



Int. Cl.²: C09B

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

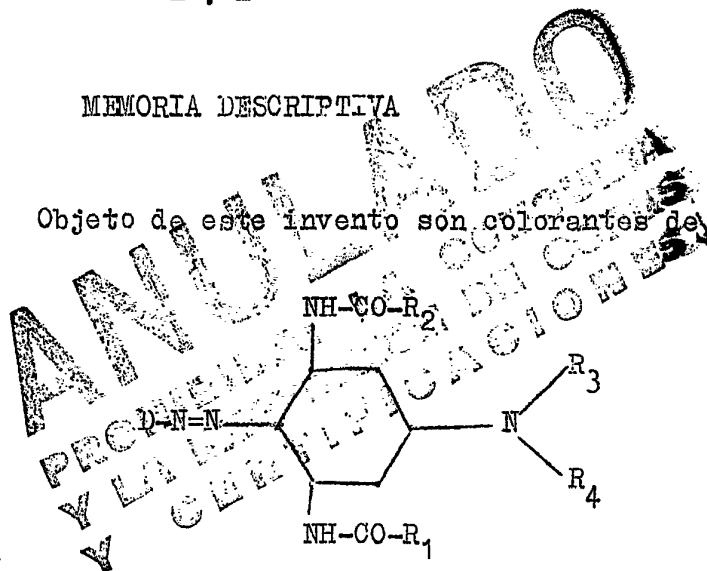
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AZOICOS"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASI-
LEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son colorantes de la fór-
mula

5.



en la que

D es el radical de un componente diazoico,

R₁ es un átomo de hidrógeno, un radical de arilo,

10.

alcoxilo, ariloxilo, alquilamino o arilamino o



un radical de (alquiloxi- o ariloxi)carbonilo o un radical de (alquiloxi- o ariloxi)carbonilalquilo o un radical de (ariloxi-, ariltio- o arilamino)alquilo o un radical de estirilo o un radical de aralquilo, tiofenilo o piridilo,

5.

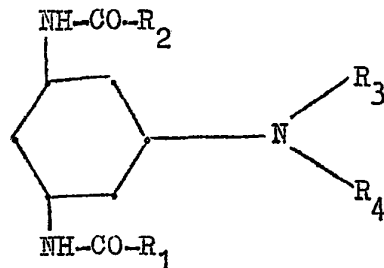
R₂ es un radical de alquilo insustituído o sustituido o lo mismo que R₁ y

R₃ y R₄ son radicales de alquilo eventualmente interrumpidos por lo menos mediante un heteroátomo y/o eventualmente sustituidos,

10.

Según la invención los colorantes se obtienen copulando un compuesto de diazonio de un compuesto diazoico con un componente de copulación de la fórmula

15.



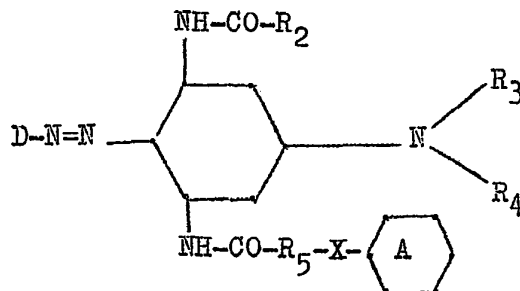
en la que

20.

R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Se prefieren particularmente los colorantes de las fórmulas

25.



en la que

R₅ es un grupo de alquilenos inferior de cadena rec-

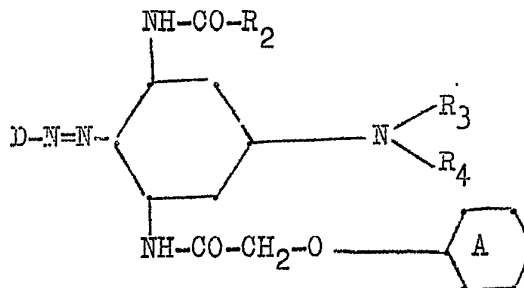


tilínea o ramificada,

X es -O-, -S- o -NH y

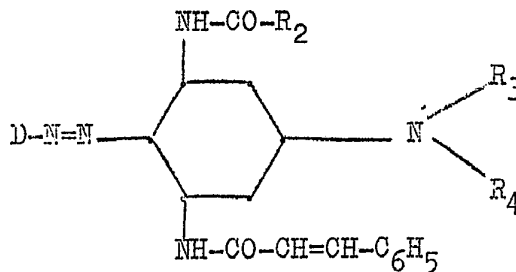
el radical A puede estar sustituido, como por ejemplo,

5.

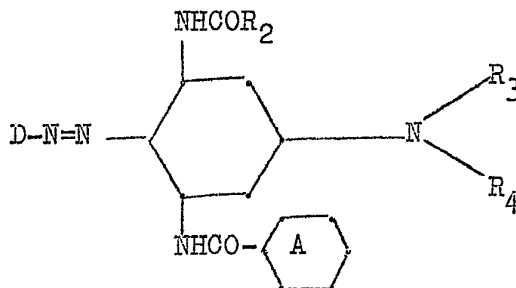


además los colorantes de las fórmulas

10.

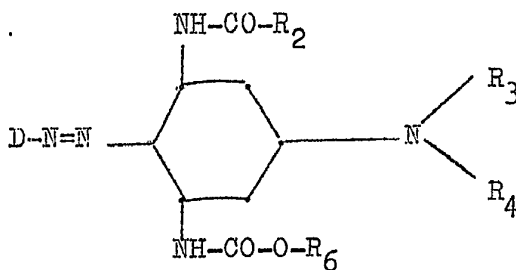


15.



20.

25.





en donde

R_6 es arilo o alquilo inferior.

En calidad de heteroátomos, que pueden interrumpir los radicales R_3 y R_4 , pueden entrar en consideración los átomos de nitrógeno, de azufre y, sobre todo, de oxígeno. Los radicales R_3 y R_4 se derivan normalmente de grupos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y los sustituyentes contienen de preferencia no más de 10 átomos de carbono.

- 10. Los radicales R_3 y R_4 son grupos de alquilo inferior, que pueden mostrar hasta 5 átomos de carbono. Pueden estar interrumpidos y/o substituidos mediante heteroátomos, como los átomos de azufre, de nitrógeno y, sobre todo, de oxígeno. En calidad de substituyentes pueden entrar en consideración uno o más átomos de halógeno, radicales de alquilcarboniloxilo, arilcarboniloxilo, alquilocarboniloxilo, ariloxicarboniloxilo, arilaminocarboniloxilo, alquilaminocarboniloxilo, ciano, fenilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilaminocarbonilo, arilaminocarbonilo, morfolinilcarbonilo, aminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilaminocarboniloxilo, arilaminocarboniloxilo, ariloxilo, arilcarbonilo, alquilcarbonilo o ftalimido. Los grupos de alquilo contenidos en los substituyentes, contienen de preferencia de 1 a 5 átomos de carbono y pueden estar substituidos mediante átomos de halógeno, en especial átomos de cloro o de bromo, grupos de alcoxilo, como grupos de metoxilo o butoxilo, grupos ciano, grupos de fenilo, o grupos de hidroxilo. Los radicales de arilo citados en la proposición son de preferencia radicales de fenilo. Estos radicales de fenilo o están insubstituidos o están substituidos mediante áto-
- 15.
- 20.
- 25.



mos de halógeno, como fluor, bromo o átomos de cloro, grupos de metoxilo o etoxilo, grupos nitro, de trifluormetilo o de alquilo, como los grupos de metilo, etilo, isopropilo o butilo.

5. A título de ejemplos de grupos de R_3 y R_4 cabe señalar los grupos de bencilo, beta-fenetilo, beta-cloroetilo, beta, beta, beta-trifluoretilo, beta, gamma-dicloropropilo, beta-cianoetilo, beta-etoxietilo o delta-metoxibutilo, beta-(acetil- o formil)-aminoetilo, formiloxialquilo, beta-acetiloxietilo, beta, gamma-diacetoxipropilo o gamma-butiriloxipropilo, beta-metansulfonietilo, beta-etansulfonietilo, vinilsulfonialquilo, fenilsulfonil-alquilo y beta-(p-clorobencensulfonil)-etilo, beta-metilcarbamiloxietilo, butilcarbamiloxietilo y beta-fenilcarbamiloxietilo, metoxicarboniloxi- o butoxicarboniloxietilo y o-, m- o p-(metoxi, etoxi, beta'-cloroetoxi-, isopropiloxi- o metil-)fenilcarboniloxietilo, gamma-acetamidopropilo, cianocalcoxialquilo, beta-carboxietilo, beta-cianoacetoxietilo, beta-benzoiloxietilo y beta-(p-alcoxi- o fenoxi-benzoil)-oxietilo.
- 10.
- 15.
20. En concepto de grupos hidrosolubilizantes que disocian acidez en agua, los cuales están excluidos de los nuevos colorantes, se entienden los substituyentes conocidos que imparten a los colorantes carácter aniónico, por ejemplo los grupos de ácido sulfónico o de ácido fosfórico.
25. De preferencia, D representa un radical de fenilo eventualmente substituido mediante átomos de halógeno o grupos de hidroxilo, ciano, tiociano, nitro, alquilo inferior, trifluormetilo, alcoxilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, benzoilo, metilbenzoilo, alcoxicarbonilo infe

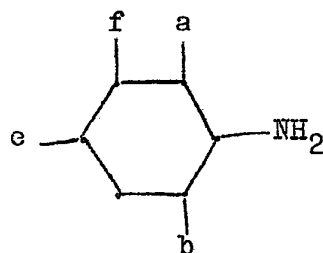


- rior, benciloxicarbonilo, ciclohexiloxicarbonilo, fenoxi-carbonilo, alcoxicarboniloxilo inferior, benciloxicarbonilo xilo, alquilarcarboniloxi inferior, benzoiloxilo, alquilarcarbonilamino inferior, benzoilamino, alquilsulfonilo inferior,
5. cloroetilsulfonilo, hidroxietilsulfonilo, aminosulfonilo (insustituido o mono- o di-sustituido por grupos de alquilo inferior), di-(hidroxietil)aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, (cloro- o metoxi)fenilaminosulfonilo, bencilaminosulfonilo, N-piperidilsulfonilo, N-morfolinosulfonilo, alquilsulfoniloxilo inferior, ciclohexilsulfoniloxilo, clorometilsulfoniloxilo, cianoetilsulfoniloxilo, fenilsulfoniloxilo, aminosulfoniloxi, (cloro o metoxi)fenilsulfoniloxilo, N-morfolinosulfoniloxilo, etileniminosulfoniloxilo, monoalquilo inferior- o dialquilo inferior-aminosulfoniloxilo, fenilaminosulfoniloxilo, N-fenil-N-(alquilo inferior)aminosulfoniloxilo, N-(metoxi- o cloro)fenilaminosulfoniloxilo, fenilamino, nitrofenilamino, dinitrofenilamino, fenilo, fenoxilo y/o acetilaminofenilo, un radical de fenilazofenilo (eventualmente sustituido por átomos de cloro o de bromo o de grupos de hidroxilo, ciano, nitro, alquilo inferior, trifluormetilo, alcoxilo inferior o fenoxilo), un radical de naftilo (eventualmente sustituido mediante grupos de metoxilo, etoxilo, fenilazo o dimetilaminosulfonilo), un radical de tiazolilo (eventualmente sustituido por átomos de cloro o de bromo o grupos de nitro, ciano, tiociano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquilo inferior-mercapto, fenilo, bencilo, fenetilo, cianoalquilo inferior, alcoxilo inferior-carbonilo, trifluormetilo, alquilo inferior-carbonilo y alquilo inferior-sulfonilo), un radical
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- de benzotiazolilo (eventualmente substituido por átomos de cloro o de bromo o grupos de ciano, tiociano, nitro, alquilo inferior, alcoxilo inferior, bencilo, feniletilo, alquilo inferior-sulfonilo, fenilo, alquilo inferior-mercapto,
5. alcoxilo inferior-carbonilo, alquilo inferior-carbonilo, tri fluormetilo, cianoetilsulfonilo, aminosulfonilo o mono- o di-alquilo inferior-aminosulfonilo), un radical de pirazoli lo (eventualmente substituido por grupos de ciano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alcoxilo inferior-carbenilo o fenilo),
10. un radical de tiadiazolilo (eventualmente substituido por grupos de alquilo inferior-sulfonilo, alcoxilo inferior, alquilo inferior, fenilo, alquilo inferior sulfonilo o alquilo inferior y mercapto), un radical de imidazoli lo (eventualmente substituido por grupos de nitro o de alquilo inferior),
15. un radical de tienilo (eventualmente substituido por grupos de nitro, alquilo inferior, alquilo inferior-sulfonilo, alcoxilo inferior-carbonilo o acetilo), un radical de isotiazolilo (eventualmente substituido por grupos de alquilo inferior, ciano o fenilo) y un radical de
20. benzoisotiazolilo (eventualmente substituido por grupos de alquilo inferior, de nitro o por átomos de halógeno). Grupos de alquilo inferior son, por ejemplo, los radicales de metilo, etilo, propilo, isopropilo e isobutilo.

25. El radical diazoico D se deriva preferentemente de aminas, que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos (sobre todo, un átomo de nitrógeno y 1 ó 2 átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como heteroátomos), en particular los de la fórmula



5. en la que
- a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o alquilsulfónico,
 - b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo, ciano o trifluormetilo,
 - e significa un átomo de halógeno o un grupo nitro, ciano, carbalcoxilo, arilazo o alquilsulfonilo,
 - f significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de carbalcoxilo o un grupo carbonamídico.
- 10.
- 15.

A título de ejemplos cabe reseñar :

- 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 3-amino-benzoisotiazol-2,1,
- el 3-amino-5-cloro-benzoisotiazol-2,1,
- el 3-amino-5-nitro-7-cloro-benzoisotiazol-2,1,
- 25. el 3-amino-5-cloro-7-bromo-benzoisotiazol-2,1,
- el 3-amino-5,7-dibromo-benzoisotiazol-2,1,
- la 2-ciano-4,6-dibromo-anilina,
- la 2-ciano-4-cloro-6-bromo-anilina,
- la 2-ciano-4,6-dicloro-anilina,



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



- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
la 3- ó 4-aminoftalimida,
el aminobenceno,
el 1-amino-2-trifluormetil-4-clorobenceno,
5. 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,
el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
10. 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,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,
15. el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxi-etilsulfonil)-benceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloro-etilsulfonil)-benceno,
el 1-amino-4-metilsulfonil-2-nitrobenceno,
el 1-amino-4-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
20. el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-diciano-6-diclorobenceno,
25. el éster ciclohexílico de ácido 4-amino-benzoico,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
y en particular
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno, además
las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- ó -4- sulfónico



- (como la N-metil o N,N-dimetil- o N,N-dietilamida,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-aminonafta-
lin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-aminobencen-
5. 2-, -3- o -4- sulfónico,
la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3- ó -4-
sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-2-,
-3- ó -4-sulfónico,
10. la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxi-etil)-1-aminobencen-
2-, -3- ó -4-sulfónico,
la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,
y los derivados N-sustituidos,
sulfamato de 2-, 3- ó 4-aminofenilo,
15. sulfamato de 2-amino-4-, -5- ó -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- ó 3-metoxifenilo,
20. 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,
25. N-sulfonato de O(3-aminofenil)-N-morfolina,
sulfonato de O(3-aminofenil)-N-piperidina,
sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N(N-metil-anilin)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dietil-3-amino-6-metilfenilo,



- sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dimetil-4-aminofenilo,
sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O,beta-cloroetil-O-(2-aminofenilo),
5. sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo) y
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo),
4-aminoazobenceno,
3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
10. 4-amino-2-nitroazobenceno,
2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
3,6,4'-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
15. 4'-cloro-4-aminoazobenceno,
2'- ó 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno y
amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico.

En lugar de los componentes azoicos que se han
20. mencionado antes, exentos de grupos ionógenos hidrosolubi-
lizantes, pueden emplearse también los que contienen gru-
pos fibro-reactivos, como por ejemplo :

- radicales s-triacinílicos que lleven en el anillo triací-
nico 1 ó 2 átomos de cloro o de bromo,
25. - radicales pirimidílicos que lleven en el anillo pirimidí-
lico 1 ó 2 átomos de cloro o bien 1 ó 2 grupos de arilsul-
fonilo o de alcansulfonilo,
- grupos mono- o bis-(gamma-halogen-beta-hidroxi-propil)-
amínicos,



- radicales beta-halogenetilsulfamílicos,
- grupos beta-halogenotoxínicos,
- grupos beta-halogenetilmercápticos,
- grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,
- 5. - grupos 2-clorobenzotiazolil-6-amínicos,
- radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-propilsulfamílicos;
- grupos cloroacetilamínicos,
- grupos alfa,beta-dibromopropionílicos,
- grupos vinilsulfonílicos y
- 10. - grupos 2,3-epoxipropílicos.

Componentes diazoicos fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo :

- la N,beta-cloroetil-3-cloro-4-aminobencensulfamida (clorhidrato),
- 15. la N,beta-cloroetil-4-aminobencen-sulfamida (clorhidrato),
- la 3-bromo-4-amino-omega-cloroacetofenona,
- la N,gamma-cloro-beta-hidroxi-propil-4-aminobencen-sulfamida,
- la N,beta-cloroetil-1-amino-4-naftilsulfonamida,
- la N,beta-cloroetil-1-amino-3,5-dicloro-bencensulfamida, y
- 20. la 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propoxi)-anilina.

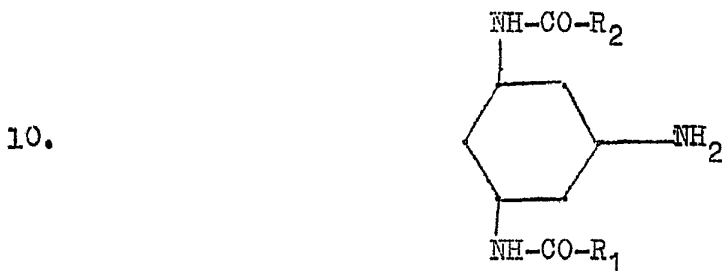
- La diazoación de dichos compuestos diazoicos puede, según la posición del grupo amínico correspondiente, efectuarse, por ejemplo, con ayuda de ácido mineral y nitrato sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.
- 25.

La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyen en



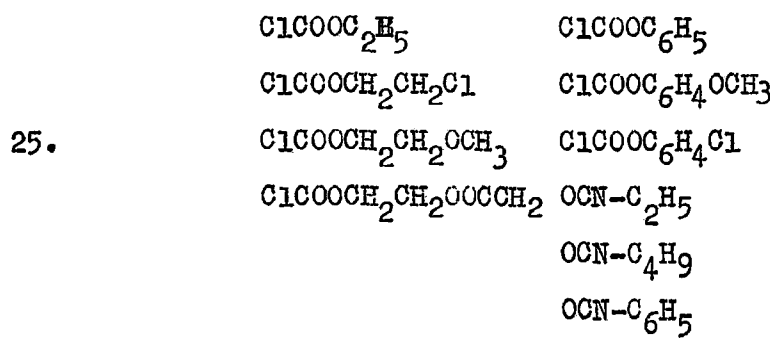
la rapidez de copulación, como, por ejemplo, dimetilformamida, piridina o las sales de éstas.

Los componentes de copulación se obtienen, por ejemplo, reduciendo 3,5-dinitro-anilina a 5-nitro-1,3-n-fenilendiamina. Luego se diacila la diamina y se la reduce catalíticamente a 1,3-diacilamino-5-amino-benceno. Este último compuesto, que corresponde a la fórmula



puede alquilarse en el grupo amínico libre de manera ya conocida, por ejemplo mediante reacción con óxido de etileno o mediante reacción con compuestos de halógeno (por ejemplo, ésteres de ácido cloroacético), reacción con epóxidos superiores y, eventualmente, acilación de los grupos hidroxílicos que se hayan podido originar.

20. Son agentes de acilación, por ejemplo, los haluros (y principalmente los cloruros) de ácido carboxílico, como el cloruro de benzoilo, así como los compuestos de las fórmulas

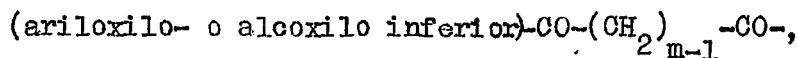


En calidad de radicales $-CO-R_1$ pueden entrar en



consideración :

los radicales de ácido dicarboxílico semiesterificados de la fórmula



5. en la que m es 1 - 9. Son aquí ejemplos, verbigracia el radical de metoxicarbonilcarbonilo, el radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-(CH}_2)_4\text{-CO}$ y el radical $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}$. Los radicales de acilo semiesterificados del ácido oxálico, como los radicales de las fórmulas $\text{CH}_3\text{-O-CO-CO-}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-CO-CO-}$,
10. $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$, $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O-CO-CO-}$ y $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$, los radicales de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, como los radicales de ciclohexancarboxilato, metilciclohexancarboxilato y dimetilciclohexancarboxilato; los radicales de ácidos carboxílicos aralifáticos, como los radicales de fenilacetato, beta-fenilpropionato,
15. fenoxiacetato, (p-nitro, p-acetato, o-butoxicarbonilo, o-metoxi, p-butoxi, p-metilo, p-bromo, 3,5-dicloro, p-etilo, p-cloro) fenoxiacetato, fenoxipropionato, fenoxibutirato, fenoxitioacetato, 3,5-diclorogeniltioacetato, p-metoxicarbonilfenilmercaptoacetato, alfa-fenilmercapto-propionato,
20. gamma(p-nitrofenil-mercaptobutirato, fenilaminoacetato, p-clorofenilaminoacetato, m-etilfenilaminoacetato, N,morfolinacetato, estirilcarbonilo y cinamilcarbonilo; los radicales de ácidos carboxílicos aromáticos, como los radicales
25. de benzoino, metilbenzoino, p-clorobenzoino, p-nitrobenzoino, 3,5-dinitrobenzoino, metoxibenzoino, 4-fenoxibenzoino, 4-fenilbenzoino, 4-fenil-mercapto-benzoino, 4-fenilazobenzoino, alfa-naftoino y beta-naftoino; y los radicales de ácidos carboxílicos heterocíclicos, como los radicales de



furoilo, nicotinilo, tiofeno-2-carbonilo o piridin-3- ó -4-carbonilo. Los radicales de acilo pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos o de sus semiésteres, como por ejemplo el radical $\text{CO}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CO}-$, en el que n es 1 - 7, por ejemplo los radicales de las fórmulas $-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}-\text{alquilo}$ ó $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{alquilo}$.

5.

Los radicales de acilo pueden derivarse asimismo de semiésteres alquílicos o arílicos de ácido carbónico, y R_1 y R_2 representan grupos de alcoxilo de C_1 a C_8 o grupos de fenoxilo eventualmente substituídos, como por ejemplo radicales de metoxilo, etoxilo, n-propiloxilo, isopropiloxilo, beta-cloroetoxilo, beta-metoxietoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, hexiloxilo, además radicales de fenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, carboetoxifenilo, metoxifenilo, metilfenilo o etilfenilo.

10.

15.

El radical COR_2 tiene la misma significación que $-\text{COR}_1$ y puede ser igual o diferente de $-\text{COR}_1$. Además puede representar un radical de ácido graso con por lo menos 2 átomos de carbono, insubstituído o substituído, como un radical de acetilo, propionilo, butirilo, 1-metilbutirilo, hexanoilo, crotonilo, octanoilo, decanoilo, dodecanoilo, hexadecanoilo, palmitilo o estearilo, además un radical de ácido glicolmetilmercaptoacético, cloroacetilo, un radical de alfa,beta-dibromo- ó dicloropropionilo, beta-bromopropionilo, 4-cloro-butirilo, cianoacetilo, acetoacetilo, etoxiacetilo, bromoacetilo, 2-fenilbutirilo, 4-benzoil-butirilo, 4-fenilbutirilo, ciclohexanbutirilo, 2-bromoestearilo, 11-bromoundecanoilo, palmitoilglicoilo y 3- y 4-hidroxibutirilo.

20.

25.



La expresión "inferior" junto al término "alquilo", "alcoxilo" o "alcanoilo", demuestra que el grupo o el componente orgánico del grupo tiene 5 átomos de carbono a lo sumo.

5. Los nuevos compuestos, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos sirven excelentemente para teñir y estampar cuero, lana, seda y, sobre todo, fibras sintéticas, como por ejemplo fibras de acrílo o de acrilonitrilo, de poliacrilonitrilo o de polímeros mixtos a base de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, de polímeros mixtos a base de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretano, poliolefinas, como polipropileno modificado básicamente, modificado con níquel o no modificado, triacetato y 2 1/2-acetato de celulosa y en particular fibras de poliamida, como nylon-6, nylon 6,6 o nylon-12, y de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol ó 1,4-dimetilciclohexano,
10. lo mismo que polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.
- 15.
- 20.

25. La tinción de dichos materiales de fibra con los colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua conforme a este invento se efectúa de preferencia en dispersión acuosa. Si los colorantes conforme a esta invención contienen en el componente diazoico, grupos hidrófilos (como, por ejemplo, uno o varios grupos de hidroxialquilo, carbonamidas o sulfonamidas) lo mejor es aplicarlos a partir de un baño de disolvente. Resulta pues conveniente dividir con finura los



representantes utilizados como colorantes de dispersión, mediante molturación con coadyuvantes textiles (como, por ejemplo, dispersantes y, posiblemente, otras materias auxiliares de la molturación). Con el secado consecutivo se obtienen preparados colorantes constituidos por el coadyuvante textil y el colorante.

5.

Por ejemplo, cabe citar como dispersantes del grupo no iónico utilizables con ventaja: los productos de adición de 8 moles de etileno a 1 mol de 1-terciocetilfenol, de 15 o bien 6 moles de óxido de etileno a aceite de ricino,

10.

de 20 moles de óxido de etileno al alcohol $C_{16}H_{33}OH$, los productos de adición de óxido de etileno a di-(alfa-fenil-etil)-fenoles, los tioésteres tercidodecíclicos de óxido de polietileno, el éter poliaminopoliglicólico o los productos de adición de 15 o respectivamente 30 moles de óxido de etileno a 1 mol de amina $C_{12}H_{25}NH_2$ ó $C_{18}H_{37}NH_2$.

15.

En concepto de dispersantes aniónicos cabe señalar: los ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes de la serie grasa con 8 a 20 átomos de carbono, de los aductos de óxido de etileno de las amidas respectivas del ácido graso o de fenoles alquilados con 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico; los ésteres de ácido sulfónico con radicales alquílicos de 8 a 20 átomos de carbono; los productos de sulfatación de grasas insaturadas y aceites insaturados; los ésteres de ácido fosfórico con radicales alquílicos de 8 a 20 átomos de carbono; los jabones de ácido graso y asimismo los sulfonatos de alquilarilo, los productos de condensación de formaldehído con ácido naftalinsulfónico y los sulfatos de lignina.

20.

25.



Dispersantes catiónicos apropiados son los compuestos de amonio cuaternarios, que contienen radicales alquílicos o aralquílicos con 8 a 20 átomos de carbono.

- Además de los dispersantes, los preparados colorantes pueden contener todavía disolventes orgánicos, en particular los de punto de ebullición superior a 100°C, preferentemente miscibles con el agua, como el éter mono- y di-alquilglicólico, el dioxano, la dimetilformamida o la dimetilacetamida, la tetrametilensulfona o el sulfóxido de dimetilo. Con ventaja, el colorante, el dispersante y el disolvente pueden molerse reunidos.
- 5.
- 10.

- La tinción de las fibras de poliéster en dispersión acuosa con los colorantes difícilmente solubles en agua conforme a este invento se efectúa con los procedimientos usuales para los materiales de poliéster. Los poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes se tiñen de preferencia a temperaturas por encima de 100°C, con presión. Pero la tinción puede efectuarse también al punto de ebullición del baño tintóreo, en presencia de cromatóforos, por ejemplo fenilfenoles, compuestos policlorobencénicos o coadyuvantes semejantes, o bien por el procedimiento de Thermosol, o sea fulardeo con tratamiento consecutivo en caliente (por ejemplo, termofijación), a 180-210°C.
- 15.
- 20.
- 25.
- Las fibras de 2 1/2-acetato de celulosa se tiñen preferentemente a temperaturas de 80 a 85°C, mientras que las fibras de triacetato de celulosa se tiñen con ventaja al punto de ebullición de baño tintóreo. Cuando se tiñe fibras de 2 1/2-acetato de celulosa o de poliamida, huelga el empleo de cromatóforos.

Las tinturas que se obtienen con el procedimiento aquí expuesto, pueden someterse a un tratamiento ulterior; por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

5. En lugar de aplicación por impregnación, los compuestos así indicados pueden, según este procedimiento, 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), contiene el colorante finamente disperso.
- 10.

Por otra parte, pueden teñirse también, por ejemplo, fibras sintéticas (como poliésteres y poliamidas) en baños de disolvente orgánico, como una mezcla de percloroetileno y dimetilformamida o en percloroetileno puro.

15. Por el procedimiento de este invento se obtienen tinturas y estampados intensos, de buenas propiedades de solidez, en particular buena solidez a la termofijación, a la sublimación, al plegado, al gas de escape, a la sobretinción a la limpieza en seco, al cloro y a la humedad, como solidez al agua, al lavado y al sudor.
- 20.

- Los nuevos colorantes insolubles en agua pueden utilizarse también para la tinción de poliamidas, poliésteres y poliolefinas en la hilatura. El polímero que se ha de teñir, de conveniencia en forma de polvo, de grano o de recortes, como solución mixta 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 distribuir homogéneamente los colorantes en la solución o en la fusión del po-
- 25.



límero, se elabora la mezcla de manera conocida por colada, prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.

En los ejemplos que siguen, mientras no se advier-

5. ta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Formulación 1.-

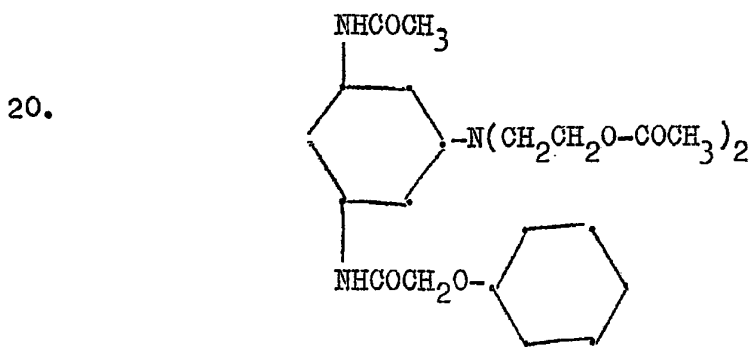
10. a) 150 partes en volumen de solución acuoso-metanólica de sulfhidrato sódico se adicionan según la proscripción de Hodgson y Ward, J. Chem. Soc. 1948 242, lentamente a una solución que hierve débilmente de 22,5 partes de 3,5-dinitroacetanilida en 350 partes de metanol. Tras finalizar la adición (es decir después de aproximadamente media hora) se
15. hierve a reflujo todavía la mezcla durante 2 horas. Se filtra caliente y el filtrado se concentra y se enfria, después de lo cual se separa por cristalización la 3-amino-5-nitroacetanilida en hojuelas anaranjadas, punto de fusión 202-204°.
20. b) 19,0 partes de cloruro fenoxiacetílico se adicionan lentamente a una solución de 19,5 partes de 3-amino-5-nitroacetanilida en 100 partes de piridina, después de lo cual se enfria a 10-15°. La mezcla se agita todavía durante 1 hora lentamente y luego se vierte en 1000 partes de ácido clorhídrico diluido enfriado con hielo. (800 partes de agua helada:
25. 200 partes de ácido clorhídrico concentrado). El 3-acetamino-5-fenoxiacetamidobenceno precipitado, se filtra, se lava y se soca. Tras la recristalización en alcohol, el producto funde a 192-195°.
- c) 150 partes en volumen de solución de sulfhidrato sódico



LN se adicionan a una solución de 100 partes del producto obtenido según (b) en 100 partes de dimetilformamida, que se mantienen en un baño a 100°. Tras finalizar la adición se mantiene la mezcla otras 2 horas a 100°. La mezcla se filtra

5. caliente y el filtrado se concentra hasta sequedad. Se obtiene un residuo vítreo que se agita con agua. La masa cristalina originada se filtra y la 3-acetamida-5-fenoxiacetamida-anilina obtenida se recristaliza en acetonitrilo, punto de fusión 206-208°.

- 10. (d) Una mezcla de 29,9 partes del producto del párrafo(c), 100 partes de ácido acético, y 5,0 partes de óxido de etileno líquido se agitan en un recipiente cerrado a temperatura ambiente hasta que se reconoce mediante cromatografía de capa delgada que se ha totalizado la reacción, la cual dura
- 15. aproximadamente de 6 a 7 horas. Luego se destila el disolvente y la bis-hidroxi-etil-anilina obtenida se acetila en forma usual con anhídrido acético. El producto de la fórmula



25. se aísla en forma oleosa y se utiliza sin tratamiento ulterior para la preparación de los colorantes azoicos.

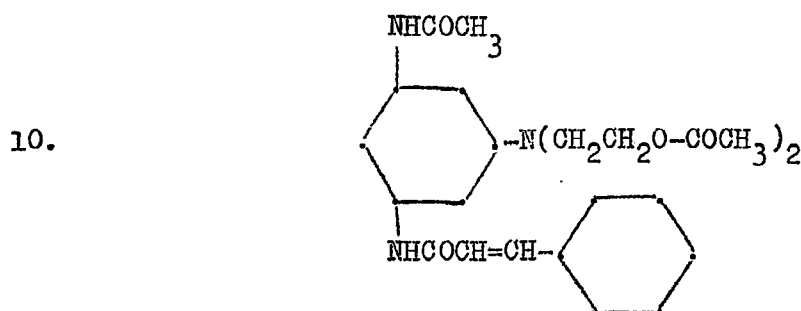
Formulación 2.-

19,5 partes de 3-amino-5-nitro-acetanilida se aci



lan con 18,0 partes de cloruro cinamóilico como en la formulación 1 (b). La 3-cinamoilamino-5-nitroacetanilida obtenida recristaliza en acetonitrilo y funde a 268-269°.

5. 32,5 partes del compuesto de cinamoilamino se reducen como en la formulación 1 (c) con solución de sulfhidrato sódico. El compuesto amínico se bis-hidroxieta y acetila luego. Se obtiene el compuesto de la fórmula

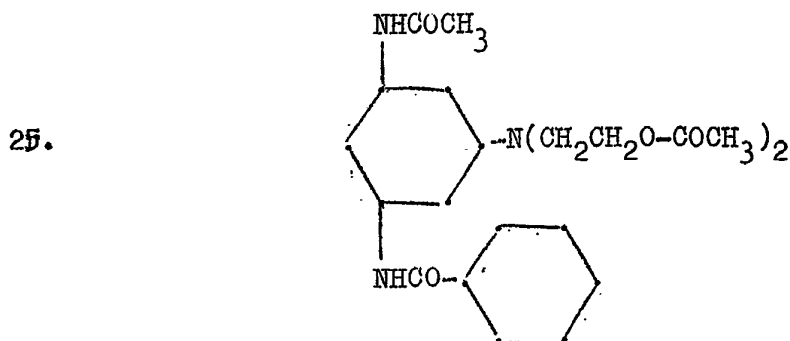


como aceite incoloro.

15. Formulación 3.-

3-amino-5-nitro-acetanilida se acila como en la formulación 1, pero en lugar de 18 partes de cloruro fenoxia cetílico se utiliza 15,5 partes de cloruro de bonzoilo. El 3-acetanido-5-benzamidonitrobenzeno obtenido (punto de fusión 232-235°) se reduce como en la formulación 1, se bis-hidroxieta y acetila de forma que se obtiene el componente de copulación de la fórmula

20.

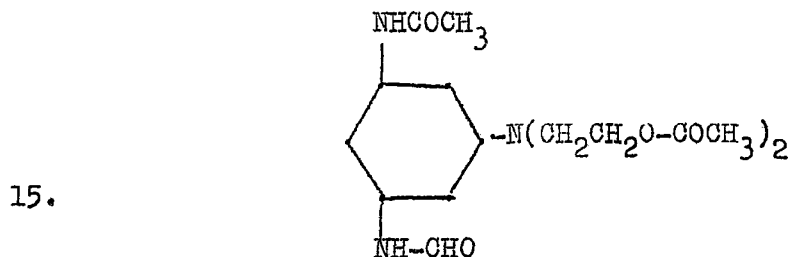




que se utiliza ulteriormente en calidad de aceite.

Formulación 4.-

Una mezcla de 19,5 partes de 3-amino-5-nitro-acetani-
 5. lida y 70 partes de ácido fórmico al 85% se calienta duran-
 te 1 hora en baño maria hirviente. Tras el enfriado se fil-
 tra el precipitado cristalino de 3-acetamido-5-formamido-ni-
 trobenzeno, se lava y se seca. El punto de fusión asciende a
 260-262°. El producto se reduce luego como se ha descrito en
 la fórmula 1, se hidroxietila 2 veces en el grupo amino for-
 10. mado y por último se acetila. Finalmente se obtiene el com-
 ponente de copulación de la fórmula



como aceite incoloro.

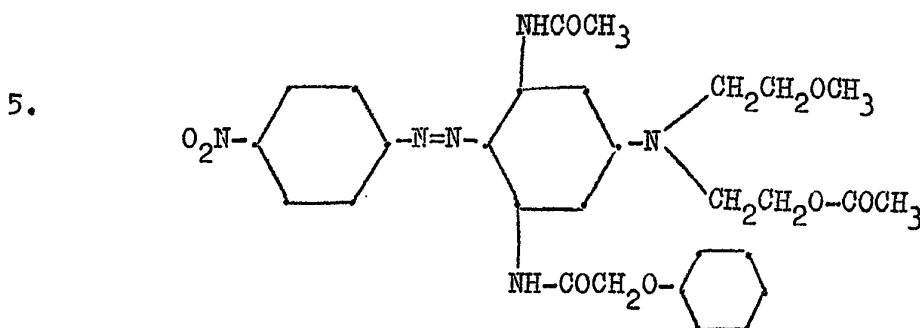
Ejemplo 1

Se disuelven con calentamiento 13,8 partes de p-ni-
 20. tranilina en 30 partes de agua y 30 partes de ácido clorhí-
 drico concentrado.

Se vierte la solución en 80 partes de hielo tritu-
 rado y se trata con 6,9 partes de nitrito sódico la suspen-
 sión resultante. Se agita la mezcla hasta que se ha origina-
 25. do una solución diazoica incolora y límpida. Se añade cauto-
 losamente a una solución de 44,3 partes de N-acetoxietil-N-
 -metoxietil-3-acetamido-5-fenoxiacetamido-anilina en 300
 partes de una mezcla de ácido acético y ácido propiónico
 (5:1), que se mantiene a 0-5°. La mezcla se agita durante



algún tiempo a esta temperatura y por último se la diluye con agua, con lo que precipita el colorante de la fórmula



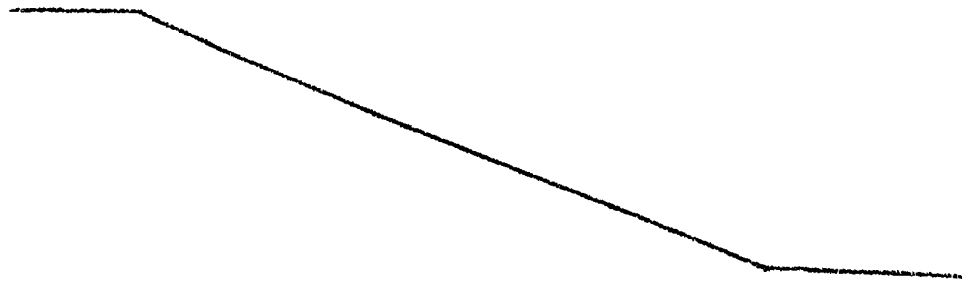
10. que se separa por filtración, se lava y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliéster con maticos rojos azules brillantes, de propiedades de solidez características.

Ejemplo 2.-

15. A la temperatura del ambiente, se añaden despacio y agitando 21,75 partes de 6-cloro-2,4-dinitro-anilina a 100 partes en volumen de ácido nitrosil-sulfúrico 1N. Después de media hora de agitación, se vierte la solución en 500 partes de hielo triturado. Eventualmente se destruye de la manera ordinaria, mediante adición de óxido sulfamínico,

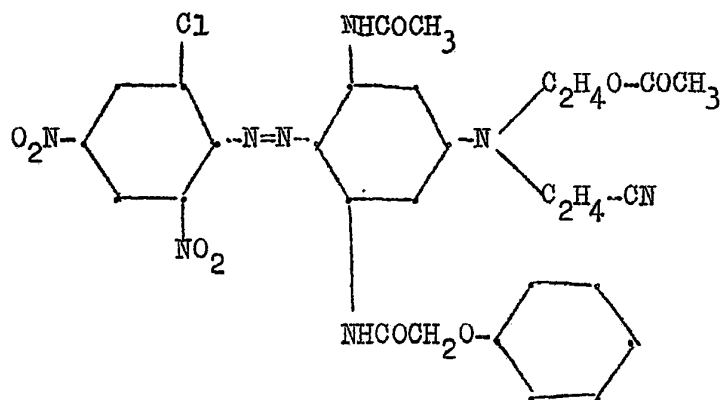
20. el ácido nitroso sobrante. Luego se añade despacio la solución límpida a una solución de 43,8 partes de N,beta-cianoetil-N,beta-acetoxietil-3-acetamido-5-fenoxiacetamido-anilina en 300 partes de una mezcla de ácido acético y ácido propiónico (5:1). Se obtiene tras la elaboración el colorante de la fórmula

25.





5.



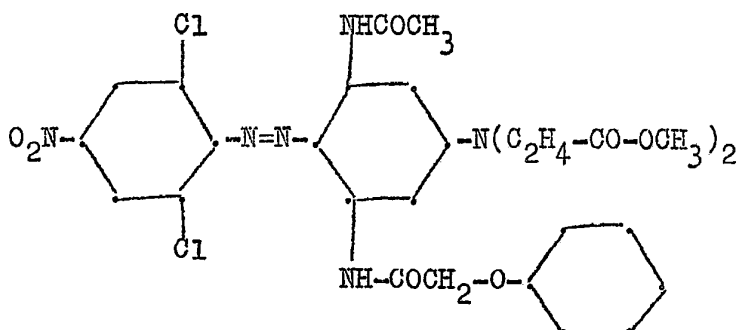
10.

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

Ejemplo 3.

En forma análoga al ejemplo 2 se diazoa 6-cloro-2,4-dinitroanilina y se copula con N,N-di-beta-metoxicarbonyletil-3-acetamido-5-fenoxiacetamido-anilina. Se obtiene el colorante de la fórmula

15.



20.

que tiñe las fibras de poliéster con matices de un rojo rubí, de buena solidez a la luz y buena resistencia al calentamiento en seco.

25.

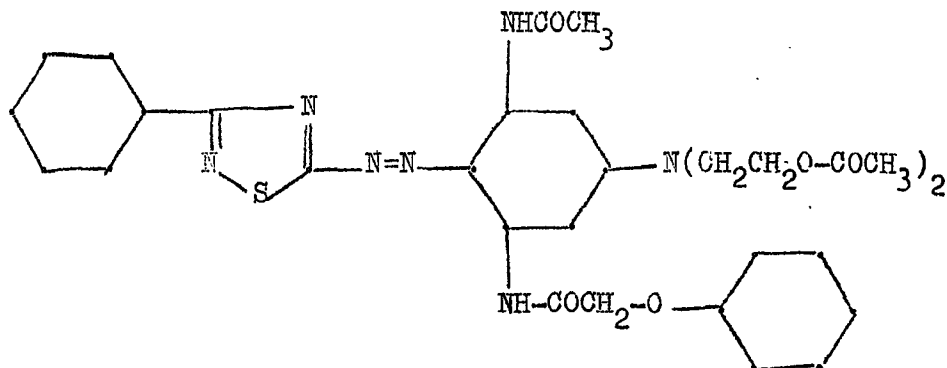
Ejemplo 4.

Se disuelven mediante agitación a la temperatura del ambiente 17,7 partes de 2-amino-4-fenil-1,3,5-tiadiazol en 250 partes de ácido fosfórico al 85%. Se enfria la solución hasta temperaturas de -10° a -12°, se la trata con 0,1



- parte de bromuro potásico, y con 6,9 partes de nitrito sódico seco y se la agita durante 3 horas a la misma temperatura. Luego se añade la mezcla, despacio y agitando, a una solución enfriada hasta 5°, de 47,1 partes de N,N-di-beta-acetoxietil-3-acetamido-5-fenoxiacetamido-anilina en 300 partes de una mezcla de ácido acético/ácido propiónico (5:1). Se agita la mezcla por 2 horas todavía y a continuación se precipita con agua el colorante, de la manera ordinaria. Se obtiene el colorante de la fórmula

10.



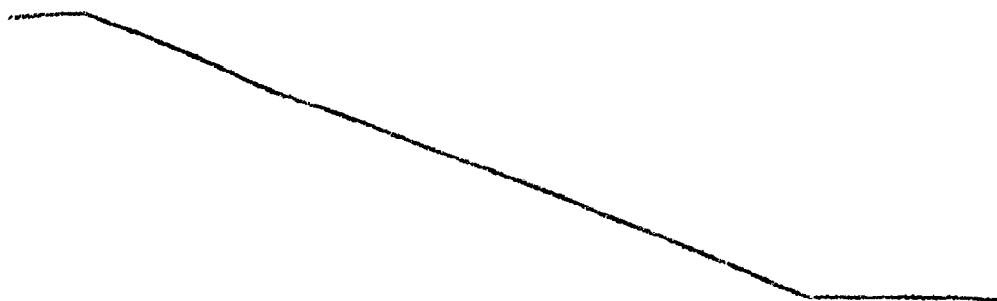
15.

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

20.

De manera análoga se obtienen los colorantes relacionados en la tabla que sigue, en la cual los símbolos se refieren a la primera fórmula que se ha expuesto en la definición del invento.

25.





TABLA

Nº	D	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	matiz sobre poliéster
5	6-cloro-2,4-dinitro-anilina	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	violeta
6	4-amino-omega-cloroacetofenona	"	"	"	"	rojo-anaranjado
7	4-N,N-dimetilamino-sulfonil-anilina	C ₂ H ₅	CH ₂ OC ₆ H ₄ - -Cl(-p)	"	C ₂ H ₄ CN	escarlata
8	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	rojo
9	3-amino-6-metilbenzotiazol	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₄ - -NO ₂ (-p)	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	azul
10	2-benzoil-4-nitroanilina	"	"	"	"	rojo
11	2-ciano-4-nitroanilina	"	CH ₂ OC ₆ H ₄ - -COCH ₃ (-p)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	violeta
12	5-amino-3-fenil-1,2,4-tiazol	"	"	"	"	rojo
13	2,4-dinitroanilina	"	CH ₂ OC ₆ H ₄ - -COOC ₄ H ₉ (o)	C ₂ H ₄ CN	"	violeta rojizo
14	2-amino-5-nitrotiazol	"	"	"	"	azul
15	6-cloro-2-ciano-4-nitroanilina	"	C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	azul rojizo
16	2-amino-6-nitrobenzotiazol	"	"	"	"	violeta
17	4-nitroanilina	C ₂ H ₅	CHOC ₆ H ₅ CH ₃	"	"	rojo
18	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ CN	rojo rubí
19	2-cloro-4-metilsulfonil-anilina	"	"	"	"	rojo anaranjado
20	2-ciano-4-nitroanilina	C ₃ H ₇	CH ₂ SC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃	rojo
21	2-amino-1-metiltiazol	"	"	"	"	"



TABLA (cont.)



Nº	D	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	matiz sobre poliéster
22	2-amino-6-dimetil-aminosulfonilbenzotiazol	CH ₃	CH ₂ SC ₆ H ₃ Cl ₂ --(-2,5)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃	violeta
23	2-amino-6-etoxiben-zotiazol	"	CH ₂ SC ₆ H ₄ - -COOCH ₃ (-p)	"	"	rojo
24	4-nitro-2-trifluor metil-anilina	H	CH(CH ₃)- -SC ₆ H ₄	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	rojo anaranjado
25	6-cloro-2,4-dinitroanilina	"	(CH ₂) ₃ SC ₆ H ₄ - -NO ₂ (-p)	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	violeta azulado
26	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	CH ₃	CH ₂ NHC ₆ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ CN	rojo
27	ácido-2-amino-5-nitrobenzoico	"	CH ₂ NHC ₆ H ₄ - -Cl(-p)	"	"	rojo amarillento
28	3-amino-5,7-dibromobenzoisotiazol-2,1	"	CH ₂ NHC ₆ H ₄ - -C ₂ H ₅ (-m)	C ₂ H ₄ OCH ₃	"	azul
29	4-nitroanilina	"	CH ₂ N 	C ₂ H ₄ CN	"	rojo
30	2-ciano-4-nitroanilina	"	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	violeta
31	"	"	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(-p)	"	"	"
32	"	"	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (-p)	"	"	"
33	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	C ₆ H ₅	"	"	rojo rubí
34	"	"	C ₆ H ₄ Cl(-o)	"	"	"
35	"	"	C ₆ H ₃ (NO ₃) ₂ --(-3,5)	"	"	"
36	6-cloro-2,4-dinitroanilina	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	"	"	violeta azulado
37	6-cloro-2-ciano-4-nitroanilina	CH ₃		C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	azul



TABLA (cont.)

Nº	D	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	matiz sobre poliéster
38	2-benzoil-4-nitroanilina	CH ₃		C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	rojo
39	4-nitroanilina	"		"	"	"
40	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	CH=CHC ₆ H ₅	"	"	rojo rubí
41	2,6-dicloro-4-nitroanilina	H	"	"	"	"
42	6-bromo-2-ciano-4-nitroanilina	"	-CH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	azul marino
43	"	"	H	"	"	"
44	2-amino-4-fenil-1,3,5-tiadiazol	CH ₃	CH ₂ CN	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	rojo
45	2-cloroetilsulfonil-anilina	"	"	"	"	rojo anaranjado
46	4-nitroanilina	"	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃	rojo violeta
47	2-amino-6-nitrobenzotiazol	"	"	"	"	"
48	2-ciano-4-nitroanilina	"	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	"
49	"	H	"	"	"	"
50	2,6-dicloro-4-nitroanilina	CH ₃	NHC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	rojo rubí
51	"	"	NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(-p)	"	"	"
52	2-metoxi-4-nitroanilina	"	NHC ₄ H ₉	C ₃ H ₆ OCOCH ₃	C ₃ H ₆ OCOCH ₃	rojo
53	4-nitroanilina	NHC ₄ H ₉	"	"	"	"
54	2-amino-5-acetil-3-nitrotiofeno	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ COO ₂ CH ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	azul



TABLA (cont.)

Nº	D	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	matiz sobre poliéster
55	5-amino-1-metil-4-nitroimidazol	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	violeta
56	2-amino-6-carboe- toxibenzotiazol	"	"	"	"	"
57	3-aminopiridina	"	"	C ₂ H ₄ COOC ₆ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₆ H ₅	rojo amarillento
58	5-amino-3-metil-1-fenilpirazol	"	"	C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅	C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅	"
59	éster bencílico del ácido 4-aminobenzoico	"	"	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	rojo
60	dimetilamida del ácido 1-amino-2,5-dicloro-4-sulfónico	"	"	"	"	"
61	"	"	-(CH ₂) ₄ - -COOC ₂ H ₅	"	"	"

Prescripción tintórea (poliéster acuoso)

Se muele en húmedo una parte del colorante obtenido según el ej. 1 con 2 partes de una solución acuosa al 50% de la sal sódica del ácido dinaftilmetansulfónico.

20.

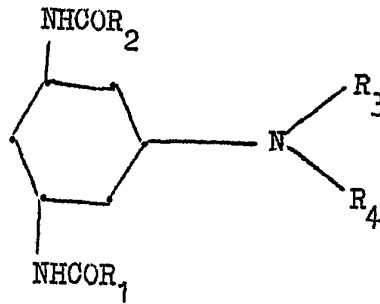
Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazoldisulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Diluyendo con agua, se prepara con esto, un baño tintóreo de 4000 partes.

25.

En este baño se introducen, a 50°, 100 partes de materia fibrosa de poliéster, limpia y se aumenta la temperatura en el curso de ½ hora de 120 a 130° y se tiñe durante 1 hora a esta temperatura, en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura rojo anaranjada vigorosa, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

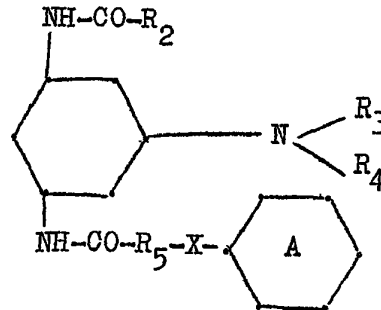


5.



2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de un componente de copulación de la fórmula

10.



15. en la que

R₅ es un grupo de alquileo inferior rectilíneo o de cadena ramificada,

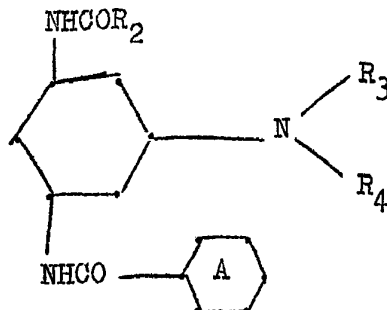
X es -S-, -NH- o -O-

El radical A puede estar sustituido.

20.

3.- Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de componentes de copulación de la fórmula

25.

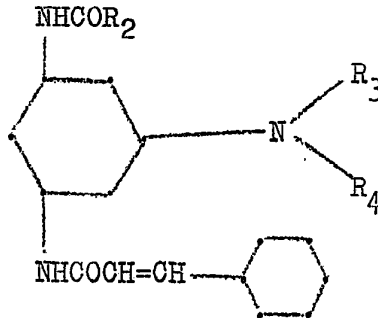




en la que

A puede estar substituido,

- 4.- Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de componentes de copulación de la fórmula
- 5.



10.

- 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un compuesto de diazonio de benceno, quinolina, benzotiazol, tiazol, isotiazol, benzisotiazol, benzoxazol, benzimidazol, triazol, pirazol o tiadiazol.
- 15.

- 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se parte de componentes de copulación y componentes diazoicos, que no contienen substituyentes formadores de iones.
- 20.

7.- Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 25.

Madrid, a 17 Noviembre 1972

p. a. JAIME ISERN
p. p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO

MLA