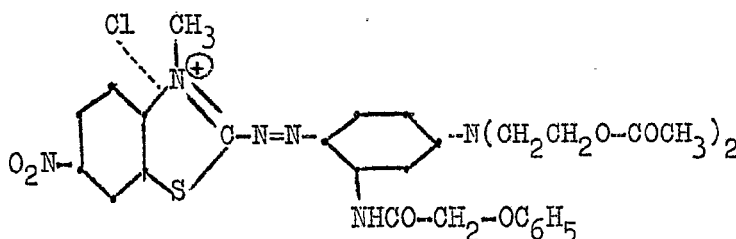
20. Se disuelve en dimetilformamida el colorante obtenido según el ejemplo 4, se le alquila a 80° con.

387928



sulfato de dimetilo en exceso y a continuación se le precipita con acetato de etilo. Para la purificación, se disuelve el colorante en agua caliente y se le vuelve a precipitar con solución de cloruro sódico. Se obtiene un producto de la fórmula

5.



10.

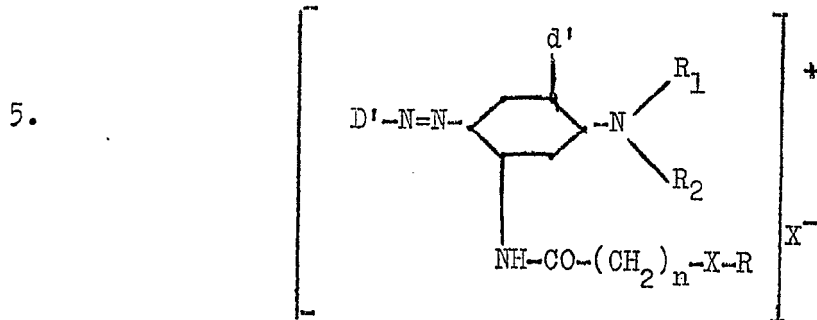
que tiñe las fibras de poliacrilo con matices azules, de buenas propiedades de solidez.

Prescripción tintórea

15. 2 partes del colorante obtenido antes se disuelven en 3000 partes de agua con adición de 1 parte de acetato sódico cristalizado, 5 partes de sal de Glauber calcinada y ácido acético hasta alcanzar un pH de 4,5 a 5. En este baño tintóreo se introducen a 80° 100 partes de hilo de filamento de poliacrilonitrilo,
20. se aumenta la temperatura hasta un máximo de 120° en el curso de 45 minutos y se tiñe durante 30 minutos a 120°. Luego se enfría despacio y se enjuaga. Se obtiene una tintura azul intensa.



De manera análoga se obtienen los colorantes cuaternizados de la fórmula general



10. que se reseñan en la tabla número 4 que sigue, los cuales tiñen las fibras acrílicas con el matiz indicado en la última columna. Dado que los colorantes se precipitan con cloruro sódico, el anión X^- es siempre un ión de cloro.

387928



Tabla 4

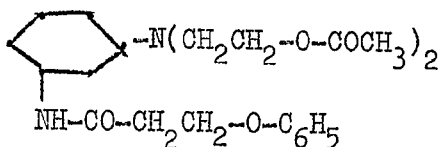
Nº	D	C	R ₁	R ₂	X	Radical arílico	n	Matic
1	2-amino-6-etoxi -benzotiazol	-H	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	-NH-	-C ₆ H ₅	1	azul
2	2-amino-benzoxa- zol	"	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	-C ₆ H ₅	1	rojo azul
3	2-amino-6-ni tro- benzotiazol	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	-O-	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (-p)	1	violeta
4	3-amino-6-metil- -benzotiazol	-H	-CH ₃	-CH ₃	-O-	-C ₆ H ₄ -CO-OC ₄ H ₉ (-o)	1	azul
5	3-fenil-5-amino- -1,2,4-tiadiazol	"	-CH ₂ CH ₂ CO-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-O-	-C ₆ H ₄ -NH-COCH ₃ (-p)	1	rojo azul
6	2-amino-6-etoxi- benzotiazol	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-S-	-C ₆ H ₄ -CO-OCH ₃ (-p)	1	azul
7	1-metil-3-amino- benzotiazol	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OH	-NH-	-C ₆ H ₄ -COCH ₃ (-p)	1	rojo azul
8	2-amino-5,7-di- bromo-benzotiazol	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -O-CO-OC ₂ H ₅	"	-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅ (-m)	1	azul
9	2-amino-6-cloro- benzotiazol	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	-C ₂ H ₅	-O-	-C ₆ H ₅	1	rojo azul
10	"	"	-CH ₂ CH ₂ -NHCOCH ₃	-C ₂ H ₅	-O-	-C ₆ H ₅	1	rojo azul



387928

EJEMPLO 9

- a) A una mezcla de 28,0 partes de m-amino-N,N-di--
 --(beta-acetoxietil)-anilina, 10,1 partes de trietilamina y
 600 partes de dioxano se añaden despacio 18,5 partes de
 5. cloruro de beta-feniloxipropionilo (producto bruto obte-
 nido según Powell, J. Am. Chem. Soc., 45, 2709 -1923-) en 40 partes de dioxano seco, mientras se mantiene la tem-
 peratura a 12-14°. Se agita la mezcla a esta temperatura
 por una hora, se la filtra, para eliminar el clorhidrato
 10. de trietilamina precipitado, y se concentra el filtrado en
 vacío. El residuo consta del compuesto de la fórmula



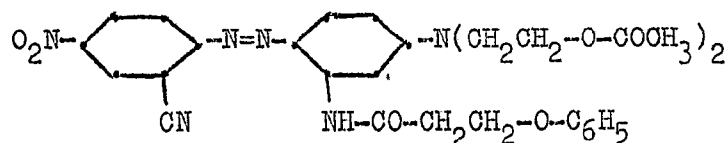
15. que aparece en forma de masa vítrea, débilmente amarillenta.
 b) Se añaden despacio 8,15 partes de l-amino-
 2-ciano-4-nitrobenceno a una solución de 3,5 partes de
 nitrito sódico en 92 partes de ácido sulfúrico concen-
 trado, mientras se agita la mezcla a 10°. Al cabo de una
 20. hora se vierte la mezcla en 300 partes de agua helada.
 Luego, a 0-5°, se añade la solución de diazonio límpida a
 una solución en ácido acético/ácido propiónico (5:1) de 21,4



387928

partes del producto vítreo mencionado antes. Después de la copulación, se precipita el colorante por adición de agua, se le lava y se le seca. Se obtiene el colorante de la fórmula

5.



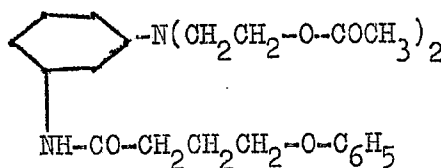
que tiñe las fibras de poliéster con matices violados de muy buenas propiedades de solidez.

10. EJEMPLO 10

a) En lugar de las 18,5 partes de cloruro de beta-fenoxi-propionilo empleadas en el apartado a) del ejemplo 8, se utilizan para la acilación 19,8 partes de cloruro de ácido 3-fenoxibutírico, Procediendo en lo

15.

demás tal como en el ejemplo 8, se obtiene el producto de la fórmula



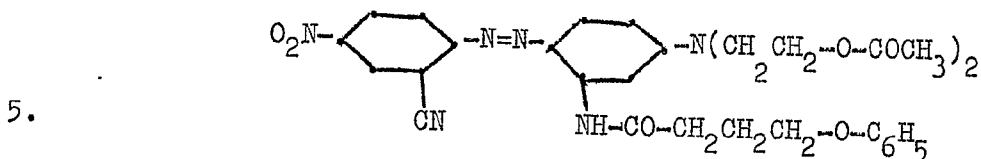
20.

en forma de masa vítrea incolora.

387928



Copulando como en el ejemplo 9, b), el producto vítreo, se obtiene el colorante de la fórmula



el cual tiñe las fibras de poliéster con matices violados de excelentes propiedades de solidez.

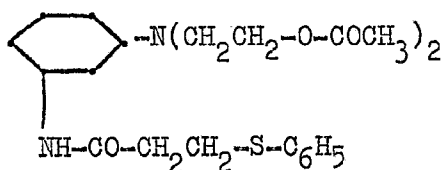
10. Se obtuvo el cloruro de ácido hidrolizando alcalinamente 3-fenoxi-butironitrilo para formar ácido 3-fenoxibutírico (de punto de fusión 60-61°). El nitrilo se obtuvo según el procedimiento de Potuchin (Berichte, volumen 55, pág. 2748) por reacción de fenolato sódico con 3-clorobutiro-nitrilo. El cloruro de ácido se prepara de la manera ordinaria por acción de cloruro de tionilo sobre el ácido.
- 15.

EJEMPLO 11

20. Se procede como en el ejemplo 9, a), pero empleando, en vez del cloruro de beta-fenoxipropionilo, 5,0 partes de cloruro de 2-fenilmercaptopropionilo. Se obtiene el compuesto de la fórmula

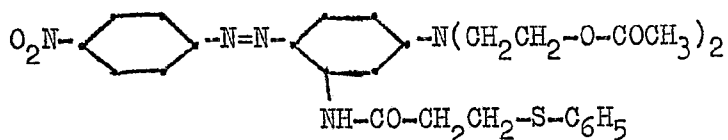


387928



en forma de aceite viscoso e incoloro.

5. El aceite obtenido se copula como en el ejemplo 9, b), para formar el colorante. Resulta el colorante de la fórmula



10.

que tiñe las fibras de poliéster con matices violados de buenas propiedades de solidez.

15. El ácido 2-fenilmercaptopropiónico se convierte en ácido 2-mercáptico (punto de fusión, 58°), según Arndt, Berichto, volumen 56, pág. 1277, mediante reacción de tiofenol con ácido 2-bromopropiónico en presencia de carbonato sódico y lejía sódica acuosa. El ácido se transforma en el cloruro de ácido con cloruro de tionilo.



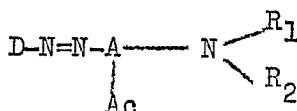
REIVINDICACIONES

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. 1673/70 del 5.2.70 y 94/71 del 6.1.71.

5.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos desprovistos de grupos hidrosolubilizantes ácidos, de la fórmula general

10.



en la que

15.

D es un radical de un componente diazoico,
A es un radical fenílico (eventualmente, sustituido), junto al cual el puente azoico y el grupo amínico terciario se hallan en posición para uno respecto a otro;

20.

A_c es un radical (ligado por medio de un grupo amínico) de la fórmula -CO-(CH₂)_n-X-arilo (donde n = 1, 2 o 3, pero de preferencia 1, y X es un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo amínico);

25.

R₁ es un grupo alquílico, insustituido o sustituido; y

R₂, cuando X es un átomo de azufre o un grupo amínico, representa un grupo alquílico insubs



tituido o substituido y, cuando X es un átomo de oxígeno, representa un grupo alquílico substituido,

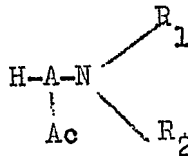
caracterizado por:

5.

o bien

- a) copularse compuestos diazónicos de componentes diazoicos que no contienen simultáneamente grupos nitro, grupos alquilsulfonilos y grupos cianógenos, con aminas de la fórmula

10.



en la que

15.

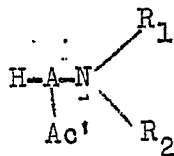
Ac es un radical (ligado por medio de un grupo amínico) de la fórmula $-CO-(CH_2)_n-X$ arilo (donde $n=1, 2$ o 3 y X es un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo) $-NH-$ y el átomo de hidrógeno y el grupo amínico terciario se hallan en posición para uno respecto a otro;

20.

o bien

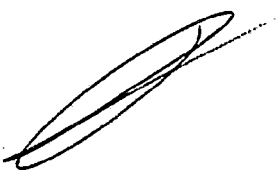
- b) condensarse colorantes monoazoicos de la fórmula

25.



en la que

Ac' significa un grupo cloroalquil-carbonilamíni





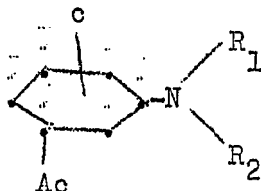
co,

con arilaminas primarias o secundarias, fenoles o tiofenoles; y eventualmente

- 5. c) cuaternizarse los colorantes obtenidos, cuando contengan átomos de nitrógeno cuaternizables.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componentes de copulación, los de la fórmula

10.



en la que

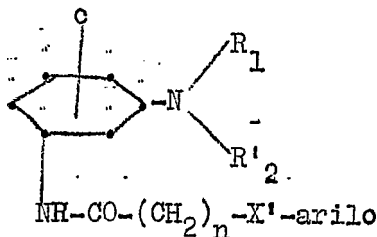
15.

c es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, alquilmercapto, bencilo, benciloxilo o ciclohexilo,

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de componentes de copulación, los de la fórmula

25.





en la que

R'₂ es un radical alquílico, eventualmente substituido,

X' es un átomo de azufre o un grupo imínico,

5.

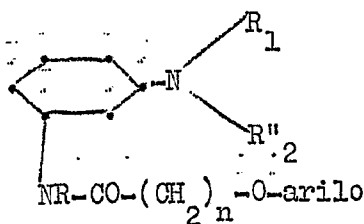
R es un átomo de hidrógeno o un radical alquílico y

n es igual a 1 o 2.

4. Procedimiento según la reivindicación 2,

caracterizado por emplearse, en calidad de componentes de copulación, los de la fórmula

10.



15.

en la que

R''₂ es un radical alquílico substituido,

R es un átomo de hidrógeno o un radical alquílico y

20.

n es igual a 1 o 2.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4,

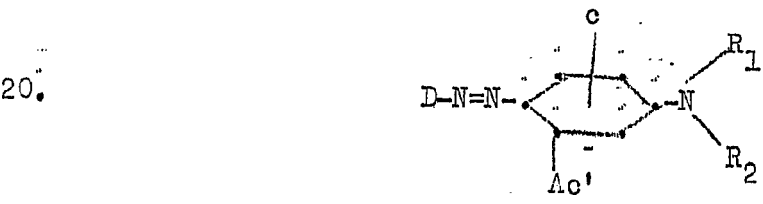
caracterizado por emplearse como componentes de copulación los de la fórmula indicada en la reivindicación 2 en que R₁ y R₂ son radicales alquilo substituidos.

25.



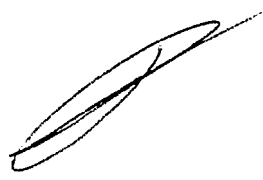
- 5. 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque más particularmente en dichos componentes de copulación R₁ y R₂ son grupos bencilo ó beta-feniletilo, grupos alquílicos halogenados, grupos beta-cianoetoxietilo, beta-cianoetilo, alcoxi-alquilo, beta- ó gamma-carbo-(metoxi- o etoxi-)-propilo, acilaminoalquilo-, acilo de ácido graso-oxi-alquilo, beta-gamma-diacetoxi-propilo, beta-aril-sulfonilalquilo, alquil- ó aril-carbamoiloxialquilo, alquiloxi-, carboniloxialquilo, gamma-acetamidopropilo, beta-(p-nitrofenoxi)-etilo, beta-(p-hidroxi-fenoxi)-etilo, beta-[(beta'-diano, hidroxi, metoxi o acetoxi)-etoxicarbo- nill]-etilo, beta-carboxietilo, beta-acetil-etilo, beta-dietil-amino-etilo, beta-cianoacetoxietilo-, beta-benzoilo y beta-(p-alcoxi- ó fenoxibenzoil)-oxietilo.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse colorantes de la fórmula



en la que

25. c es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, arilo, ari- loxilo, alquilmercapto, bencilo, bencilo-



387928



xilo o ciclohexilo y
Ac' es un radical cloroacetilamínico,
con fenoles, tiofenoles o arilaminas primarias o secundarias.

5.

8. Procedimiento para la preparación de compuesto azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 54 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 Febrero 1971

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO