

CASE 1-7767/1+2



407163

PATENTE **407163**
DE
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE 1H-
ó 3H-NAFTO-(1,2-d)-IMIDAZOL" a favor de la firma suiza
CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . = F.e. 12-5-75

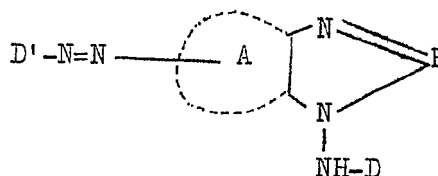
Int. Cl.:	C09B//D06P
MEMORIA DESCRIPTIVA	

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos y valiosos compuestos de azonaftimidazol que contienen una agrupación de 1H ó 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol y que se prestan admirablemente para teñir o estampar los materiales naturales o sintéticos en tonos muy puros.

5. Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula

10.

(1)



407163



en la que

5. A es el radical de un ácido 8-hidroxi-naftil-4,6- ó -3,6-disulfónico, de un ácido 8-hidroxi-naftil-4-, -5- ó -6-sulfónico, de un ácido 5-hidroxi-naftil-7-sulfónico o de una amida de ácido derivada de estos ácidos que lleva el grupo D'-N=N- en posición orto respecto al grupo hidroxílico;

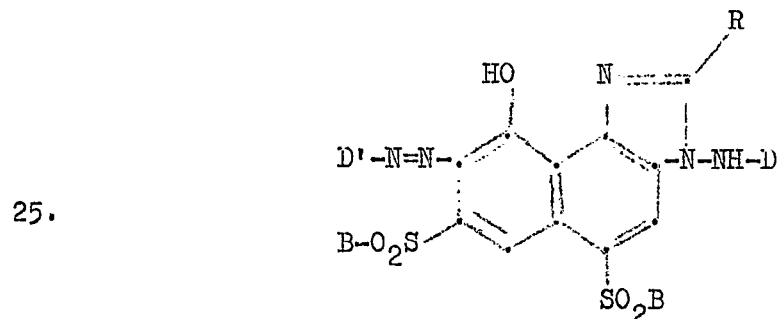
D y D' representan radicales heterocíclicos o radicales de la serie bencénica o naftalínica;

10. y

R representa el radical de un aldehído, además de que

15. D, D' y R pueden contener un radical acilamínico o acinilamínico fibrorreactivo o no fibrorreactivo, eventualmente provisto de grupos de ácido sulfónico, y el grupo de amida de ácido sulfónico citado antes puede estar mono- o di-sustituído.

20. Dentro de la definición anterior, tienen interés práctico sobre todo los compuestos que corresponden a las fórmulas siguientes:

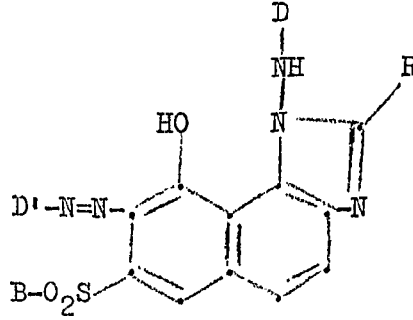


407163

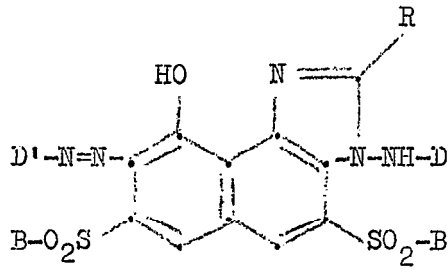
30 SEP 1957



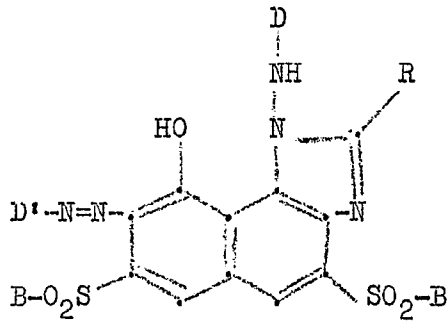
5.



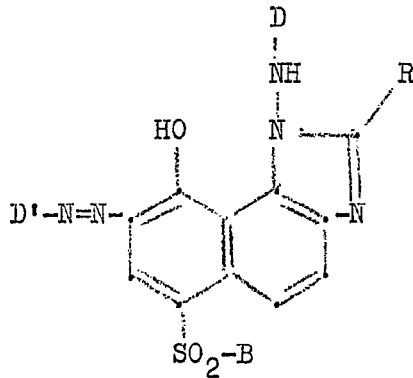
10.



15.



20.

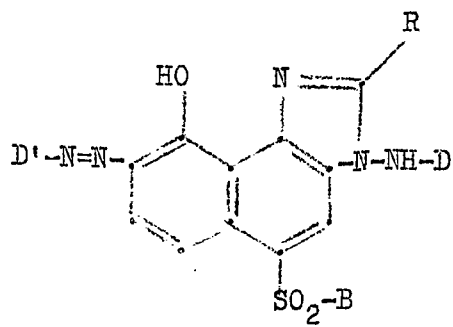


25.

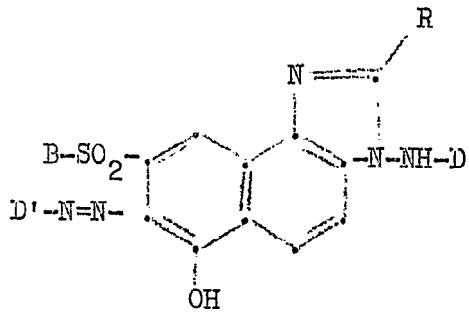




5.

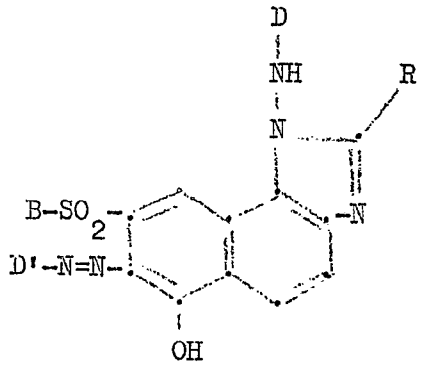


10.



15.

y



20.

donde

25. D, D' y R tienen el mismo significado que antes y B significa un grupo hidroxílico, eventualmente esterificado, o un grupo amínico, que puede estar mono- o di-substituído.

Se eligen aquí con ventaja los compuestos en los que uno a lo menos de los símbolos D, D' ó R denota un radical fenílico que lleva en posición orto, meta o para áto-

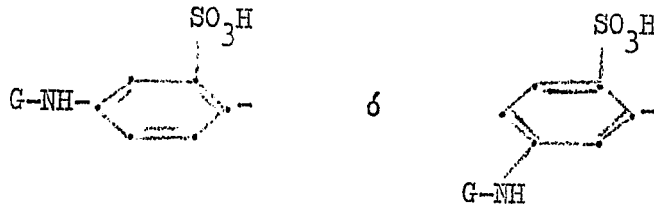
407 163



mos de halógeno o grupos de nitro.

No obstante, son colorantes sumamente valiosos aquellos en los que uno a lo menos de estos símbolos significa un radical de la fórmula

5.



donde

10.

G representa un grupo acílico no fibrorreactivo (de preferencia, un grupo de acetilo, propionilo, benzóilo, aminocarbonilo o aminosulfonilo o un grupo de ariloxi- o alcoxi-carbonilo o -sulfonilo), un radical acílico fibrorreactivo alifático (como un

15.

grupo de cloroacetilo, alfa, beta-dibromopropionilo o alfa-bromoacrilo) o un radical fibrorreactivo heterocíclico (como un grupo de triacínilo o pirimidilo halogenado).

20.

Aunque los significados indicados antes para D, D' y R son los de mayor interés, D y D' pueden ser también radicales heterocíclicos o radicales (insustituídos o sustituidos de otro modo) fenílicos, lo mismo que radicales de la serie naftalínica, y R puede ser todavía un radical alifático o heterocíclico.

25.

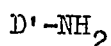
Por grupos de amida de ácido sulfónico se significan también los grupos de amida de ácido sulfónico N-mono- ó N,N-disustituídos. En calidad de tales sustituyentes entran en cuenta, por ejemplo, los radicales alquílicos, inclusive radicales alquílicos de ulterior substitución, como,

407163

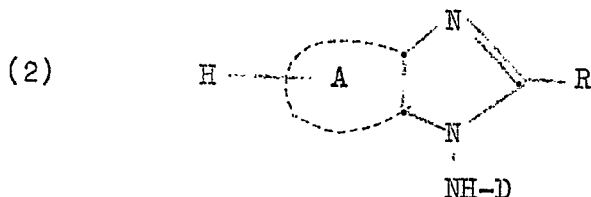


5. por ejemplo, radicales de hidroxilo, alcoxilo o cianoalquilo, radicales de cicloalquilo, radicales de (cicloalquil)-alquilo, radicales de aralquilo (como, por ejemplo, el radical bencilo o feniletilo) y radicales de arilo (como, por ejemplo, el radical de fenilo, clorofenilo o metilfenilo).

El procedimiento de este invento para la preparación de estos nuevos compuestos de azonaftimidazol se caracteriza por copularse una amina diazoada de la fórmula



10. con un compuesto de 1H- ó 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula



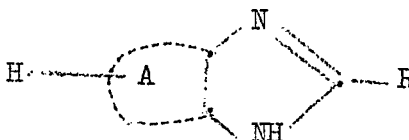
- 15.

en la que

A, D, D' y R tienen el significado que se les ha atribuído en la explicación de la fórmula (1).

20. Ciertos compuestos de naftimidazol de la fórmula (1) empleados como materias de partida se han mencionado ya como productos intermediarios en la patente alemana 1.081.990. Sin embargo, no se utilizan allí como componentes de copulación, sino que se reducen a compuestos de la fórmula

- 25.



y a continuación se copulan éstos con un componente disazoico.

407163



Como es lógico, de acuerdo con este invento puede copularse también 1 mol de una diamina diazoada de la fórmula $H_2N-D'-NH_2$ o de un componente de copulación en el que R represente el radical de un dialdehído o D represente el radical de una diamina con 2 moles de un componente de copulación o diazoico monofuncional.

5. La diazoación de la amina se efectúa por métodos ya conocidos; por ejemplo, valiéndose de nitrito sódico y ácido clorhídrico. La copulación puede realizarse igualmente de manera ya conocida, en medio ácido hasta alcalino.

10. Los compuestos de naftimidazol que sirven aquí de materias de partida se preparan por métodos ya conocidos, suspendiendo en agua, ácido acético, alcohol o mezclas respectivas el colorante que se origina por copulación ácida de una amina diazoada $D-NH_2$ con un componente de copulación



15. acidificando la suspensión con ácido clorhídrico y tratándola con una cantidad molar o un exceso de un aldehído $R-CHO$. La reacción se produce por calentamiento a temperatura de 70 a 100°C durante unas horas.

20. La agrupación fibrorreactiva eventualmente presente en este compuesto de naftimidazol puede introducirse, o bien en la amina $D-NH_2$ o en el aldehído $R-CHO$, antes de que se produzca la copulación o reacción con el aldehído citado antes, o bien ulteriormente, por acilación de un grupo amínico acilable, con un cloruro anhídrido de ácido donador de un radical fibrorreactivo.

25.

407163



- Otro método para la preparación de los colorantes de la fórmula (1) que presentan un sustituyente acilamínico o acinilamínico fibrorreactivo consiste en partir de compuestos de la fórmula (1) en los que, sin embargo, uno a lo menos de los símbolos D, D' y R contenga un grupo NH_2 libre o un sustituyente convertible en tal grupo (por ejemplo, un grupo NO_2 o un grupo acilamínico no fibrorreactivo) y en condensar este grupo amínico libre, el grupo NO_2 reducido o el grupo acilamínico saponificado, con un cloruro o anhídrido de ácido donador de un radical fibrorreactivo.
- 5.
- 10.

- En calidad de cloruros y anhídridos donadores de tales radicales acílicos fibrorreactivos cabe señalar: los de enlaces insaturados, como, por ejemplo, los del ácido cloromaleico, del ácido propiólico, del ácido acrílico, del ácido alfa-bromoacrílico, del ácido alfa-cloroacrílico o del ácido alfa-clorocrotónico; los que tienen átomos móviles de halógeno, como, por ejemplo, los del ácido cloroacético, del ácido sulfocloroacético, del ácido beta-bromo-, cloro- ó alfa-bromo-propiónico, del ácido alfa,beta-dicloro- ó dibromo-propiónico, del ácido beta-cloro-, beta-bromo-, beta-sulfato- ó beta-(fenilsulfonil)-etilsulfónico; además, por ejemplo,
- 15.
- 20.

- el cloruro de 3,5-dinitro-4-clorobenzoílo,
el cloruro de ácido 3,5-dinitro-4-clorobencen-sulfónico,
25. el cloruro de ácido 2,2,3,3-tetrafluorociclobutan-carboxílico ó -sulfónico,
el cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluorociclobutan)-acrílico,
el cloruro de ácido vinilsulfónico,

407163



el cloruro de ácido beta-sulfatoetilsulfamínico,
el cloruro de ácido 2-vinil-sulfonil-(2,1,2)-bicicloheptan
-5-carboxílico,

lo mismo que los cloruros de ácido de ciertos compuestos he-
terocíclicos con carácter de ácidos, que contienen el átomo
5. lábil de halógeno unido a un anillo heterocíclico, es decir,
compuestos heterocíclicos que presentan a lo menos dos áto-
mos de halógeno, como, por ejemplo,

la 3,4,5,6-tetracloropiridacina,

10. la 2,4,6-tri- ó 2,4,5,6-tetra-cloropirimidina,

la 5-metil-2,4,6-tricloropirimidina,

la 5-fenil-2,4,6-tricloropirimidina,

la 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina,

la 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina,

15. la 5-carbometoxi-2,4,6-tricloropirimidina,

la 5-nitro-2-metil-4,6-dicloropirimidina,

la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina;

fluoropirimidinas como, por ejemplo,

la 2,4-difluoro-5,6-dicloropirimidina,

20. la 2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina,

las 4,6-difluoro-2,5-dicloro- ó -dibromo-pirimidinas,

las 2,4,6-trifluoropirimidinas,

las 2,4-difluoro-5- ó -6-metil-, -fenil-, -trifluorometil-,

-ciano-, -cloro-, -carbonamido- ó -carbometoxi, 5-etil

25. sulfonil-, metilsulfonil-, -sulfonamido- ó nitro- ó

6-bromo-pirimidinas,

las 2,4-difluoro-6-metil-5-cloro- ó -bromo-pirimidinas,

las 2,4-difluoro-6-cloro-5-nitro- ó -metil-pirimidinas,

las 2,4-difluoro-5,6-dicloro- ó -dibromo-pirimidinas,

407¹⁰163

30 SEP



- las 2,4-difluoro-6-trifluorometil-5-bromo- ó -cloro-piri-
midinas,
las 2,4,5,6-tetrafluoropirimidinas,
las 2,4,6-trifluoro-5-cloro-, -bromo-, -clorometil-,
5. -nitro-, -ciano-, -metil-, -trifluorometil-, -metil-
 sulfonil-, -carbometoxi-, -carboetoxi- ó -carbonamido-
 -pirimidinas ó
2,4,5-trifluoro-6-metilpirimidinas,
la 2-metilsulfonil-4-metil-6-cloropirimidina,
10. la 2-metilsulfonil-4-metil-5,6-dicloropirimidina,
 el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidina-6-carboxílico,
 el cloruro de ácido 2,4,5-tricloropirimidin-6-carboxílico,
 el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,
 el cloruro de ácido 2,4-dicloro-6-metilpirimidin-5-car-
15. boxílico,
 el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico
 ó -sulfónico,
 el cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-6- ó -7-carboxí-
 lico,
20. el cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-6- ó -7-sulfó-
 nico,
 el cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-6-carboxílico o
 -sulfónico,
 el cloruro de ácido beta- γ -4,5-dicloropiridazonil-(1) γ -
25. -propiónico,
 el cloruro de ácido de la 1-(4'-carboxifenil)-4,5-dicloro-
 piridazona-(6),
 el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxílico ó
 -sulfónico,

407 163

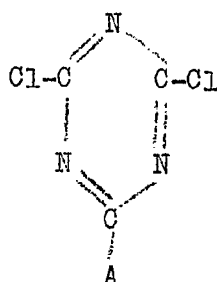


el cloruro de ácido 2-clorobenzoxazol-5-carboxílico o -sulfónico,

el cloruro de ácido 2-clorobenzoxazol-5-carboxílico o -sulfónico,

5. y asimismo los respectivos derivados de bromo, pero sobre todo las di- y tri-halogentriacinas, como el cloruro de tri-cianógeno, la 2-metil-, la 2-etil- ó la 2-fenil-4,6-dicloro triacina, y en particular las diclorotriacinas de la fórmula

10.



15.

en la que

A significa el radical (ligado por medio del átomo de oxígeno o de azufre) de un compuesto hidroxílico o mercáptico, o en particular un grupo NH₂ o el radical (ligado por medio del átomo de nitrógeno) de un compuesto amínico, que, en caso de ser aromático, contiene de preferencia un grupo hidrosolubilizante fuertemente ácido,

20.

como, por ejemplo,

25.

- la 2-metoxi-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-etoxi-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-fenoxi-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-mercapto-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-etiltio-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-feniltio-4,6-dicloro-s-triacina,

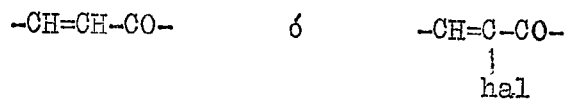
407 163



- la 2-amino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-metilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-butilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-dietilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- 5. la 2-beta-hidroxietilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-beta-sulfoetilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-N-beta-sulfatoetil-N-metilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-fenilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- 10. la 2-N-metil-N-fenilamino-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-(2'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-(2',5'-disulfofenilamino)-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-(4'-sulfofenoxi)-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-(4'-carboxifenoxi)-4,6-dicloro-s-triacina,
- 15. la 2-(4'-sulfofeniltio)-4,6-dicloro-s-triacina,
- la 2-ciclohexilamino-4,6-dicloro-s-triacina, y
- la 2-morfolino-4,6-dicloro-s-triacina.

Otra variante del procedimiento de este invento puede emplearse para la preparación de colorantes de la fórmula (1) que contienen como substituyente fibrorreactivo una agrupación insaturada alifática de la fórmula

20.



donde

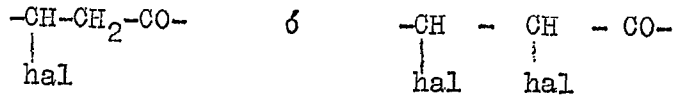
- 25. "hal" significa preferentemente un átomo de cloro o de bromo.

El procedimiento se caracteriza por partirse de los respectivos colorantes de la fórmula (1) en los que uno a lo menos de los símbolos D, D' y R contiene una agrupación de

407 163

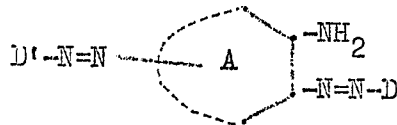


la fórmula



5. y llegarse de éstos, por desdoblamiento, de haluro de hidrógeno, al colorante deseado, Para el desdoblamiento de haluro de hidrógeno, dichos colorantes se tratan de conveniencia con hidróxido o carbonato alcalino o alcalinotérreo, a temperaturas bajas hasta moderadamente elevadas.

10. Los colorantes de la fórmula (1) pueden prepararse también haciendo reaccionar un compuesto disazoico de la fórmula



15. con un aldehído de la fórmula R-CHO, en cuyo caso las agrupaciones fibrorreactivas y radicales sulfonamídicos eventualmente existentes están ya introducidos o se introducen después de esta reacción.

20. En calidad de aminas D-NH₂, ó D'-NH₂ aptas para la diazoación y la copulación cabe citar, por ejemplo:

- la anilina, además de las anilinas substituídas por cloro, bromo o nitro, preferentemente en posición orto o para, como

25. la 2- ó 4-cloroanilina,
 la 2- ó 4-bromoanilina,
 la 2- ó 4-nitroanilina,
 la 2,4-dicloro-, -dibromo- ó -dinitro-anilina,
 la 2,5-dicloro-, -dibromo- ó -dinitro-anilina,
 la 2-cloro- ó 2-bromo-4-nitroanilina,

407 163



1972

- la 2,6-dicloro-4-nitro-anilina,
la 2,4-dinitro-6-cloro-anilina,
la 2-cloro-4-ciano- ó 2-ciano-4-cloro-anilina,
la 2-cloro-4-metilsulfonil- ó 2-metilsulfonil-4-cloroani-
5. lina,
la 2-cloro-4-carboetoxi-anilina,
la 2-carbometoxi-4-cloroanilina,
la 2-metil-4-cloroanilina,
la 2-trifluorometil-4-cloroanilina,
10. la 2,4-diciano-6-cloroanilina,
la 2,6-dicloro-4-ciano-anilina,
la 2,4-dinitro-6-metilsulfonil-anilina,
la 2,4-dinitro-5-(2'-hidroxi- ó -cloroetilsulfonil)-ani-
lina,
15. la 2-ciano- ó 2-carbometoxi-4-nitroanilina
y asimismo otros compuestos que llevan substituyentes (como,
por ejemplo, grupos de ciano, trifluorometilo, alquilo, al-
coxilo, carboalcoxilo, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo,
arilsulfonilo, ariloxisulfonilo, etc., o grupos de sulfona-
20. mida o carbonamida, eventualmente N-mono- ó N,N-disubstituí-
dos), como, por ejemplo,
la 4-metil-, 4-ciano-, 4-metilsulfonil- ó 4-carbociclo
hexiloxi-anilina,
la 2,4- ó 2,5-dicianoanilina,
25. la 2-ciano-4-metilsulfonilanilina y
la 4-metilsulfonil-2-cianoanilina;
además de las amidas y derivados N-substituídos de ácido
anilin-2-, -3- ó -4-sulfónico, como
la N-metil-,

407163



1972

- N-butil-,
N,N-dimetil-,
N,N-dietil-,
N,N-dibutil-,
5. N-ciclohexil-,
N,gamma-isopropoxipropil-,
N-isopropil-,
N,gamma-metoxipropil-,
N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-,
10. N,N-dimetoxietil-,
N-etil-N-fenil-,
N-metil-N-ciclohexil-,
N-fenilmetil- ó
N,beta-metoxietil-amida de ácido anilin-2-, 3- ó
15. 4-sulfónico,
la N-piperidida, N-morfolida ó N-etilenimida de ácido anil
lin-2-, -3- ó -4-sulfónico;
las amidas y respectivos derivados N-substituidos de áci
do anilin-4-nitro-, -4- ó -5-cloro-, -4-, -5- ó -6-metoxi,
20. 4,6-dimetil-, -4- ó -6-metil- ó 4-nitro-6-ciano-2-sulfónico;
la 2-anisidina,
la 4- ó 5-cloro-2-anisidina,
la 4- ó 5-nitro-2-anisidina,
la 4- ó 5-sulfo-2-anisidina,
25. la 5-metil- ó 5-metoxi-2-anisidina,
la 4-ó 5,beta-hidroxiethylsulfonil-2-anisidina
y también, en calidad de compuestos heterocíclicos apropia-
dos,
la 2-aminopiridina,

407163



- la 2-aminoquinolina,
el 2-aminobenzotiazol,
el 2-amino-6-metoxi-benzotiazol,
el 2-amino-6-nitro-benzotiazol,
5. el 3-amino-indazol,
el 3-amino-6-cloroindazol,
el 3-amino-6-metoxi-indazol,
el 7-amino-indazol,
el 7-amino-4-nitro-indazol,
10. el 3-amino-4-fenil-5-metilpirazol,
el 4-amino-benzotiazol,
el 7-amino-5-cloro-bencimidazol,
el 4-amino-5-cloro-benzotiazol,
el 2-aminotiazol,
15. el 2-amino-4-metil-tiazol,
el 3-amino-1,2,4-triazol,
el 5-amino-1,2,4-triazol,
el 5-amino-2-fenil-1,3,4-tiadiazol,
el 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol,
20. la 8-aminoquinolina,
la 5-cloro-8-aminoquinolina,
la 5,7-dibromo-8-aminoquinolina,
la 2-metil-8-aminoquinolina,
la 4-aminoacridina,
25. el 1-aminocarbazol,
el 2-amino-5-nitro-tiazol,
el 5-amino-3-piridil-1,2,4-tiadiazol,
el 2-amino-5-metiltio-1,3,4-tiadiazol,
el 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol,

407163



- el 2-amino-5-feniltio-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-5-ciclohexiltio-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol,
- 5. el 2-amino-5-fenilsulfonil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-5-cloro-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-5-carbometoxietil-1,3,4-tiadiazol,
- el 3-amino-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-metil-2,1-benzoisotiazol,
- 10. el 3-amino-4-etil-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4,7-dimetil-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4-metoxi-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-, -6- o -7-cloro-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5,7-dicloro- o -dibromo-2,1-benzoisotiazol,
- 15. el 3-amino-4-, -5-, -6- o -7-bromo-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5- o -6-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4,6-dicloro-5-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-7-cloro-5-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-cloro-7-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- 20. el 3-amino-4-metil-6-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4-, -5-, -6- o -7-nitro-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5,7-dinitro-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-nitro-7-cloro-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-nitro-7-bromo-2,1-benzoisotiazol,
- 25. el 3-amino-5-(N-metil-sulfonamido)-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-(N,N-dimetilsulfonamido)-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-metilsulfonil-2,1-benzoisotiazol

y los compuestos que presentan agrupaciones hidrosolubi-

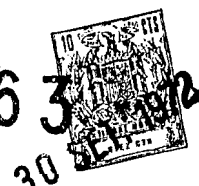
407163

30



- lizantes, disociadoras de ácido en agua, como los grupos de SO_3H o COOH ; por ejemplo,
5. el ácido anilin-2-, -3- o -4-sulfónico,
el ácido anilin-2,4- - 2,5-disulfónico,
el ácido anilin-2,4,6-trisulfónico,
el ácido 4-metil-, 4-cloro-, 4-nitro-, 5-nitro-,
4-metoxi-, 5-fluoro- o 4,6-dimetil-anilin-2-sulfónico,
el ácido 4- o 5-acetil- o benzoilamino-anilin-2-sulfónico,
 10. el ácido 4- o 5-(4'-clorobenzoilamino)- 4- o 5-(4'-nitrobenzoilamino)-, 4- o 5-metoxicarbonilamino-,
4- o 5-butoxicarbonilamino-, 4- o 5-metoxietiloxi-carbonilamino- o 4- o 5-cloroacetilamino-anilin-2-sulfónico,
 15. el ácido 6-metil-anilin-2,4-disulfónico,
el ácido antranílico,
el ácido 4- o 5-cloroantranílico,
el ácido 4- o 5-nitroantranílico,
 20. el ácido 4- o 5-sulfoantranílico,
el ácido 4- o 5-beta-hidroxietilsulfonil- o -5-etil-sulfonil-antranílico,
la 4-sulfonamida de ácido antranílico
y las respectivas amidas substituídas de la serie naftalínica,
 25. nica, como, por ejemplo,
la 1- o 2-aminonaftalina,
el ácido 1-aminonaftalin-4-, -5-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico y

407163



- la N,gamma-isopropoxipropilamina de ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico,
- el ácido 1-aminonaftalin-2,4-, 3,6-, 3,8- o 4,8-disulfónico,
- 5. el ácido 2-aminonaftalin-4,8-, -5,7- o -6,8-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-1,5,7-trisulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalin-2,4,8-, -3,6,8- o -4,6,8-trisulfónico,
- 10. el ácido 5-aminotriazol-3-carboxílico,
- el ácido 8-aminoquinolin-5-sulfónico,
- el ácido 2-aminobenzotiazol-6-sulfónico,
- el ácido 4- o 5-acetil- o benzoilamino-anilin-2-sulfónico, y
- 15. el ácido 4- o 5-(4'-clorobenzoilamino)-,
- el ácido 4- o 5-(4'-nitrobenzoilamino)-,
- el ácido 4- o 5-metoxicarbonilamino-,
- el ácido 4- o 5-butoxicarbonilamino-,
- 20. el ácido 4- o 5-metoxietiloxicarbonilamino- o
- el ácido 4- o 5-cloroacetilamino-anilin-2-sulfónico.

En concepto de compuestos de la fórmula D-NH₂ o D'-NH₂ que contienen un radical reactivo cabe mencionar, por ejemplo, los que contienen un radical de vinil-sulfonilo o un radical de beta-cloro-, beta-dialquilamino-, beta-sulfato o beta-tiosulfato-etilsulfonilo, lo mismo que los que se obtienen por monoacilación de ácido 1,3-diaminobenceno-4-sulfónico, ácido 1,4-diaminobenceno-2-sulfónico, ácido 1,4-diaminobenceno-2,5- o 2,6-disul-

25.



407163

30

fónico, ácido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico, 2,2-bis-
-(4'-aminofenil)-propano ó 1,1-bis-(4'-aminofenil)-ciclohexa
no con uno de los cloruros o anhídridos donadores de un ra-
dical acílico fibrorreactivo que se han mencionado antes. Ta

5. les diaminas monoacilables pueden obtenerse por reducción de
las anilinas provistas de un grupo NO₂ que se han citado an-
tes o por saponificación de aminas que contengan un radical
acilamínico no fibrorreactivo, como, por ejemplo, de
- 4-acetilamino-2-cloro- ó -2-nitro-anilina,
10. ácido 4- ó 5-acetilaminoantranílico,
ácido 4- ó 5-etoxicarbonilamino-anilín-2-sulfónico,
4- ó 5-metil- ó -etil-sulfonilamino-anilín-2-sulfónico,
ácido 4- ó 5-(3',3'-dimetilureil)-anilín-2-sulfónico,
ácido 4- ó 5-benzoilaminoantranílico,
15. ácido 4- ó 5-acetil- ó benzoil-amino-anilín-2-sulfónico,
ácido 4,beta- ó 5,beta-sulfoetilcarbonilamino-anilín-2-
-sulfónico,
ácido 4-benzoilamino-1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
ácido 6-acetilamino-2-aminonaftalin-1,5-disulfónico,
20. y algunas aminas heterocíclicas, como
5-acetilamino-8-aminoquinolina,
2-amino-5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol,
5-amino-2-(4'-aminofenil)-benzotiazol y
3,3'-diaminocarbanilida.
25. A título de aldehidos de la fórmula R-CHO cabe ci-
tar, por ejemplo, los siguientes:
- Aldehidos alifáticos, como
el aldehido acético,
el aldehido propiónico,

407163



- el aldehido n-butílico,
- el aldehido isobutílico,
- el aldehido n-valérico,
- el aldehido hexánico,
- 5. el aldehido n-hepténico y el glioxal.

Aldehidos aromáticos, como

- el aldehido benzoico,
- el aldehido m-acetilaminobenzoico,
- 10. el aldehido m-nitrobenzoico,
- el ácido benzaldehido-2,3- ó 4-sulfónico,
- el ácido benzaldehido-1-carboxílico,
- el aldehido o-hidroxí-, p-cloro, -nitro- ó -hidroxí-
-benzoico,
- 15. el aldehido 2,6-diclorobenzoico,
- el aldehido 4-metoxi-3-amino-benzoico,
- el aldehido 6-hidroxí-3-metilbenzoico,
- el aldehido 4-dimetilamino-3-nitrobenzoico,
- el ácido 4-dimetilamino-3-nitrobenzaldehido-6-sulfónico,
- 20. el aldehido 4-(beta-cloroetilsulfonil)-benzoico,
- el aldehido 3- ó 4-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-
-benzoico,
- el aldehido 3-(4'-metoxi-3'-amino-benzoilamino)-benzoico,
- el aldehido cinámico,
- 25. el aldehido beta-(4-amino-fenil)-acrílico,
- el aldehido p-fenil-benzoico,
- el dialdehido 1,4-fenilénico y
- el aldehido 2-fenil-acético.

Aldehidos heterocíclicos, como

407 163



el 2-furaldehído.

- Los colorantes obtenibles por el procedimiento aquí expuesto y sus variantes son nuevos. Sirven para teñir o estampar los más diversos materiales, como fibras de celulosa (algodón), cuero, seda y, sobre todo, lana, lo mismo que fibras sintéticas, como, por ejemplo, poliamidas, poliuretanos y similares. En el caso de no contener grupos hidrosolubilizantes, los colorantes de este invento pueden emplearse como pigmentos o colorantes de dispersión, por ejemplo para teñir fibras de poliéster. En el caso de contener un exceso de agrupaciones cargadas positivamente (como grupos amónicos cuaternarios), se los puede emplear como colorantes catiónicos, por ejemplo para teñir fibras de poliacrilonitrilo, Los que contienen uno o más grupos de ácido sulfónico sirven sobre todo para la aplicación en baño ácido; por ejemplo, para teñir lana o fibras de poliamida, y sobre todo tapices de estas fibras. Los colorantes provistos de grupos sulfonamídicos se emplean con ventaja en baño tintórico débilmente ácido hasta neutro. Si los colorantes contienen un grupo fibrorreactivo, se los puede utilizar como de ordinario en calidad de colorantes reactivos, para teñir fibras de contenido celulósico (por ejemplo, algodón) o también lana; y en el caso de no contener grupos de ácido sulfónico, se los puede utilizar en calidad de colorantes de dispersión fibrorreactivos, para teñir, por ejemplo, fibras de poliéster.

Las tinturas y estampados que se obtienen con los nuevos colorantes en baño neutro o ácido se distinguen por tonos extraordinariamente puros, buena solidez a la luz,

407163

30

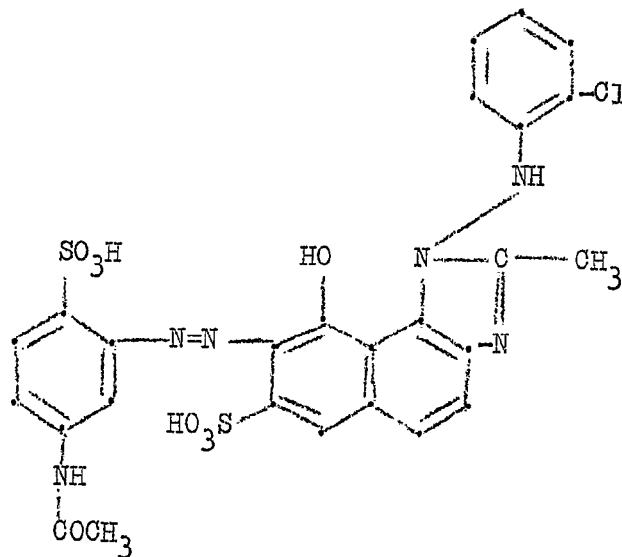


por lo general, y buenas propiedades generales de solidez. Los colorantes tienen además buen poder de estructuración.

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

Ejemplo 1

Se disuelven en 600 partes de agua 23 partes de ácido 5-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico, con adición de carbonato sódico, y, después de añadir a la solución 20 volúmenes de una solución 5 N de nitrito sódico, a temperatura de 0 a 5°, se trata con 40 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%. El compuesto de diazonio que así se obtiene se agrega a 42,5 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico en 500 partes de agua y se alcaliniza la suspensión con solución de carbonato sódico. Terminada la copulación, se calienta la solución, se precipita el colorante de la fórmula



por adición de cloruro sódico y se filtra. Después de secar, el colorante aparece como un polvo obscuro, que

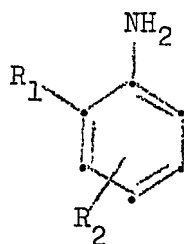


en baño de ácido acético tiñe las fibras de poliamida y la lana con matices rojos puros, de buenas propiedades generales de solidez y muy buena resistencia a la luz.

- 5. Para preparar el ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico empleado en este ejemplo, se suspende en agua o mezcla de alcohol y agua el colorante que resulta de la copulación ácida de o-cloroanilina, diazoada, con ácido
- 10. 2-amino-8-hidroxinaftalín-6-sulfónico, se acidifica la suspensión con ácido clorhídrico y se la trata con una cantidad molar o un exceso de aldehído acético. Luego se calienta por unas horas a 80 - 100°, se separa por filtración el producto precipitado, se le lava y se le
- 15. seca. Después de reprecipitación en alcohol-agua, se obtienen cristales incoloros.

Si de acuerdo con las indicaciones de este ejemplo 1 se copulan las aminas diazoadas de la fórmula (1)

20.



en la que

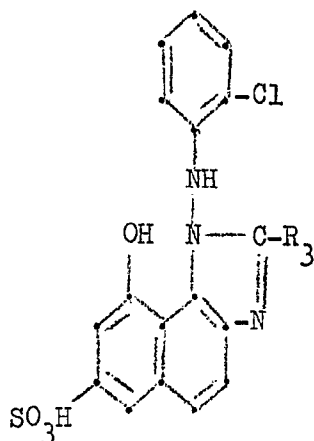
25.

R_1 y R_2 tienen el significado que se les atribuye en las columnas I y II de la tabla que sigue,

con los componentes de copulación de la fórmula (2)



5.



10. en la que

R_3 tiene el significado que se le atribuye en la columna III,

se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliamida y la lana con los matices que se indican en la columna IV.

15.

Tabla I

Nº	(I) R_1	(II) R_2	(III) R_3	(IV) Matiz
1	SO_3H	5-NHCOC ₆ H ₅	CH ₃	escarlata
20.	"	5-NHCOC ₆ H ₄ Cl(p)	"	"
3	"	5-NHCOC ₆ H ₄ NO(p)	"	"
4	"	5-NHCOOCH ₃	"	"
5	"	5-NHCOOC ₄ H ₉	"	"
6	"	5-NHCOOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"
25.	"	4-NHCOCH ₃	"	rojo azulado
8	"	H	"	escarlata
9	$SO_2C_6H_5$	H	"	"
10	SO_3H	5-NHCOCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	rojo
11	"	5-NHCOC ₆ H ₅	"	"

= 26 =
407163

3054



	12	SO ₃ H	5-NHCOCH ₃	C ₆ H ₅	rojo
	13	"	5-NHCOC ₆ H ₅	"	"
	14	"	5-NHCOCH ₂ Cl	CH ₃	escarlata
	15	OCH ₃	H	"	rojo azulado
5.	16	CH ₃	H	"	rojo
	17	H	H	"	"
	18	Cl	H	"	"
	19	H	3-SO ₃ H	"	"
	20	H	4-SO ₃ H	"	"
10.	21	Cl	H	C ₆ H ₅	"
	22	Cl	H	furfuril-(2)	"
	23	H	H	C ₆ H ₅	"
	24	H	H	furfuril-(2)	"
	25	SO ₃ H	H	C ₆ H ₅	"
15.	26	H	3-SO ₃ H	"	"
	27	H	4-SO ₃ H	"	"
	28	SO ₃ H	H	furfuril-(2)	"
	29	"	3-SO ₃ H	"	"
	30	"	4-SO ₃ H	"	"
20.	31	"	5-NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	"
	32	"	5-NHCOC ₆ H ₅	"	"
	33	"	5-NHCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	"
	34	"	5-NHCOC ₆ H ₅	"	"
	35	"	5-NHCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"
25.	36	"	5-NHCOC ₆ H ₅	"	"
	37	"	5-F	CH ₃	"
	38	"	4-NHSO ₂ CH ₃	"	"
	39	"	4-NHCOC ₂ H ₄ OH	"	"
	40	COOH	4-SO ₃ H	"	"



	41	SO ₃ H	5-NHCOCH ₃	n-C ₇ H ₁₅	escarlata
	42	"	"	n-C ₉ H ₁₉	"
	43	"	"	C ₆ H ₁₁	"
	44	"	5-NHCOC ₆ H ₅	n-C ₇ H ₁₅	"
5.	45	"	"	n-C ₉ H ₁₉	"
	46	"	"	C ₆ H ₁₁	"
	47	"	"	n-C ₄ H ₉	"
	48	"	"	iso-C ₄ H ₉	"
	49	"	"	"	"
10.	50	"	"	n-C ₆ H ₁₃	"
	51	"	"	n-C ₈ H ₁₇	"
	52	"	"	iso-C ₃ H ₇	"

- Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el ácido
15. 5-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico por una cantidad correspondiente de ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico o de ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico y se procede en lo demás de acuerdo con las indicaciones anteriores, se obtienen colorantes que tiñen la lana y las fibras de poliamida con matices rojos.
20. Ejemplo 2 Con adición de carbonato sódico se disuelven en 600 partes de agua 40,2 partes de ácido 5-(alfa, beta-dibromopropionilamino)-aminobencen-2-sulfónico. A temperatura de 0 a 5º, se trata la solución con 30
25. volúmenes de ácido clorhídrico al 30% y el compuesto resultante se diazoa con 20 volúmenes de solución 5N de nitrito sódico. La suspensión diazoica se añade luego a 40,3 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico disueltas en

407163

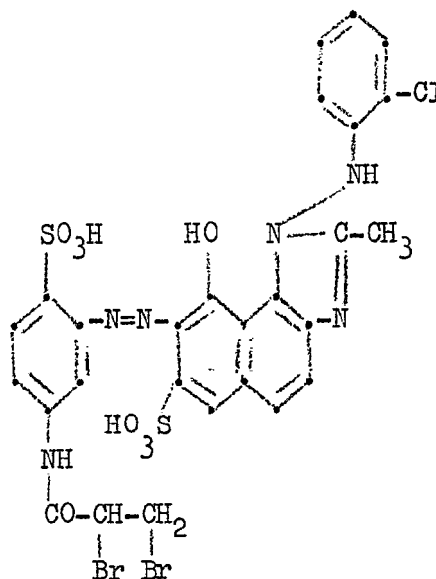


500 partes de agua, con adición de lejía, y se ajusta el pH a 6,5 con solución de carbonato sódico. Terminada la copulación, se precipita con cloruro sódico el colorante formado, de la fórmula

5.

10.

15.



se filtra y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°. Este colorante tiñe la lana con matices rojos puros de buenas propiedades de solidez, en particular muy buena solidez a la luz.

20.

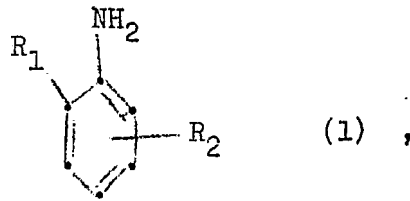
Si, terminada la copulación, pero antes de la filtración, se trata el colorante citado antes, a 0-5°, con lejía de sosa cáustica al 30% hasta que la solución alcanza pH 12 y, a dicha temperatura y con este pH, se agita durante 30 minutos y se siguen las indicaciones anteriores en todo lo demás, se obtiene un colorante de las mismas propiedades.

25.

Si de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 2 se copulan las aminas diazoadas de la fór-



mula (1).



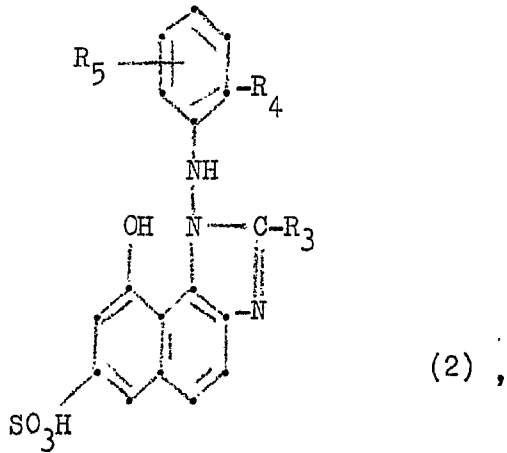
5.

en la que

R₁ y R₂ tienen el significado que se les atribuye en las columnas I y II,

con los componentes de copulación de la fórmula (2)

10.

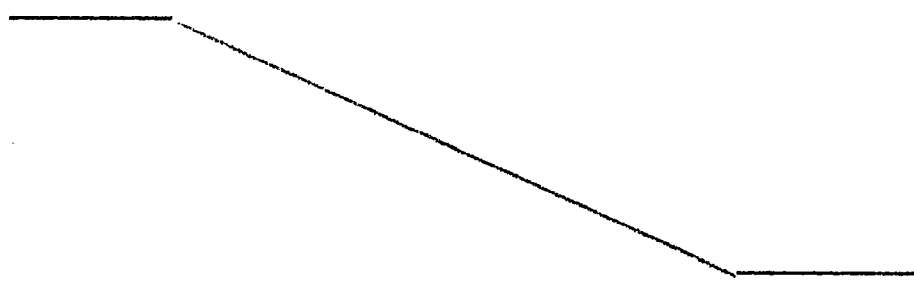


15.

en la que

20. R₃, R₄ y R₅ tienen el significado que se les atribuye en las columnas III, IV y V,

se obtienen colorantes que tiñen la lana con los matices indicados en la columna VI.



407163



Tabla II

Nº	(I) R ₁	(II) R ₂	(III) R ₃	(IV) R ₄	(V) R ₅	(VI) Matiz
1	SO ₃ H	5-(2,6-difluoro-5-cloropirimidin-4-il-amino	CH ₃	Cl	H	escarlata
2	"	5-NHCOCHBrCH ₂ Br	"	NO ₂	H	"
3	"	"	"		H	"
4	"	"	"		H	"
5	"	"	"		4-NO ₂	"
6	"	"	C ₆ H ₅		H	rojo
7	"	"	furfuril-(2)		H	"
8	"	"	CH ₃	SO ₃ H	H	escarlata
9	"	H	C ₆ H ₄ -NHCOCH- -BrCH ₂ Br(m)	Cl	H	rojo
10	"	5-NHCOCHBrCH ₂ Br	CH ₃	SO ₃ H	5-NHCOCH- -BrCH ₂ Br	escarlata
11	"	4-NHCOCHBrCH ₂ Br	CH ₃	"	"	"
12	"	"	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	"	"	violado
13	"	5-NHCOCHBrCH ₂ Br	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	"	"	"
14	"	"	C ₆ H ₄ NO ₂ (m)	"	"	"
15	"	4-NHCOCHBrCH ₂ Br	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	"	"	"
16	"	5-NHCOCHBrCH ₂ Br	CH ₃	"	4-NHCOCH- -BrCH ₂ Br	escarlata
17	"	"	CH ₂ NHCOCHBr- -CH ₂ Br	Cl	H	"
18	"	"	CH ₂ -NHCOCH ₂ Cl	Cl	H	"

Ejemplo 3

Se disuelven en agua, a pH 7, 26,8 partes de ácido 1,4-fenilendiamino-2,5-disulfónico y, a 0º, se trata la solución con una solución de 18,5 partes de



407163

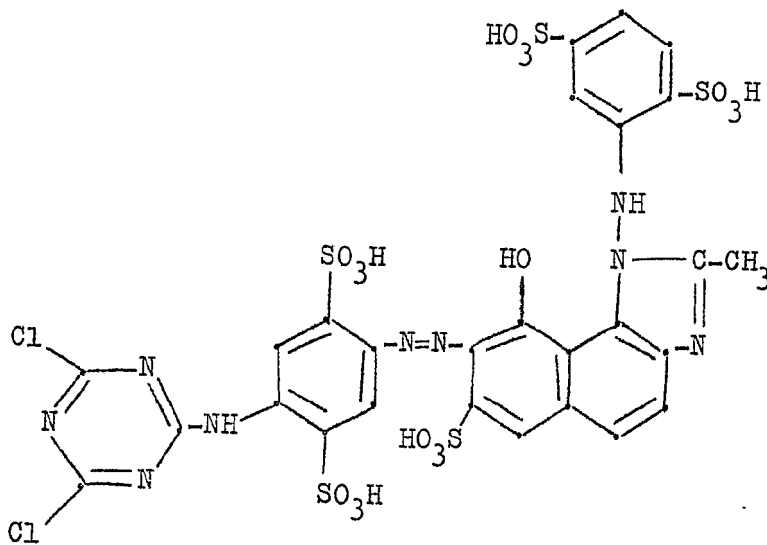
cloruro de tricloroetano en 50 partes de acetona. Se agita a 0-5°, mientras mediante adición de lejía de sosa cáustica 2 N se mantiene un pH de 6 a 7, hasta que se ha originado una solución límpida. Se agregan

- 5. entonces 7 partes de nitrito sódico y la solución resultante se vierte en una mezcla de 100 partes de hielo y 25 partes de ácido clorhídrico al 32%. La solución diazoica obtenida se hace afluir, agitando y a pH de 7 a 7,5 a una solución de 52,9 partes de ácido 1-(2',5'-disulfofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)-imidazol-7-sulfónico en agua. Terminada la copulación, de la solución de color rojo subido se precipita el colorante de la fórmula

15.

20.

25.



por adición de sal común. Este colorante tiene por molécula 2 átomos de cloro reactivos y tiñe el algodón con matices sólidos de un rojo azulado intenso.



Si, terminada la copulación, en lugar de precipitar con sal se trata con 25 volúmenes de solución acuosa concentrada de amoníaco y se agita por 3 horas a 35°, se obtiene, después de precipitación con sal, un colorante que tiñe igualmente el algodón con matices rojoazulados. Si en lugar de ácido 1,4-fenilendiamino-2,5-disulfónico se emplean las diaminas indicadas en la columna I de la Tabla III que sigue, condensadas con los agentes de acilación reactivos de la columna III, se obtienen otros colorantes que tiñen el algodón con matices rojos.

Tabla III

Nº	(I) Diamina	(II) Agente de acilación	(III) Componente de copulación	
15.	1	ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico	2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triacina	ácido 1-(2'-sulfofenil-amino)-9-hidroxi-2-metil-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico
20.	2	"	2-(2',5'-disulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triacina	"
	3	ácido 1,3-fenilendiamino-4,6-disulfónico	2,4,5,6-tetracloro-pirimidina	"
25.	4	"	cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico	"
	5	"	cloruro de ácido 2,3-dicloroquinaxalin-6-carboxílico	"



(continuación Tabla III)

	6	ácido 1,4- -fenilendia- mino-2-sulfó- nico	2-metil-4,6-diclo- ro-1,3,5-triacina	ácido 1-(2',4'-disulfo- fenilamino)-9-hidroxi-2- -fenilnafto(1,2-d)-imida- zol-7-sulfónico
5.	7	"	2-(3'-sulfofenil- amino)-4,6-diclo- ro-1,3,5-triacina	ácido 1-(3'-sulfofenil- amino)-9-hidroxi-2-etil- nafto(1,2-d)imidazol-7- sulfónico
10.	8	ácido 1,3- -fenilendia- mino-4-sulfó- nico	2-amino-4,6-diclo- ro-1,3,5-triacina	ácido 1-(2'-sulfofenil- amino)-6-hidroxi-2-metil- -nafto(1,2-d)imidazol-8- -sulfónico
	9	"	2-ixopropoxi-4,6- -dicloro-1,3,5- triacina	"
15.	10	"	"	ácido 1-(2',5-disulfo- fenilamino)-6-hidroxi- -2-metil-nafto(1,2-d) imidazol-8-sulfónico
	11	"	2,4,5,6-tetraflu- ropirimidina	"
20.	12	ácido 1,3- -fenilendia- mino-4,6-di- sulfónico	5-ciano-2,4,6-tri- cloro-pirimidina	"

Ejemplo 4

25. A una solución acuosa de 50,7 partes de la sal disódica del ácido 1-(3'-aminofenilamino)-2-metil-9-hidroxi-nafto(1,2-d)imidazol-2',7-disulfónico se añade a 0g una solución de 18,5 partes de cloruro de triclorógeno en 50 partes de acetona y se condensa a
30. la temperatura indicada antes, mientras se mantiene un pH de 6 a 7 por instilación de solución 2 N de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se agrega

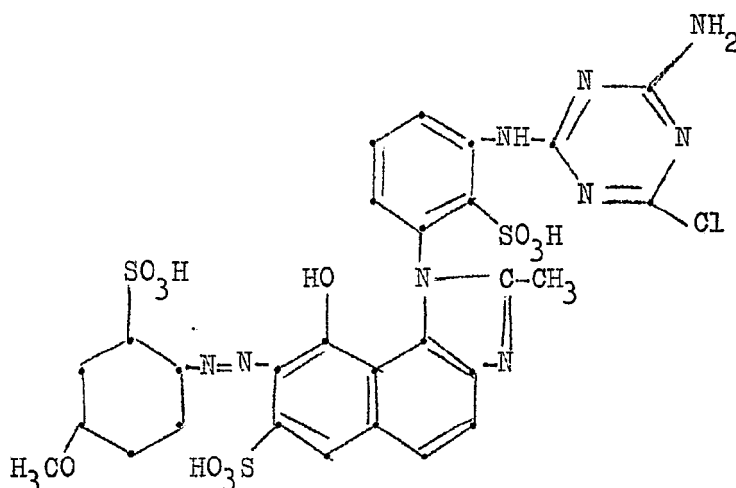


una solución diazoica, preparada de la manera ordinaria, de 20,3 partes de ácido 4-amino-anisol-3-sulfónico y se copula a pH de 7, a 7,5. Cuando ya no se percibe compuesto diazoico, se trata con 25 volúmenes de amoníaco acuoso concentrado y se agita durante 3 horas a 40°. A continuación se precipita el colorante de la fórmula

5.

10.

15.



20.

25.

por adición de sal común. Este colorante tiñe el material textil de fibras de celulosa con matices rojos sólidos. Se obtienen colorantes semejantes si, en lugar de amoníaco, se emplean cantidades equivalentes de metilamina, dietilamina o morfolina.

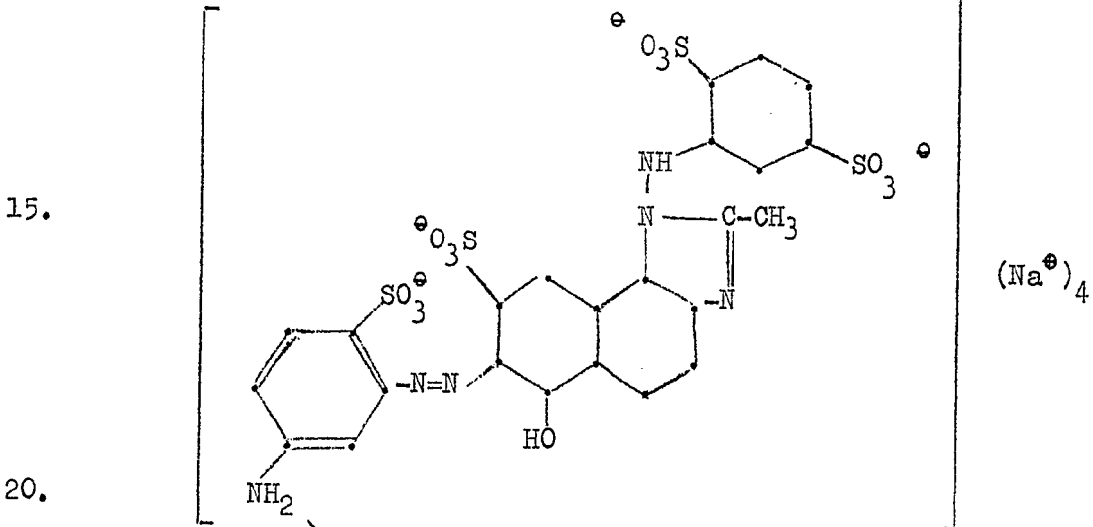
Si terminada la copulación se trata, en lugar de amoníaco, con una solución acuosa de 5,4 partes de 1,3- o 1,4-fenilendiamina y se condensa a 30 - 40° y con pH de 6 a 7, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

Ejemplo 5

Se condensan de la manera ordinaria 17,3 partes de ácido metanílico con cloruro de triclanógeno.




Al producto de condensación obtenido se añade una solución acuosa de 20,8 partes de la sal sódica del ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico y se condensa a 20-25° y con pH de 6 a 7. Cuando ya no se detecta ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico, se enfría hasta 0° y se trata con una solución de 18,5 partes de cloruro de tricloro en 50 partes de acetona. Durante la condensación se mantiene el pH a 6-7 por instilación de lejía 2 N de sosa cáustica. Terminada la condensación, se agrega una solución de 80 partes del colorante de la fórmula



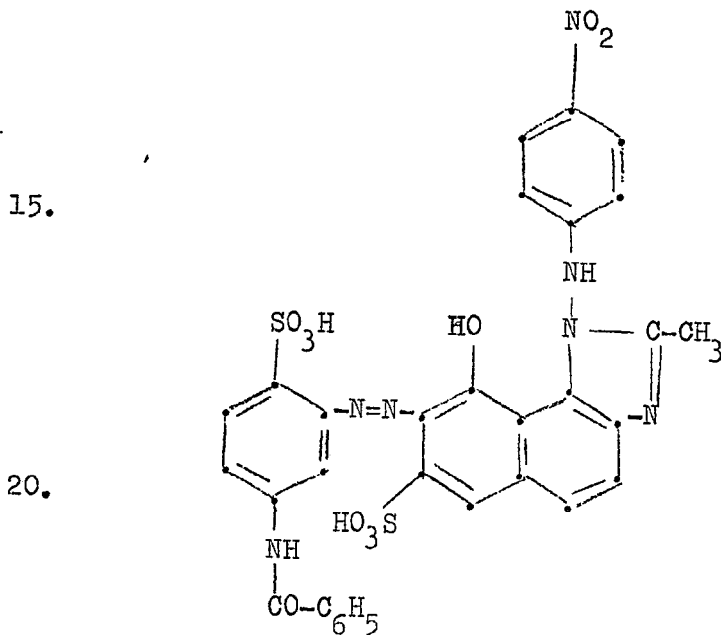
en 400 volúmenes de agua, se calienta a 40° y se condensa con pH de 6 a 7. Terminada la condensación, se precipita con sal el colorante birreactivo, se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe el algodón con matices rojos puros y sólidos.

Ejemplo 6

Se disuelven en 500 volúmenes de agua, con adición de carbonato sódico, 29,2 partes de ácido 5-ben-

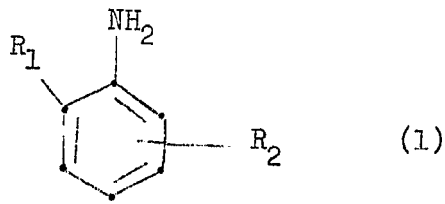
= 36 = 407 163 

5. zoilamino-aminobencen-2-sulfónico, se trata la solución con 20 volúmenes de solución 5 N de nitrito sódico, se la enfría hasta 0-5° y se la trata con 40 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%. La suspensión diazoica amarilla se añade a continuación a 41,4 partes de ácido 1-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico disueltas en 500 volúmenes de agua y 43 partes de carbonato sódico. Terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, de la fórmula
- 10.



25. se le lava con solución de cloruro sódico (al 2%) y se le seca. Este colorante tiñe la lana y las fibras de poliamida, en baño de ácido acético, con matices rojos puros, de muy buenas propiedades de solidez.

Si ajustándose a las indicaciones del Ejemplo 6 se copulan las aminas diazoadas de la fórmula (1)



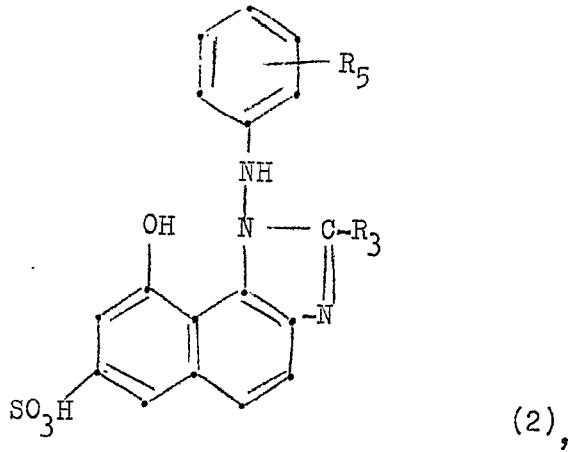
5.

en la que

R_1 y R_2 tienen el significado que se les atribuye en las columnas I y II, con los componentes de copulación de la fórmula (2)

10.

15.



en la que

20.

R_3 y R_5 tienen el significado que se les atribuye en las columnas III y IV, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliamida y la lana con los matices indicados en la columna V.

Tabla IV

25.

Nº	(I) R_1	(II) R_2	(III) R_3	(IV) R_5	(V) Matiz
1	SO_3H	$5-NHCOCH_3$	CH_3	$4-NO_2$	escarlata
2	"	"	"	$2-NO_2$	"
3	"	"	"	H	"

= 38 7
407163



5.	4	SO ₃ H	5-NHCOCH ₃	CH ₃	2-CH ₃	escarlata
	5	"	5-NHCOC ₆ H ₅	"	2-NO ₂	"
	6	"	"	"	4-Cl	"
	7	"	5-NHCOCH ₃	"	"	"
	8	"	"	"	3-Cl	"
	9	OCH ₃	H	"	2-SO ₃ H	rojo
	10	CH ₃	H	"	"	escarlata
	11	H	H	"	"	"
10.	12	SO ₃ H	5-NHCOC ₆ H ₅	"	2-SO ₂ C ₆ H ₅	"
	13	"	"	"	2-SO ₂ OC ₆ H ₅	"
15.	14	"	"	"	2-SO ₂ N $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	"

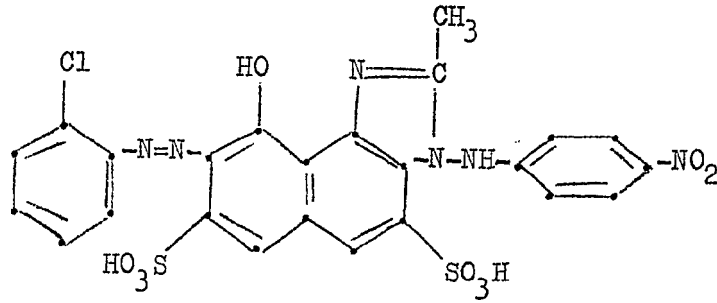
Ejemplo 7

20. Se disuelven 12,7 partes de o-cloroanilina en 350 partes de agua y 30 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%, se enfría la solución hasta 0-5° y se le añaden 20 volúmenes de solución 5 N de nitrito sódico. La solución de sal de diazonio obtenida se agrega a 49,5 partes de ácido 2-metil-3-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-3H-nafto(1,2-d)imidazol-4,7-disulfónico disueltas en 500 partes de agua y 40 partes de carbonato sódico. Terminada la copulación, se calienta hasta 25. 50-60°, se trata con cloruro sódico, se filtra y se seca. El colorante obtenido, de la fórmula

407163



5.



tiñe la lana y las fibras de poliamida con matices rojos puros.

10.

Para la preparación del ácido 2-metil-3-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-3H-nafto(1,2-d)imidazol-4,7-disulfónico empleado en este ejemplo se disuelve en agua el colorante que se origina de la copulación ácida de p-nitroanilina diazoada y ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico, se acidifica la solución con ácido clorhídrico y se la trata con cantidades molares o un exceso de aldehído acético. A continuación se calienta a 100° por algunas horas y se filtra el producto precipitado. Después de lavar con agua, se obtienen cristales casi incoloros.

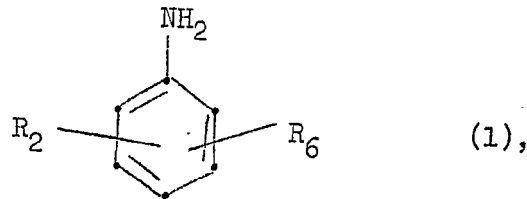
15.

Si ajustándose a las indicaciones del Ejemplo 7 se copulan las aminas diazoadas de la fórmula (1)

20.

Si ajustándose a las indicaciones del Ejemplo 7 se copulan las aminas diazoadas de la fórmula (1)

25.



en la que

R₂ y R₆ tienen el significado que se les atribuye

= 40 =

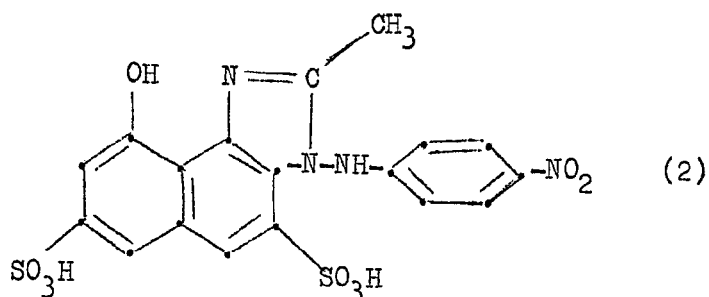
407163



ye en las columnas I y II de la tabla que sigue,

con los componentes de copulación de la fórmula (2)

5.



10.

se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliamida y la lana con los matices que se exponen en la columna III

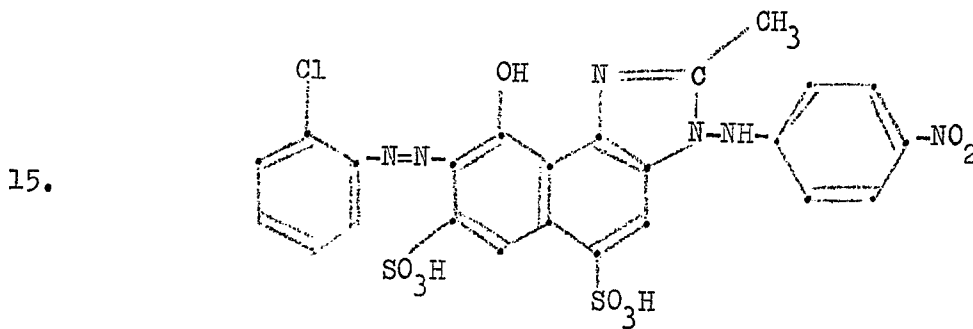
Tabla V

Nº	(I) R ₂	(II) R ₆	(III) Matiz
15.	1 H	H	escarlata
	2 $2\text{-SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_5$	H	"
	3 $2\text{-SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	H	"
20.	4 3-Cl	4-Cl	"
	5 2-OCH ₃	H	rojo
	6 2-CH ₃	H	escarlata
	7 2-NHCOCH ₃	H	"
	8 2-SO ₃ H	5-NHCOCHBrCH ₂ Br	"
25.	9 $2\text{-SO}_2\text{OCH}_3$	H	rojo
	10 2-Cl	4-COOCH ₃	"
	11 2-CN	4-SO ₂ CH ₃	"
	12 H	5-CF ₃	"



13	2-Br	H	407 163	escarlata
14	2-NO ₂		4-SO ₂ C ₂ H ₄ OH	"

- Si en lugar de las 49,5 partes de ácido
5. 2-metil-3-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-3H-nafto(1,2-d)imidazol-4,7-disulfónico utilizadas en el Ejemplo 7 se emplean 49,5 partes de ácido 2-metil-3-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-3H-nafto(1,2-d)imidazol-5,6-disulfónico y se procede en lo demás de acuerdo con las indicaciones anteriores, se obtiene el colorante de la fórmula
- 10.



- que tiñe las fibras de poliamida y la lana con matices rojos puros.,
20. Ejemplo 8

25. Se disuelven 23 partes de ácido 5-acetila-mino-aminobencen-2-sulfónico, con adición de carbonato sódico, en 600 partes de agua y, después de añadir 20 volúmenes de una solución 5 N de nitrito sódico, a temperatura de 0 a 5°, se trata la solución con 40 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%. El compuesto de diazonio que así se obtiene se agrega a 42,5 partes de ácido 1-(4'-nitro-fenilamino)-6-hidroxi-2-metil-1H-naf-

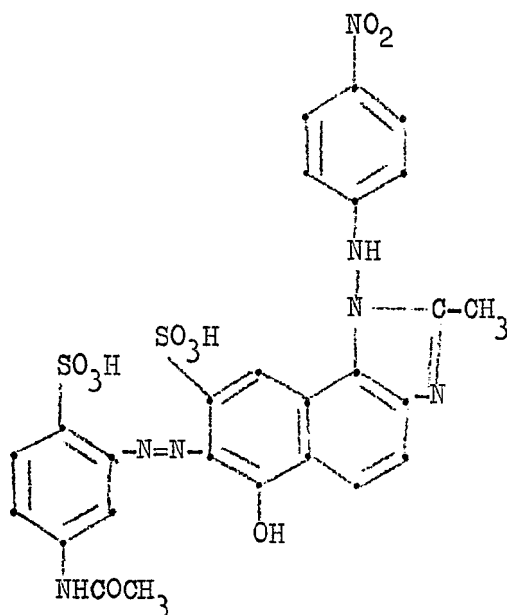


to(1,2-d)imidazol-8-sulfónico en 500 partes de agua y se alcaliniza la suspensión con carbonato sódico. Terminada la copulación, se calienta la solución, se precipita el colorante de la fórmula

5.

10.

15.



20.

por adición de cloruro sódico y se filtra. Después de secar, el colorante constituye un polvo oscuro, que en baño de ácido acético tiñe las fibras de poliamida y la lana con matices de color anaranjado rojizo, de buenas propiedades generales de solidez y muy buena solidez a la luz.

25.

Para la preparación del ácido 1-(4'-nitro-fenilamino)-6-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-8-sulfónico empleado en este ejemplo se suspende en agua, o mezcla de alcohol y agua, el colorante que se origina de la copulación ácida de p-nitroanilina, diazoada, con ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico,

407163



1972

5. se acidifica la suspensión con ácido clorhídrico y se la trata con una cantidad molar o un exceso de aldehído acético. Luego se calienta por algunas horas a 80-100°, se filtra el producto precipitado, se le lava y se le seca. Después de reprecipitación en alcohol-agua, se obtienen cristales incoloros.

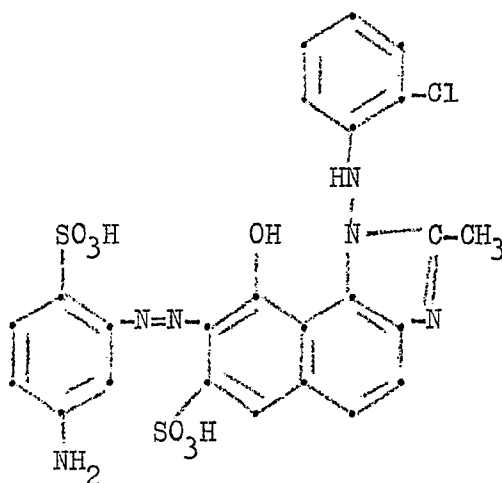
10. Si en lugar del ácido 5-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico se emplea una cantidad correspondiente de ácido 4-acetilamino-, 4-benzoilamino- o 5-benzoilamino-aminobencen-2-sulfónico y se procede en lo demás conforme a las indicaciones del Ejemplo 8, se obtienen colorantes de propiedades semejantes, que tiñen las fibras de poliamida y la lana con tonos anaranjado-rojizos o matices escarlatas.

15. Ejemplo 9

Se disuelven en agua 60,3 partes del colorante de la fórmula

20.

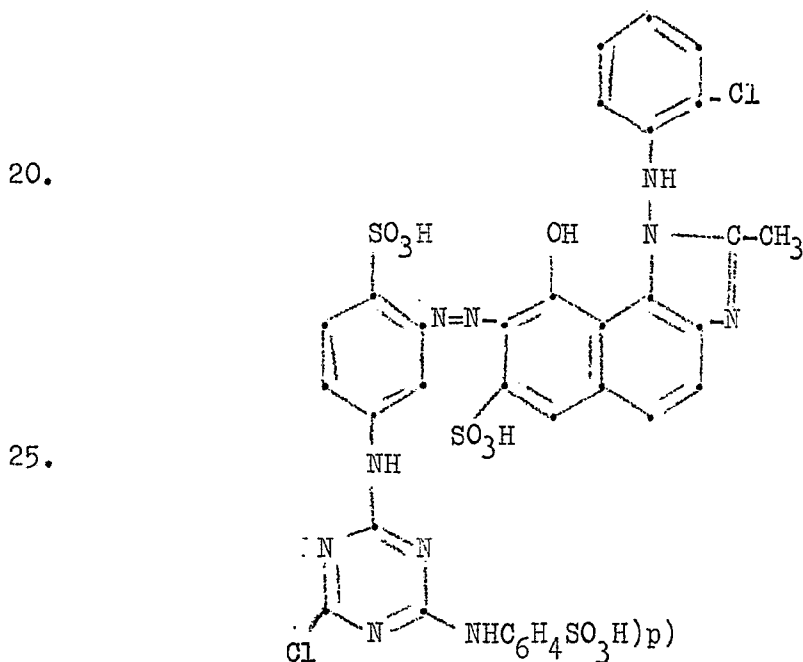
25.



(preparado por copulación de ácido 1-amino-5-acetila-



- minobencen-2-sulfónico, diazoado, con ácido 1-(2'-cloro-
-femilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto-(1,2-d)-imida-
zol-7-sulfónico y saponificación del grupo acetílico)
y se añade la solución a una suspensión acuosa, helada,
de 18,5 partes de cloruro de tricloro. Se agita la
mezcla reaccional a 5-10° y se neutraliza, por insti-
lación de solución diluída de hidróxido sódico, el
ácido liberado. A continuación se añade el colorante
diclorotriacínfilo formado a una solución neutra de
17,3 partes de ácido 4'-aminobencensulfónico y se ca-
lienta a 45°. mientras se mantiene el pH entre 6 y 7
por instilación de solución diluída de hidróxido só-
dico. Terminada la condensación, se precipita el colo-
rante por adición de cloruro sódico, se le filtra y
se le seca. El colorante obtenido, de la fórmula



407163



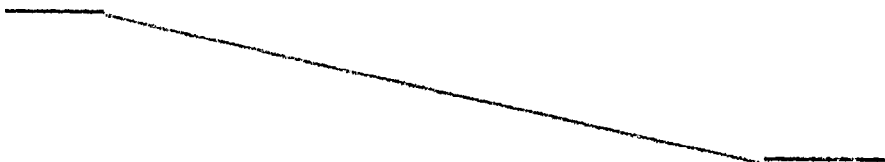
tiñe el algodón con matices rojos puros.

5. Si en lugar del ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico se emplea una cantidad correspondiente de ácido 1-(2'-sulfofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico y se procede en lo demás de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 9, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.

Ejemplo 10

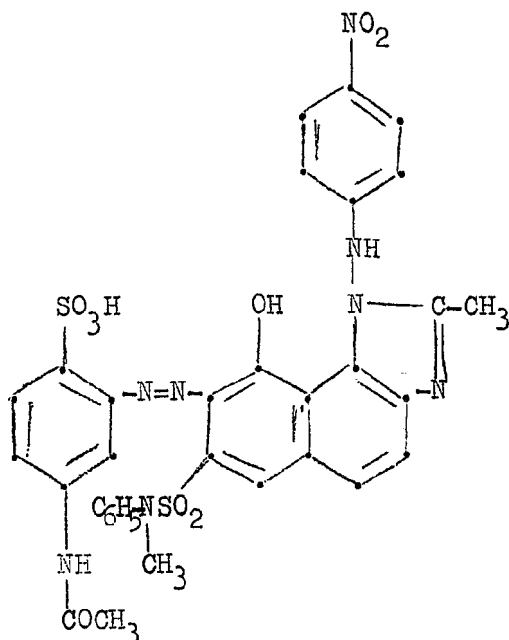
10. Se disuelven 23 partes de ácido 5-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico en 600 partes de agua, con adición de carbonato sódico, y después de añadir 20 volúmenes de una solución 5 N de nitrito sódico, a temperatura de 0 a 5°, se trata la solución con 40 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%.

15. La suspensión de diazonio obtenida se ins-tila en 50 partes de N-metilanilida de ácido 1-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico, que se disuelve en 500 volúmenes de éter monometílico de etilenglicol y 500 volúmenes de acetona con adición de 20 partes de carbonato sódico en un poco de agua, y se ajusta a punto de alcalinidad 60 volúmenes de solución 2 N de carbonato sódico. A continuación se agita por una hora todavía, se precipita el colorante de la fórmula
- 20.
- 25.





5.



10.

15.

con ácido clorhídrico y se filtra. Después de secar, el colorante constituye un polvo obscuro que tiñe las fibras de poliamida y la lana con matices rojo puros.

20.

En vez del ácido 5-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico indicado en este ejemplo, pueden emplearse también 23 partes de ácido 4-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico o 17,3 partes de ácido aminobencen-2-sulfónico, y se obtienen colorantes con las mismas propiedades.

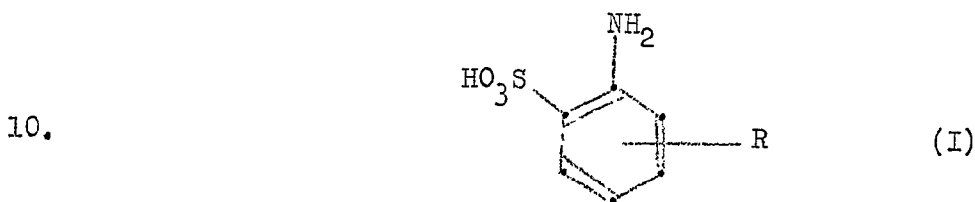
25.

Para la preparación de la N-metilnilida de ácido 1-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico se suspende en ácido acético al 80% el colorante que se origina de la copulación ácida de p-nitroanilina con N-metilnilida de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalín-6-sulfónico, se trata la suspensión con cantidades molares o un exceso de aldehído acético y se calienta por algunas horas a



100%. A continuación se diluye con agua y se filtra el producto precipitado. Después de recristalización en éter monometílico de etilenglicol, se obtienen cristales incoloros.

- 5. Si ajustándose a las indicaciones del Ejemplo 10 se copulan aminas de la fórmula (I)



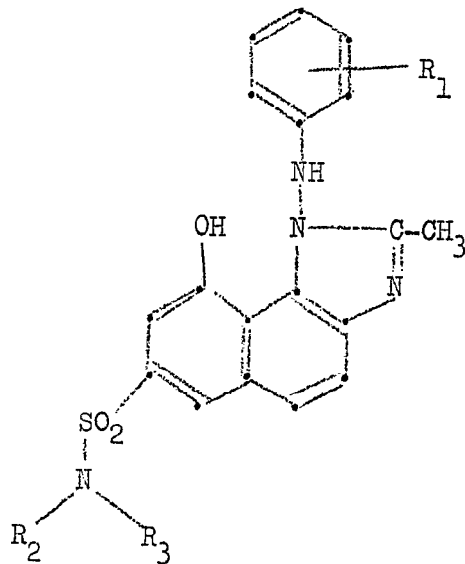
en la que

R tiene los significados que se le atribuyen en la columna I de la tabla que sigue, con los componentes de copulación de la fórmula (2)

- 15.

- 20.

- 25.



en la que

R₁, R₂ y R₃ tienen los significados que se les atribuyen en las columnas II, III y IV,



407163

se obtienen colorantes que tiñen la lana y las fibras de poliamida con los matices expuestos en la columna V

Tabla 6

	I	II	III	IV	V
	R	R ₁	R ₂	R ₃	Matiz
5.	4-NHCOCH ₃ H	p-NO ₂ "	CH ₃ "	C ₆ H ₅ "	rojo escarlata
	5-NHCOCH ₃	O-Cl	"	"	"
	"	p-NO ₂	C ₂ H ₅	H	"
10.	"	O-Cl	"	H	"
	"	p-NO ₂	"	C ₂ H ₅	"
	"	O-Cl	"	"	"
	"	p-NO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	"
	"	O-Cl	"	H	"
15.	"	p-NO ₂	H	H	"
	"	O-Cl	H	H	"

Ejemplo 11

20. Se disuelven 12,8 partes de o-cloroanilina en 500 partes de agua, con adición de 25 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%, se trata la solución a 0° con 25 volúmenes de solución 4 N de nitrito sódico y al cabo de 15 minutos se la ajusta a violado congo con solución de carbonato sódico al 15%. La solución de diazonio que así se obtiene se añade a 51,5 partes de 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)-imidazol-7-(gamma-dimetilaminopropil)-sulfamida en 300 partes de agua y 300 partes de etanol, con adición de

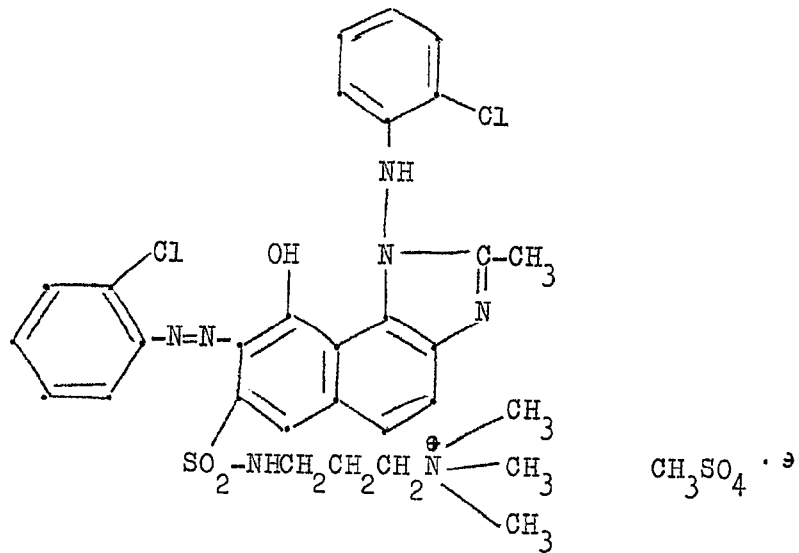
25.

407163 407163

50 volúmenes de lejía 2 N de sosa caustica y 70 volúmenes de solución de carbonato sódico al 15 %, se filtra el colorante precipitado y se le seca. A continuación se suspenden 50 partes del colorante anterior en 1000 partes de agua y 250 partes de etanol y; agitando y a la temperatura del ambiente, se agregan 16 volúmenes de sulfato de dimetilo, mientras se mantiene el pH a 7 con lejía de sosa cáustica. Terminada la reacción se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula

5.
10.

15.



y se le filtra. Este colorante constituye un polvo oscuro que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices rojos.

25.

Ejemplo 12

Se disuelven con calentamiento 17 partes de 4-cloroacetil-aminobenceno en 250 volúmenes de ácido clorhídrico 1 N, se enfria luego a 20° y se diazoa con 100 volú-

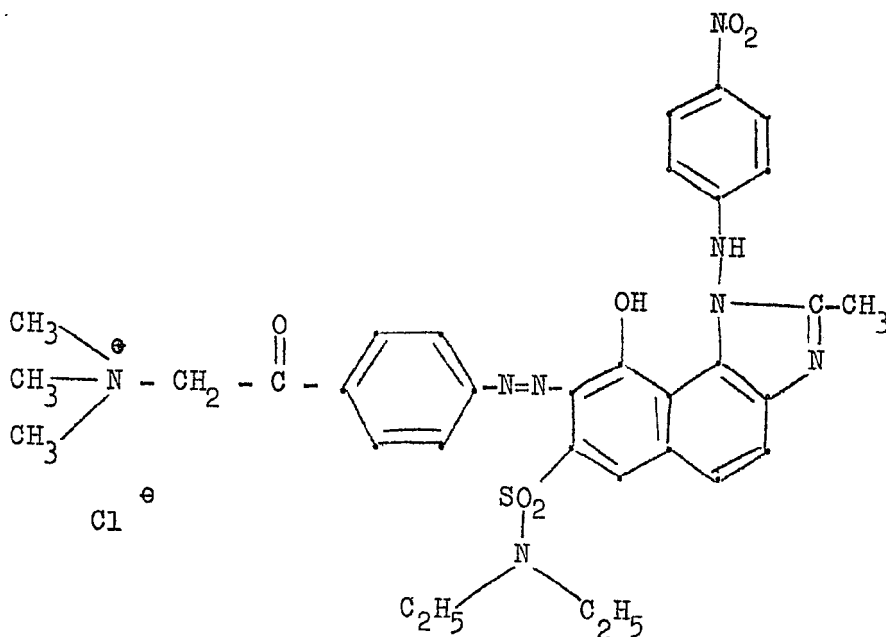


5. menes de solución de nitrito sódico 1 N. El compuesto de diazonio así obtenido se agrega, a temperatura de 0 a 5°, a 45 partes de 1-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-)N-dietil)-sulfamida en 250 partes de etanol, con adición de 250 volúmenes de lejía 2N de sosa cáustica, se filtra el colorante formado y se le seca.

10. 54 partes del colorante anterior se deslíen con 40 volúmenes de trietilamina al 40%, a 30°C y durante 20 horas, se filtra y la pasta resultante se hierve durante 5 minutos en 4000 volúmenes de agua y 200 volúmenes de ácido clorhídrico 1 N. Luego se concentra hasta 1500 volúmenes y se precipita el colorante de la fórmula

15.

20.



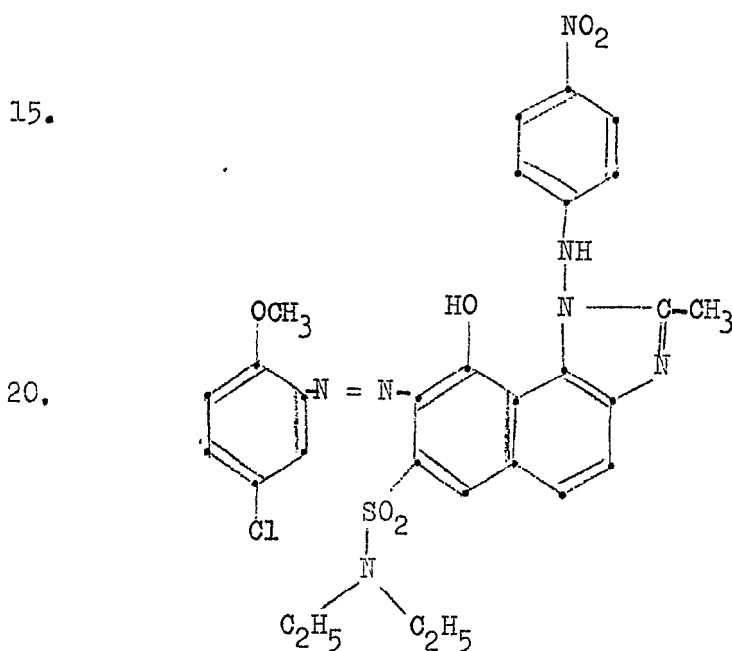
25.

por adición de cloruro sódico. Después de secar, el colorante aparece en forma de un polvo obscuro que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices rojos.

Ejemplo 13



- Se disuelven en caliente 14,6 partes de 2-amino-4-cloro-1-metoxibenceno en 500 partes de agua, con adición de 30 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%, se vuelve a enfriar, hasta 0°, y se diazoa con 25 volúmenes de solución 4 N de nitrito sódico. El compuesto de diazonio que así se obtiene se añade a 45 partes de 1-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-(N-dietil)-sulfamida en 500 volúmenes de agua y 500 volúmenes de etanol y se mantiene el pH entre 9 y 9,5 con lejía 2 N de sosa cáustica. Terminada la copulación, se separa por filtración el colorante de la fórmula



25. el cual tiñe las fibras de poliéster, por el procedimiento Thermosol, con matices rojos.

Ejemplo 14

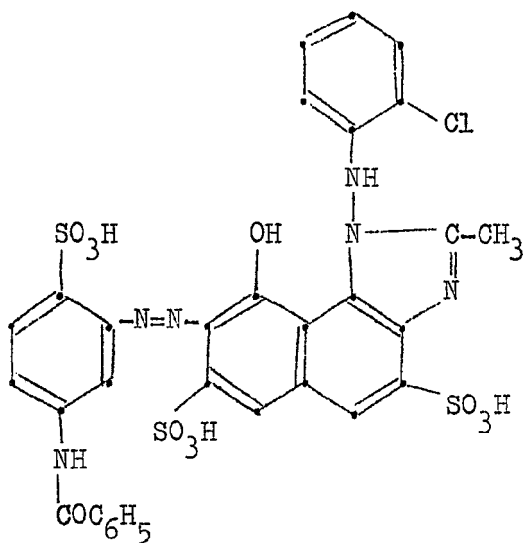
Si en lugar de las 23 partes de ácido 5-a-



5. cetilamino-aminobencen-2-sulfónico utilizadas en el Ejemplo 1 se emplean 29 partes de ácido 5-benzoilamino-aminobencen-2-sulfónico y en lugar de las 42,5 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico se emplean 50,8 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-4,7-disulfónico y se procede en lo demás según las indicaciones que se han dado, se obtiene el colorante de la fórmula

10.

15.



20.

el cual tiñe la lana y las fibras de poliamida con matices rojos.

Ejemplo 15

25.

Si en lugar de las 23 partes de ácido 5-acetilamino-aminobencen-2-sulfónico utilizadas en el Ejemplo 1 se emplean 29 partes de ácido 5-benzoilamino-aminobencen-2-sulfónico y en lugar de las 42,5 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico se emplean 43,1 par-

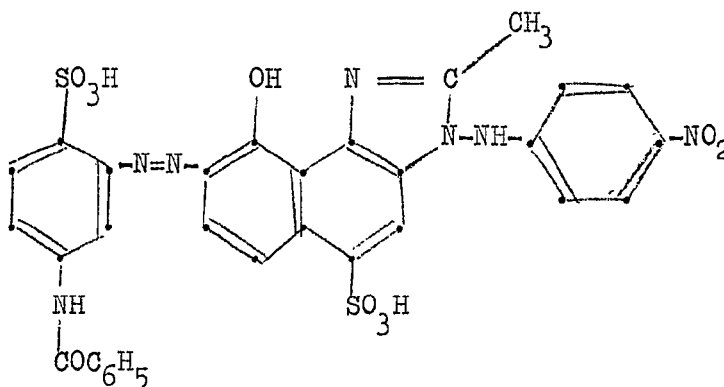
407 163



SEP. 1972

tes de ácido 2-metil-3-(4'-nitrofenilamino)-9-hidroxi-
-3H-nafto(1,2-d)imidazol-5-sulfónico y se procede en
lo demás según las indicaciones que se han dado, se
obtiene el colorante de la fórmula

5.



10.

el cual tiñe las fibras de poliamida con matices rojos.

Ejemplo 16

15.

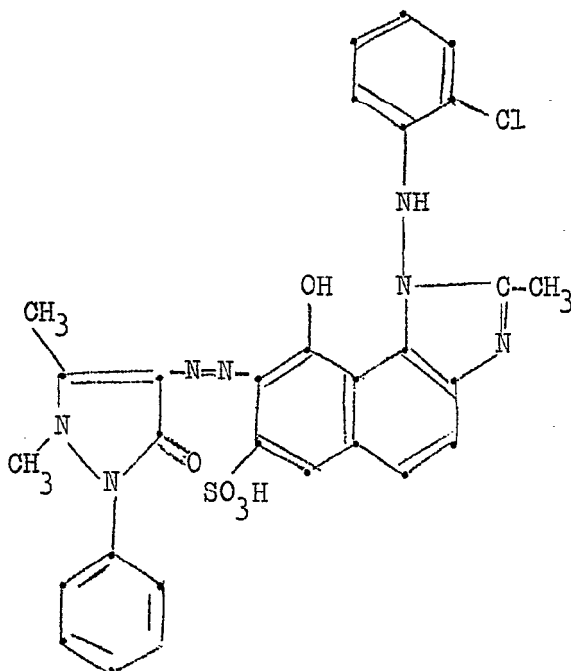
Se disuelven 20,3 partes de 4-amino-anti-
pirina en 1000 partes de agua, con adición de 40
partes de ácido clorhídrico al 30%, y a 0° se trata
la solución con 25 partes de solución 4 N de nitrito
sódico. El compuesto de diazonio que así se obtiene

20.

se añade a 42,5 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-
-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto-(1,2-d)imidazol-7-sulfónico
en 500 partes de agua y se alcaliniza la suspensión con
solución de carbonato sódico. Terminada la copulación,
se separa por filtración el colorante de la fórmula



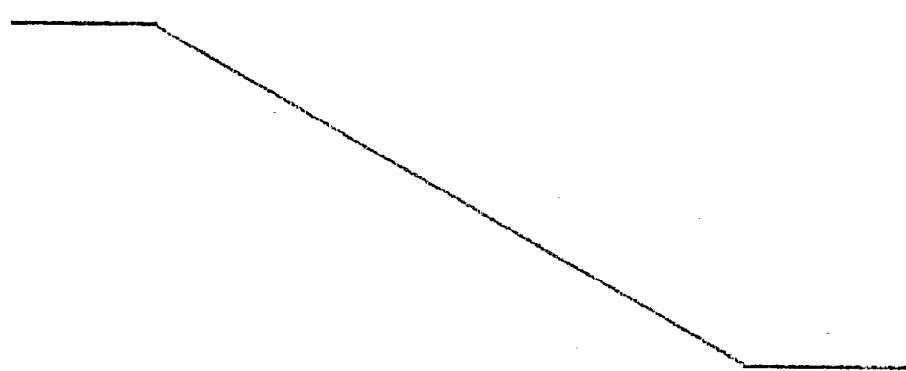
5.
10.



15.
20.

Después de secar, el colorante aparece en forma de un polvo oscuro, que tiñe las fibras de poliamida y la lana con matices rojos.

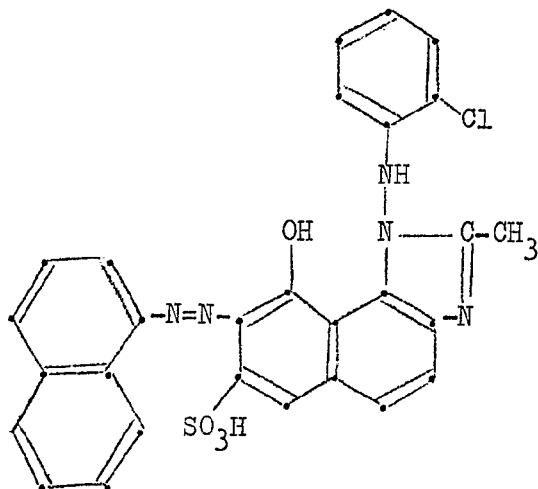
Si en lugar de las 20,3 partes de 4-amino-antipirina indicadas en este Ejemplo 16 se emplean 14,4 partes de 8-aminoquinolina y se procede en lo demás de acuerdo con las indicaciones anteriores, se obtiene el colorante de la fórmula



407163



5.



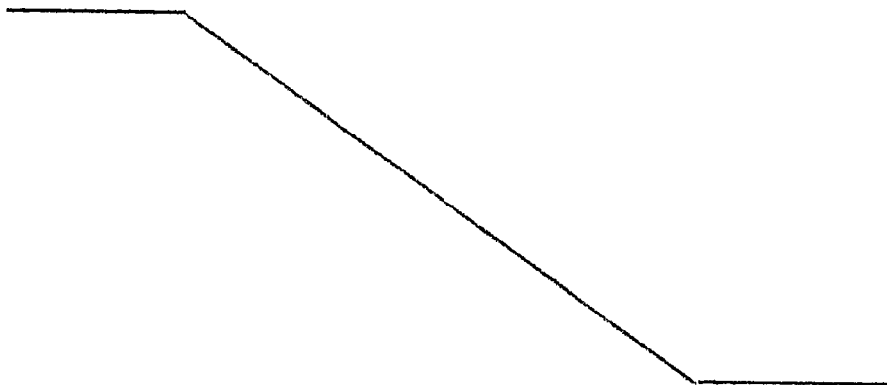
10.

el cual tiñe las fibras de poliamida y la lana con matices rojos.

Ejemplo 17

15.

Si en lugar de las 40,3 partes de ácido 1-(2'-clorofenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-7-sulfónico indicadas en el Ejemplo 2 se emplean 71 partes de ácido 1-(2'-sulfo-4'-dibromopropionil-amino-fenilamino)-9-hidroxi-2-metil-1H-nafto(1,2-d)imidazol-6-sulfónico y se procede en lo demás de acuerdo con las indicaciones anteriores, se obtiene el colorante de la fórmula

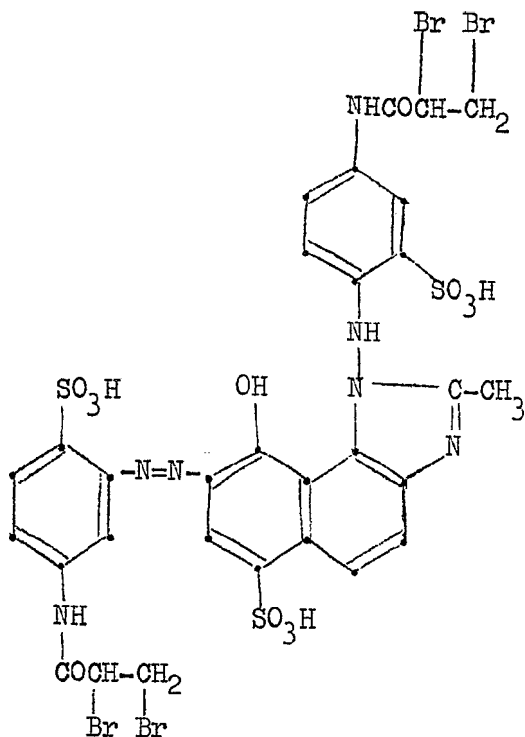


407163



5.

10.



15.

que tiñe la lana con matices rojos puros de buenas propiedades de solidez.

Ejemplo de tinción

20.

Se disuelven 2 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 2 en 4000 partes de agua, se añaden 10 partes de sulfato sódico cristalizado y se introducen en el bañotintóreo obtenido, a temperatura de 40 a 50°, 100 partes de lana bien humedecida. A continuación se agregan 2 partes de ácido acético al 40%, se calienta hasta ebullición durante 1/2 hora y se tiñe hirviendo durante tres cuartos de hora. Por último, se enjuaga la lana con agua fría y se la seca. La lana queda teñida con matices rojos, sólidos al lavado y de buena resistencia a la luz.

25.

407 463 163



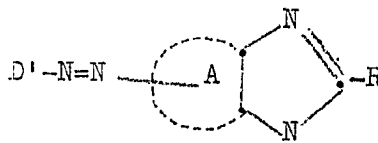
N O T A

Descripto el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 14348/71 del 1 de Octubre de 1971 y 12983/72 del 4 de Septiembre de 1972.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de 1H- o 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula

10.

(1)



en la que

A es el radical de un ácido 8-hidroxinaftil-4,6- o 3,6-disulfónico, de un ácido 8-hidroxinaftil-4-, -5- o -6-sulfónico, de un ácido 5-hidroxinaftil-7-sulfónico, de un ácido 6-hidroxinaftil-8-sulfónico o de una amida de ácido derivada de estos ácidos, la cual lleva el grupo D'-N=N- en posición orto respecto al grupo hidroxílico;

15.

D y D' representan radicales de la serie bencénica o naftalínica;

y

20.

R representa el radical de un aldehído, además de que

D, D' y R pueden contener un radical acilamínico o acilnilamínico, fibrorreactivo o no (eventualmente provisto de grupos de ácido sulfónico), o un grupo NO₂ o NH₂ y

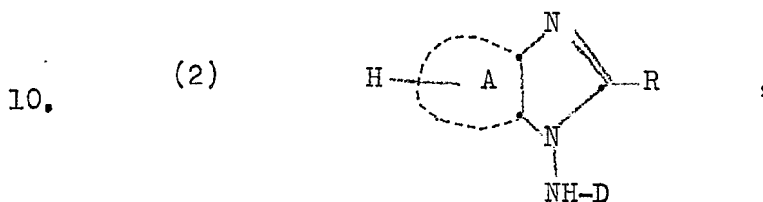
407163 407163



el grupo de amida de ácido sulfónico citado antes puede estar mono- o di-substituido, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

5. $D'-NH_2$

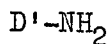
con un compuesto de 1H- o 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula



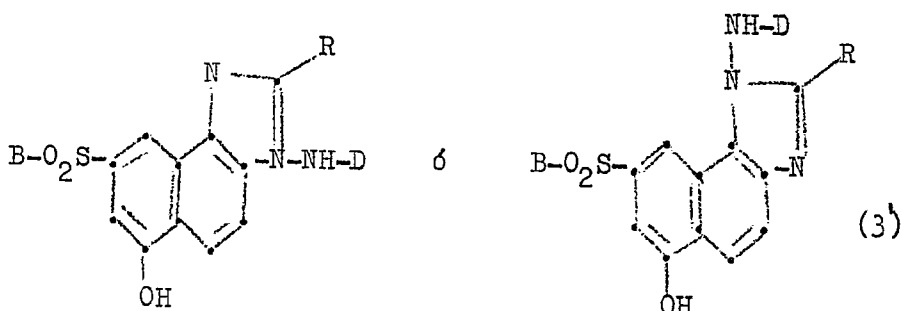
donde

15. A, D, D' y R tienen el mismo significado que antes, para formar un compuesto de la fórmula (1), y eventualmente convertirse luego este compuesto, mediante saponificación y acilación o mediante desdoblamiento de haluro de hidrógeno, en otro compuesto de la fórmula (1).

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



25. con un compuesto de 1H- o 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula



407163



donde

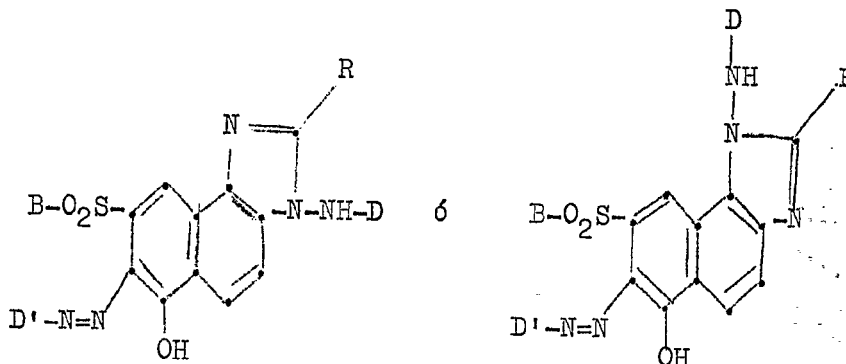
D, D' y R tienen el mismo significado que antes,
mientras que

B significa un grupo hidroxílico o un grupo

5. amínico (el cual puede estar mono- o di-subs-
tituido),

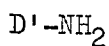
para formar un compuesto de la fórmula

10.



15.

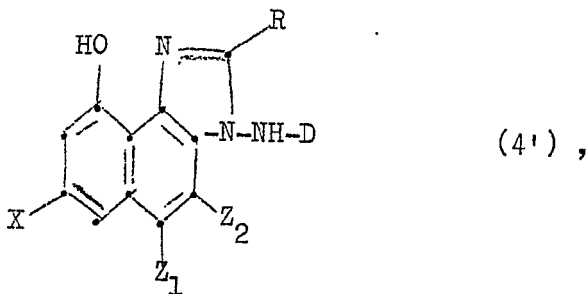
3. Procedimiento según la reivindicación 1
caracterizado por copularse el compuesto diazoico de
una amina de la fórmula



20.

con un compuesto de 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la
fórmula

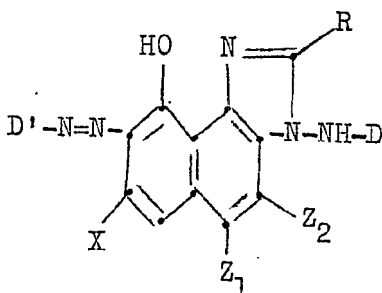
25.



para formar un compuesto de la fórmula



407163



(4)

5.

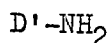
donde

X y Z₁, o X y Z₂, o solo Z₁ representan un grupo B-SO₂,
mientras que

10.

B, D, D' y R tienen el mismo significado que antes.

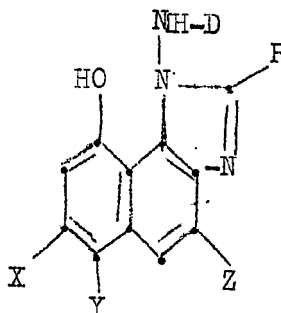
4. Procedimiento según la reivindicación 1.
caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una
amina de la fórmula



15.

con un compuesto de 1H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la
fórmula

(5')



20.

donde

X, o X y Z, o sólo Y representan un grupo B-SO₂,

25.

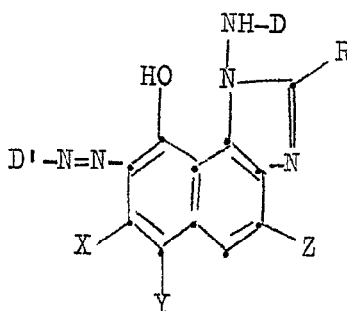
mientras que

B, D, D' y R tienen el mismo significado que antes,
para formar un compuesto de la fórmula





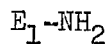
5.



(5)

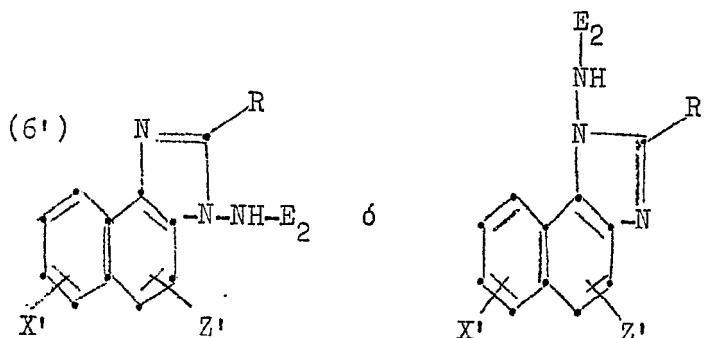
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

10.



con un compuesto de 1H- o 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula

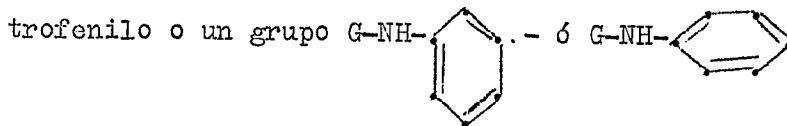
15.



20.

donde

R' significa un grupo de alquilo, fenilo o ni-

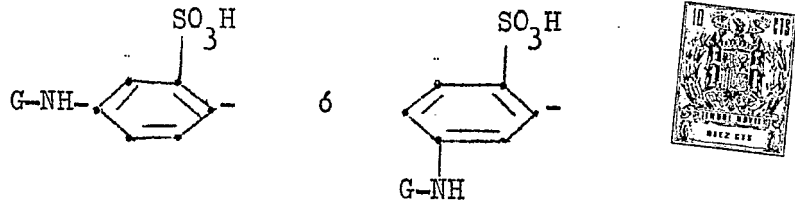


25.

E₁ y E₂, independientemente uno de otro, representan un radical de la fórmula



407163



5. o un radical fenilénico que lleva átomos de cloro o de bromo en posición orto o para o grupos NO₂ ;

G significa un radical acilamínico o acinilamínico fibrorreactivo o no, eventualmente provisto de grupos de ácido sulfónico;

10.

y

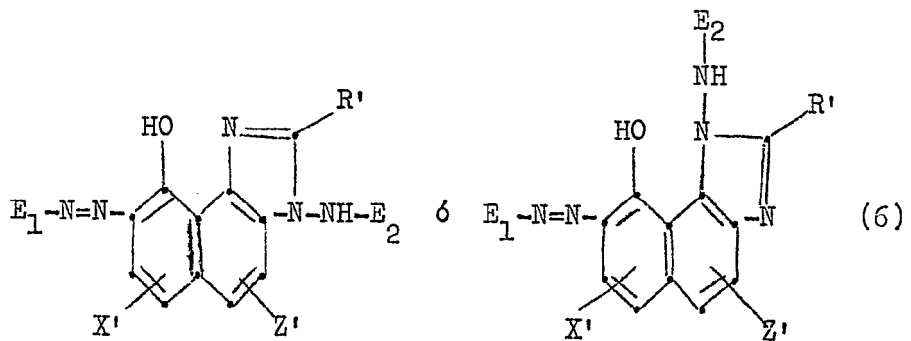
X' y Z', independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un grupo SO₃H, pero uno a lo menos de los dos símbolos X' y Z' es un

15.

grupo SO₃H,

para formar un compuesto de la fórmula

20.



25.

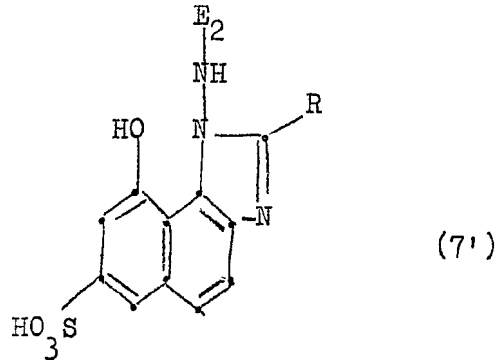
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado por copularse los compuestos diazoicos de una amina de la fórmula





con un compuesto de 1H-nafto-(1,2-a)-imidazol de la fórmula

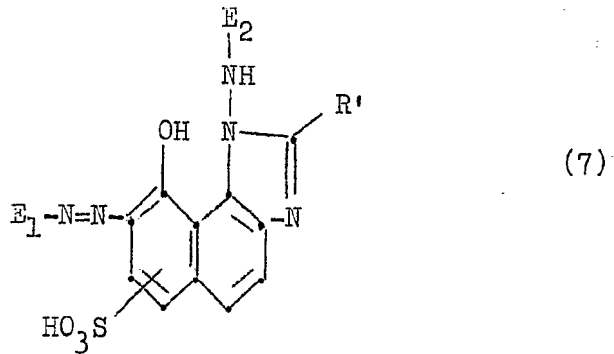
5.



10.

para formar un compuesto de la fórmula

15.



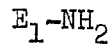
donde

20.

E₁, E₂ y R' tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

25.

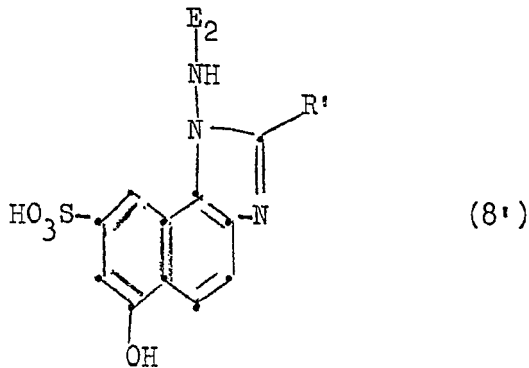


con un compuesto de 1H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula



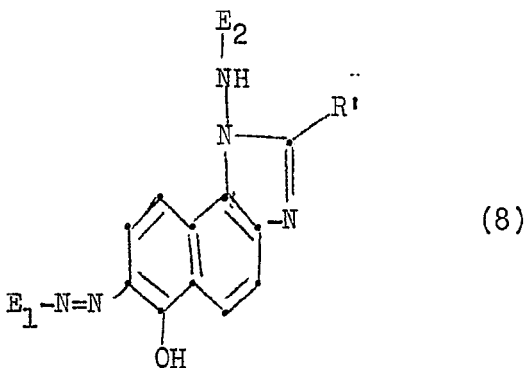


5.



para formar un compuesto de la fórmula

10.



15.

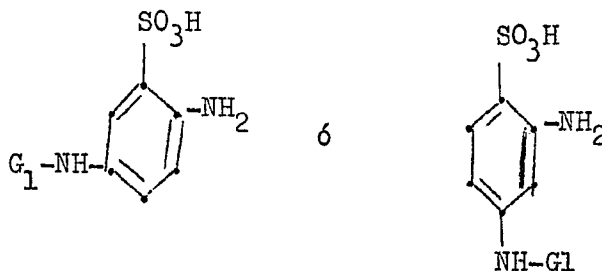
donde

R', E₁ y E₂ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

20.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5, 6 y 7, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

25.





con un compuesto de naftimidazol, en cuyo caso G_1 significa un radical acílico y, si se quiere, antes o después de la copulación puede introducirse en lugar de G_1 un grupo acilamínico fibrorreactivo G_2 , por acilación del respectivo grupo acilamínico saponificado, o puede convertirse en un grupo de acrílo o alfa-halogenacrilo una agrupación existente de mono- o di-halogenpropionilo, por desdoblamiento de haluro de hidrógeno.

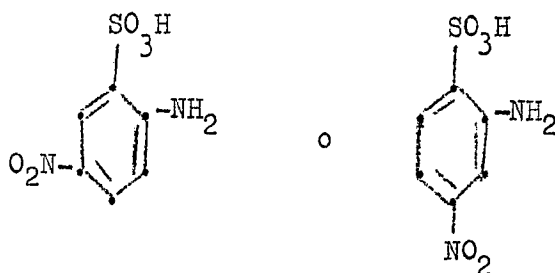
5.

9. Procedimiento según las reivindicaciones

10.

1, 5, 6 y 7, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

15.



con un compuesto de naftimidazol, reducirse ulteriormente el grupo nitro a grupo NH_2 y convertirse este grupo amínico, por acilación, en un grupo acilamínico fibrorreactivo G_2 .

20.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8

ó 9, caracterizado en que G_1 designa un grupo no fibrorreactivo de formilo, acetilo, propionilo, isopropionilo, benzoílo u oxalilo.

25.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 8

ó 9, caracterizado en que G_2 significa un radical fibrorreactivo de alfa-cloroacetilo, acrílo, alfa-cloro-

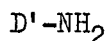


407163



- o bromo-acrilo, alfa-beta-dicloro- o dibromo-propionilo, beta-cloro-, beta-bromo-, fenilsulfonil- o beta-sulfato-etil-sulfonilo, 4,5-dicloropiracinon-6-il-1-propionilo o beta-(2,2,3,3-tetrafluorociclobutan)-acrilo, 2,6-dicloropirimidin-5-carbonilo, 2,3-dicloroquinoxalin-6-carbonilo, 1,4-dicloroftalacin-6-carbonilo, 2,2,3,3-tetrafluorociclobutan-carbonilo o 2-vinilsulfonil-(2,1,2)-bicicloheptan-5-carbonilo, vinilsulfonilo, beta-sulfato- o -dietilaminoetilsulfamoilo o 2-clorobenzotiazol-5- o -6-sulfonilo, 2,4,5-tricloropirimidilo-6, 2,4-difluoro-5-cloropirimidilo-6 o 2-metilsulfonil-4-metil-5-cloropiridilo-6, un radical de 1,3,5-triacinilo-6 que contiene en la posición 2 un átomo de cloro o de bromo, un grupo cuaternizado de piridinio o trimetilamonio o un grupo sulfo y en la posición 4 un átomo de cloro o de bromo, un grupo amínico (eventualmente substituido) o un grupo hidroxílico eterificado, o un radical de 2-cloro-1,3,5-triacinilo-6 que contiene en la posición 4 un átomo de cloro, un grupo amínico (substituido eventualmente por alquilo de peso molecular bajo, sulfometilo, hidroxialquilo, sulfato-etilo o grupos de fenilo substituido o insubstituido, sulfo- o carboxi-fenilo), un grupo de N-piperidilo o morfolinilo o un grupo de alcoxilo o alcoxialcoxilo.

25. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



407163

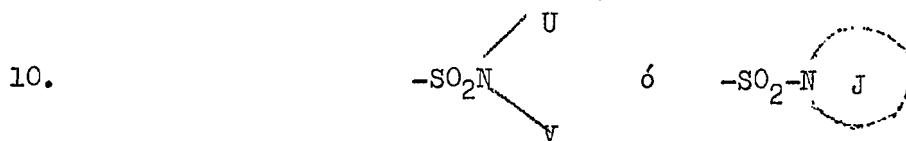


con un compuesto de 1H- o 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol de la fórmula (3'), (4') o (5'), para formar un compuesto de la fórmula (3) o (4) o (5), donde

5. X, Y, Z, Z₁, Z₂, D, D' y R tienen el significado expuesto en la explicación de estas fórmulas,

mientras que

B-SO₂ representa un grupo sulfonamídico de la fórmula



donde

15. U y V, independientemente uno de otro, significan un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo, hidroxialquilo, alcoxi- o ciano-alquilo, cicloalquilo o (cicloalquil)-alquilo o un radical de furfuri- lo, arilo o aralquilo y

20.
$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{J} \end{array}$$
 denota un anillo de morfolina, 1,4-tia- cina, piperacina, piperidina, pirroli- dina, imidazolidina o tiomorfolina.

13. Procedimiento para la preparación de colorantes de 1H- ó 3H-nafto-(1,2-d)-imidazol.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 67 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 Septiembre 1972

p.a.

JAIMES ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO