



410441

Nº 410.441

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

entidad japonesa, domiciliada en No. 15,
Kitahama 5-Chome, Higashi-Ku, Osaka-Shi,
Osaka, Japón, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DERIVADOS
DE METINO"

= = = = =

Inventores: Tsuneo Ikeda, Katsunobu Sato,
Hiroshi Sugiyama

Prioridades: Solicitudes de patente en Japón
nº 3484/1972 y nº 37916/1972 de
fechas 28 Diciembre 1971 y 14
Abril 1972, respectivamente.

410441

28



Fe 9-10-75

Int. Cl. 2: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

5. Esta invención se refiere a la preparación de nuevos derivados de metino y, particularmente, para preparar un derivado de cumarina (tinte amarillo) utilizando tales compuestos de metino. - - - - -

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

10. Los derivados de cumarina descritos en la patente belga 745740-Q y en la patente alemana 7001885 son adecuados para teñir y estampar fibras hidrófobas, tales como fibras de acetato, poliéster o poliamida, y son también utilizados para colorear resinas sintéticas tales como polietileno, poliestireno, polipropileno, cloruro de polivinilo o metacrilato de polimetilo. Emiten una fuerte fluorescencia amarilla bajo rayos ultravioletas o luz solar y dan un color amarillo muy vivo que tiene buena solidez a la luz. - - - - -

15. Sin embargo, hasta los esfuerzos de los inventores de la presente, no se hallaba procedimiento alguno disponible en la técnica para producir los derivados de cumarina indica-
20.

410441



dos en las anteriores patentes, que fuera suficiente para la producción industrial. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

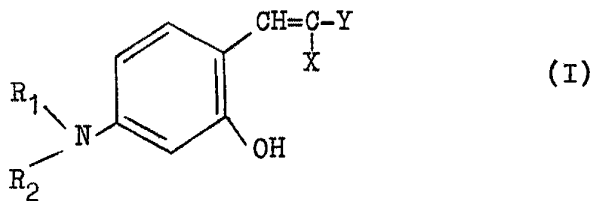
5. Los inventores de la presente, después de estudios extensivos, han logrado un procedimiento para la producción de tales derivados útiles de cumarina con ventajas industriales y han hallado nuevos compuestos de metino que son muy activos y que pueden hacerse reaccionar con varios compuestos, los cuales compuestos de metino son especialmente útiles para

10. la producción de tales derivados de cumarina con ventaja industrial. - - - - -

Es un objetivo de esta invención proporcionar un procedimiento de fabricación de nuevos compuestos de metino reactivos con varios compuestos. - - - - -

15. Otro objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para preparar tintes amarillos del tipo cumarina con grandes ventajas comerciales, utilizando tales nuevos compuestos de metino. - - - - -

20. La presente invención proporciona un compuesto de metino de la fórmula (I)

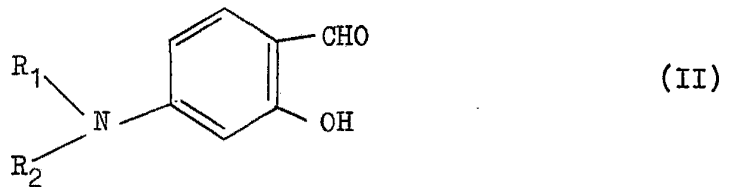


en la cual cada uno de R₁ y R₂ es un átomo de hidrógeno, un

410441



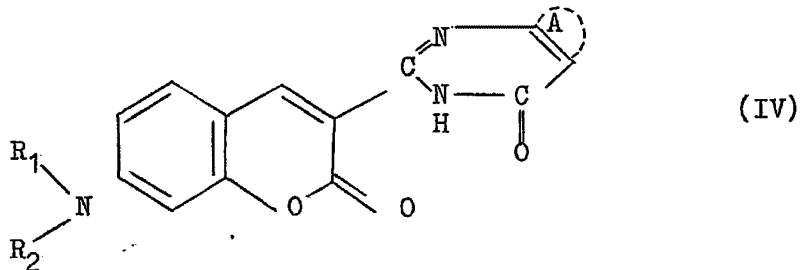
grupo alquilo o un grupo cicloalquilo, substituídos o no substituídos; R₁ y R₂ pueden formar un anillo heterocíclico conjuntamente con el átomo de nitrógeno y otros átomos; X es un grupo ciano, un grupo carbamoilo, un grupo carboalcoxi o un grupo ácido carboxílico; e Y es un grupo carbamoilo o un grupo ciano; proporciona un procedimiento para preparar los compuestos de metino de la fórmula (I), el cual procedimiento comprende condensar un derivado de aldehído de la fórmula (II)



en la cual R₁ y R₂ son como anteriormente, con un compuesto de la fórmula (III)



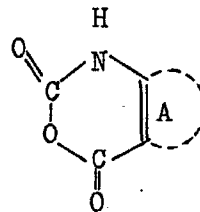
en la cual X e Y son como anteriormente, en un disolvente orgánico inerte a temperatura ambiente o a alta temperatura; y proporciona también un procedimiento para preparar un tinte de la fórmula general (IV)



410441

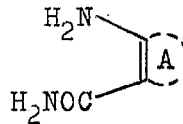


en la cual R_1 y R_2 son como anteriormente y A es un anillo de benceno o naftaleno que es insustituido o que está sustituido con por lo menos un grupo distinto de un grupo soluble en agua, tal como un grupo de ácido carboxílico o de ácido sulfónico, caracterizado porque comprende condensar el compuesto de metino de la fórmula (I) con un compuesto elegido del grupo formado por derivados de ácido isatoico de la fórmula (V)



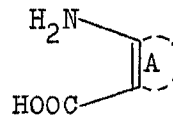
(V)

10. en la cual A es como anteriormente, derivados amida de ácido antranílico de la fórmula (VI)



(VI)

en la cual A es como anteriormente y derivados de ácido antranílico de la fórmula (VII)



(VII)

en la cual A es como anteriormente, en un disolvente orgánico inerte a elevada temperatura. - - - - -

15. En la presente invención, la expresión "alquilo" está destinada a significar un grupo alquilo que tiene de 1 a

410441



4 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos alquilo y de los grupos alquilo substituidos incluyen los siguientes: grupo metilo, grupo etilo, grupo beta-cloroetilo, grupo beta-hidroxi etilo, grupo beta-metoxietilo, grupo beta-acetoxietilo, grupo beta-cianoetilo, grupo beta-carbometoxietilo, grupo bencilo o grupo ciclohexilo. Los ejemplos del anillo heterocíclico formado por R₁ y R₂ conjuntamente con el átomo de nitrógeno y otros átomos son anillo piperidino, anillo pirrolidino y anillo morfolino. - - - - -

10. DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los nuevos compuestos de metino de la fórmula (I) se preparan haciendo reaccionar el derivado de aldehído de la fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) en un disolvente orgánico inerte. Preferentemente, la reacción de condensación se realiza a unos 0°C-50°C. Según el género del disolvente, puede tener lugar una reacción secundaria a una temperatura superior a 50°C que provocará la autociclación del compuesto de metino en un anillo de cumarina. - - - - -

Los ejemplos de los disolventes adecuados son alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, isobutanol o etilenglicol, monoalquiléteres, disolventes alifáticos tales como dioxano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o cloroformo y disolventes aromáticos, tales como clorobenceno, nitrobenzono o tolueno. - - - - -

25. Los ejemplos específicos de los compuestos de la fórmula (III) son cianoacetamida, diamida de ácido malónico,

410441



monoamida de ácido malónico y carboetoxiacetamida. - - - - -

A fin de fomentar la reacción, puede añadirse al sistema de reacción un catalizador básico tal como piperidina, trietilamina, dietilamina o alcoholato sódico. - - - - -

5. Después de acabada la reacción, la mezcla de reacción está suficientemente fría para precipitar los cristales del producto deseado. Por filtración de los cristales precipitados, puede obtenerse un producto final de alta calidad. - -

10. La reacción para la preparación de tinte amarillo de cumarina de la fórmula (IV) se realiza condensando el nuevo compuesto de metino de fórmula (I) con un compuesto elegido de entre los de las fórmulas (V), (VI) o (VII) en un disolvente orgánico inerte a elevada temperatura. Los ejemplos de disolventes adecuados son disolventes aromáticos, tales como cloro benceno, o-diclorobenceno, nitrobenceno, tolueno o xileno, 15. disolventes alifáticos, tales como nafta disolvente, tetraclo roetileno, tetracloroetano o tricloroetileno, alcoholes, tales como etanol, isopropanol e isobutanol, o monoalquilésteres de etilenglicol y otros disolventes, tales como dimetilformamida, 20. dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, difenilo o difeniléter. La temperatura puede variar dentro de una amplia gama según el disolvente a utilizar pero preferentemente la temperatura de reacción es de 70°C a 160°C. - - - - -

25. No es especialmente necesario añadir un promotor de la reacción pero, si se desea, puede añadirse como promotor un compuesto tal como ácido bórico, cloruro aluminico, cloruro

410441



de zinc, benceno o ácido toluensulfónico. - - - - -

El derivado de ácido isatoico de fórmula (V) puede obtenerse de manera conocida haciendo reaccionar un ácido antranílico sustituido o insustituido o un ácido o-aminonaf
5. toico con fosgeno u oxidando ftalionida o una imida de ácido naftalendicarboxílico. - - - - -

En los compuestos de fórmulas (IV), (V), (VI) y (VII), los ejemplos de los sustituyentes fijados al anillo A son átomos de halógeno, grupos alquilo inferiores, grupos al
10. coxi inferiores, grupo nitro, grupo tiociano, grupos alcanilo, grupos alquilsulfonilo, grupos carboalcoxi, grupos alquiléster de ácido sulfónico, grupos amida de ácido sulfónico, grupos amida de ácido N-alquil- o N,N-dialquilsulfónico. - - - - -

La reacción de condensación para producir el tinte
15. de cumarina incluye dos reacciones de ciclación. Sin embargo, usualmente estas reacciones de ciclación tienen lugar simultáneamente o con una muy pequeña diferencia de tiempo y por ello pueden difícilmente detectarse productos ciclados intermedios diferentes. Dado que las reacciones tienen lugar casi simultáneamente y con buenos rendimientos, no se requieren operacio
20. nes para recuperar el producto intermedio y el proceso demuestra ser comercialmente ventajoso. - - - - -

Si se utiliza el mismo disolvente tanto en la preparación del compuesto de metino como en la preparación del
25. tinte de cumarina que utiliza el compuesto de metino, la reacción de condensación para preparar el tinte y el compuesto de



410441

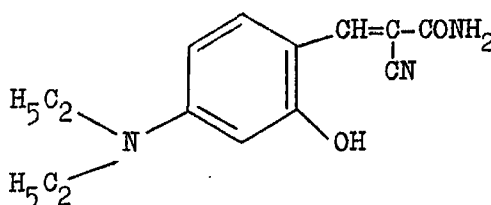
metino puede realizarse sucesivamente sin necesidad de una recuperación intermedia del compuesto de metino. - - - - -

5. Con el progreso de la reacción para preparar el tinte, se forman anhídrido carbónico gaseoso y amoníaco, alcohol, agua, etc. correspondiendo al grupo X del compuesto de metino. Estos subproductos pueden eliminarse solos o como azeótropos con un disolvente del sistema de reacción. - - -

10. La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes Ejemplos, en los cuales todas las partes lo son en peso. - - - - -

EJEMPLO 1

15. Se introdujeron en un reactor 600 partes de metanol, 42 partes de cianoacetamida, 96,5 partes de 4-N,N-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído y 5,3 partes de piperidina y la mezcla se agitó durante 5 horas a 40-45°C. La mezcla de reacción se enfrió a 10°C y se filtró. Los cristales resultantes se lavaron con 150 partes de metanol y se secaron para producir 110 partes de cristales amarillos que tenían un punto de fusión de 167-168°C y que se identificaron por análisis elemental y por su espectro de absorción de infrarrojos como un compuesto de la siguiente fórmula:

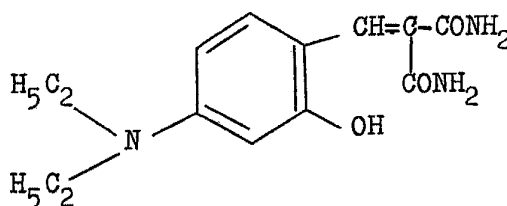


410441



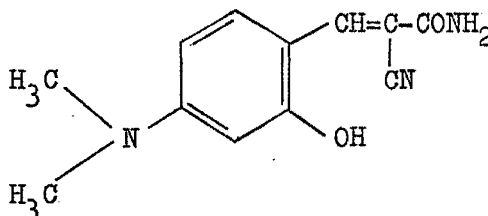
EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 51 partes de diamida de ácido malónico en vez de 42 partes de cianoacetamida. El análisis elemental demostró que el producto era un compuesto de la siguiente fórmula:



EJEMPLO 3

10. Se introdujeron en un reactor 600 partes de metanol, 42 partes de cianoacetamida, 82,5 partes de 4-N,N-dimetilamino-2-hidroxibenzaldehído y 5,3 partes de piperidina y la mezcla se agitó durante 5 horas a 40-45°C. La mezcla de reacción se enfrió a 10°C y se filtró. Los cristales resultantes se lavaron con 150 partes de metanol y se secaron para proporcionar 98 partes de cristales amarillos que presentaban un punto de fusión de 182-183°C. Los cristales se identificaron como un compuesto de la fórmula siguiente, por análisis elemental y por su espectro de absorción de infrarrojos:

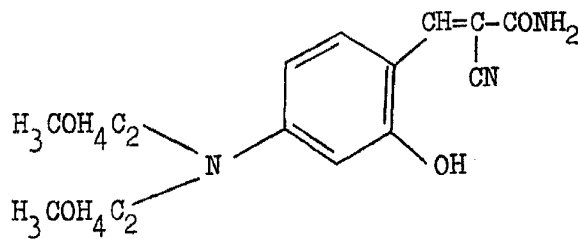


410441



EJEMPLO 4

Se introdujeron en un reactor 600 partes de metanol, 42 partes de cianoacetamida, 126,5 partes de 4-N,N-dimetoxietilamino-2-hidroxibenzaldehído y 5,3 partes de piperidina y la mezcla se agitó durante 5 horas a 40-45°C. La mezcla de reacción se enfrió a 10°C y se filtró. Los cristales resultantes se lavaron con 150 partes de metanol y se secaron para producir 135 partes de cristales amarillos que tenían un punto de fusión de 117-118°C. Los cristales amarillos se identificaron como un compuesto de la siguiente fórmula, por análisis elemental y por su espectro de absorción de infrarrojos:



EJEMPLOS 5 a 31

Se repitió el proceso de manera similar al del Ejemplo 1 para proporcionar los siguientes nuevos compuestos de metino:

15.

Ejemplos	R ₁	R ₂	X	Y
5	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COOCH ₃	-CONH ₂
6	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COOH	-CONH ₂
7	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CONH ₂	-CN
8	-H	-H	-CN	-CONH ₂
9	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ Cl	-CN	-CONH ₂

410441



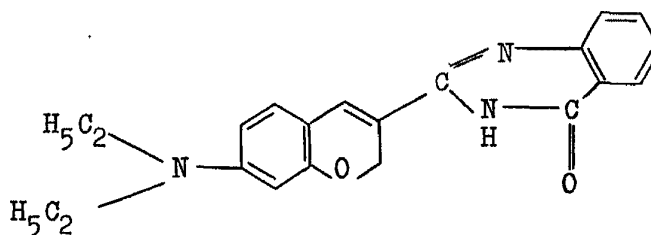
10	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
11	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
12	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
13	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
14	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
15	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
16	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
17	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
18	$\begin{array}{c} \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N} \end{array}$		$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
19	$\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N} \end{array}$		$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
20	$\text{HN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N} \end{array}$		$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
21	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N} \end{array}$		$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
22	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CONH}_2$
23	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
24	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
25	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
26	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
27	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
28	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
29	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
30	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$
31	$-\text{H}$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{CONH}_2$

410441



EJEMPLO 32

- Se dispusieron 25,9 partes del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 1 y 19,2 partes de anhídrido de ácido isatoico en 150 partes de dimetilformamida y la mezcla se agi
5. tó durante 5 horas a 110-120°C. La mezcla de reacción se filtró a temperatura ambiente. Los cristales resultantes se lava-
ron primero con 50 partes de dimetilformamida y luego con 100 partes de metanol y se secaron para proporcionar 27 partes de cristales amarillos que tenían un punto de fusión de 267-268°C.
10. Los cristales amarillos se identificaron como un compuesto de la siguiente fórmula por análisis elemental:



- Acetato, poliéster y poliamida teñidos con este com
15. puesto presentaron un color amarillo fluorescente y tuvieron buenas características de solidez, por ejemplo y en particu-
lar, solidez a la luz. También resultaron buenas otras caracte-
rísticas de solidez, tales como solidez a la sublimación y solidez al lavado. - - - - -

EJEMPLO 33

- Se dispusieron 27,7 partes de los compuestos de me
20. tino obtenidos en el Ejemplo 2 y 19,2 partes de anhídrido de ácido isatoico en 150 partes de nitrobenzono y la mezcla se

410441



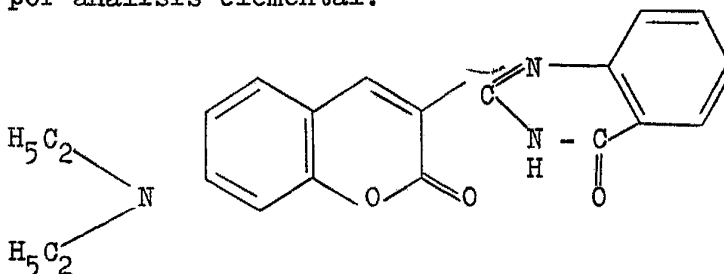
1972

5. agitó durante 3 horas a 120-140°C. El producto de reacción se enfrió a 80°C. Se añadieron gota a gota 75 partes de metanol durante el curso de una hora y, después de acabada la adición, la mezcla se agitó durante una hora a 25°C. Los cristales precipitados se filtraron, se lavaron con 50 partes de metanol y se secaron para producir 25,2 partes de cristales amarillos que resultaron ser el mismo compuesto que el obtenido en el Ejemplo 32. - - - - -

10. Se obtuvieron productos similares cuando se utilizaron los compuestos de metino obtenidos en los Ejemplos 6 y 22 en vez del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 2. - -

EJEMPLO 34

15. Se dispusieron 25,9 partes del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 1 y 13,6 partes de amida de ácido antranílico en 150 partes de dimetilformamida y la mezcla se agitó durante 5 horas a 110-120°C. El producto se filtró a temperatura ambiente. Los cristales resultantes se lavaron primero con 50 partes de dimetilformamida y entonces con 100 partes de metanol y se secaron para producir 27 partes de cristales amarillos que tenían un punto de fusión de 267-268°C. 20. Los cristales se identificaron como un compuesto de la siguiente fórmula por análisis elemental:



410441



Acetato, poliéster y poliamida teñidos con este compuesto presentaron un color amarillo fluorescente y tuvieron buenas características de solidez, como en el Ejemplo 32. - -

EJEMPLO 35

- 5. Se dispusieron 27,7 partes del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 2 y 13,6 partes de amida de ácido antranílico en 150 partes de nitrobenzono y la mezcla se agitó durante 3 horas a 120-140°C a lo que siguió el enfriamiento a 80°C. Se añadió gota a gota metanol (75 partes) durante el curso de una hora y después de acabada la adición la mezcla se agitó durante una hora a 25°C. Los cristales que precipitaron se filtraron, se lavaron con 50 partes de metanol y se secaron para proporcionar 25,2 partes de cristales amarillos que resultaron ser el mismo compuesto que el obtenido en el Ejemplo 34. - - - - -
- 10.
- 15.

Se obtuvieron productos similares cuando se utilizaron los compuestos de metino obtenidos en los Ejemplos 6 y 22 en vez del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 2. -

EJEMPLO 36

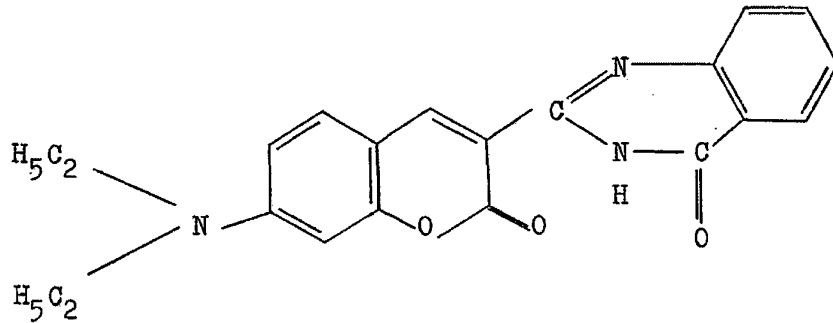
- 20. Se dispusieron 25,9 partes del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 1 y 13,7 partes de ácido antranílico en 150 partes de dimetilformamida y la mezcla se agitó durante 5 horas a 110-120°C. El producto se filtró a temperatura ambiente. Los cristales resultantes se lavaron primero con 50 partes de dimetilformamida y luego con 100 partes de metanol
- 25.



2º DIC. 1972

410441

y se secaron para proporcionar 27 partes de cristales amarillos que tenían un punto de fusión de 267-268°C. Los cristales se identificaron como un compuesto de la siguiente fórmula, por análisis elemental:



5. Acetato, poliéster y poliamida tejidos con este compuesto presentaron un color amarillo fluorescente y tuvieron buenas características de solidez, como en el Ejemplo 32. - -

EJEMPLO 37

10. Se dispusieron 27,7 partes del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 2 y 13,7 partes de ácido antranílico en 150 partes de nitrobenzenceno y la mezcla se agitó durante 3 horas a 120-140°C a lo que siguió enfriamiento a 80°C. Se añadió metanol (75 partes) gota a gota durante el curso de una hora y después de acabada la adición la mezcla se agitó durante una hora a 25°C. Se filtraron los cristales precipitados, se lavaron con 50 partes de metanol y se secaron para producir 25,2 partes de cristales amarillos que resultaron ser el mismo compuesto que el obtenido en el Ejemplo 36. - - - - -

Se obtuvieron productos similares cuando se utiliza

410441


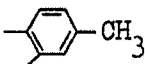
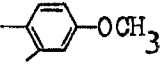
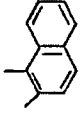
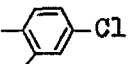
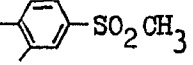
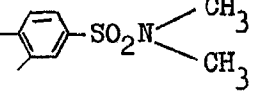
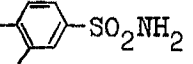


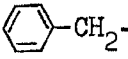
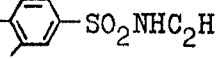
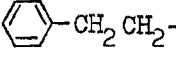


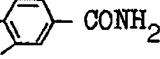



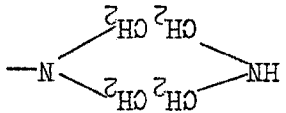

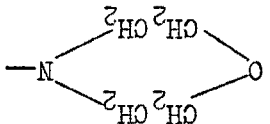
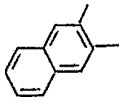



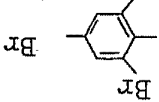
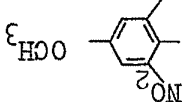
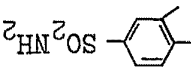
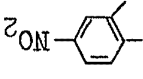
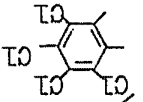
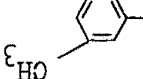
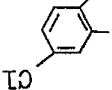
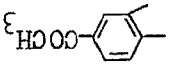
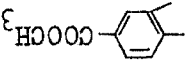
1972

ron los compuestos de metino obtenidos en los Ejemplos 6 y 22 en vez del compuesto de metino obtenido en el Ejemplo 2. - -

EJEMPLOS 38 A 76

Los siguientes tintes de cumarina se prepararon de la misma forma que la indicada en los Ejemplos 32-37:

Ejemplos	R ₁	R ₂	
38	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
39	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
40	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
41	-CH ₃	-CH ₃	
42	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
43	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
44	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₃	
45	-C ₂ H ₄ Cl	-CH ₃	
46	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	
47	 -CH ₂ -	-H	
48	 -CH ₂ CH ₂ -	-H	
49	 -	-H	

		64
		63
	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_3$	62
	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$	61
	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$	60
	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	59
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	58
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	57
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	56
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	55
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	54
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	53
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	52
	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_2\text{H}_5$	51
	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_3$	50



410441

410441

- 19 -



1972

65			
66			
67	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	C_2H_5
68	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	OC_2H_5
69	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{SCN}$
70	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$	
71	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOOCH}_3$	
72	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOOC}_2\text{H}_5$	
73	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$-\text{H}$	
74	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$	
75	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	$-\text{H}$	
76	$-\text{H}$	$-\text{H}$	

EJEMPLO 77

Una mezcla de 42 partes de cianoacetomida, 96,5 partes de 4-N,N-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, 5,3 partes de piperidina y 600 partes de nitrobenzeno se agitó durante 5 ho

III

410441



5. ras a 30-40°C y después se calentó a 90-100°C. Se añadieron a la misma 89,6 partes de anhídrido isatoico durante un período de una hora mientras el sistema se mantenía a 90-100°C y la mezcla se agitó adicionalmente durante 2 horas a 100-110°C. Después de bajar la temperatura a 70°C, se añadieron gota a gota 300 partes de metanol a la mezcla de reacción. La temperatura se bajó adicionalmente hasta 20°C y después la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 20°C. Los cristales depositados se filtraron, se lavaron con 300 partes de metanol y luego con agua y se secaron, con lo que se obtuvieron 115 partes de cristales amarillos. Estos resultaron ser del mismo compuesto que el del Ejemplo 32. - -

10.

15. Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para los entendidos en la técnica que pueden realizarse varios cambios y modificaciones en ella sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

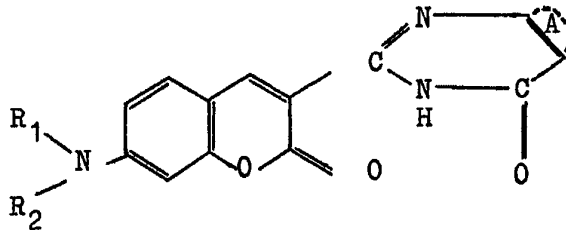
R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento de preparación de derivados de metino, particularmente de un tinte de la fórmula: - - - -

III

410441

28

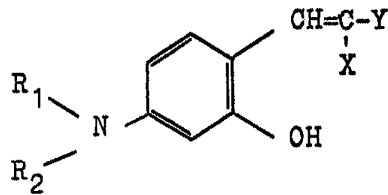


5.

en la cual cada uno de R_1 y R_2 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo, substituidos o no substituidos; R_1 y R_2 pueden formar un anillo heterocíclico conjuntamente con el átomo de nitrógeno y otros átomos; y A es un anillo de benceno o naftaleno que está no substituido o que está substituido con por lo menos un grupo distinto de un grupo soluble en agua, -

caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula: - - - - -

10.



en la cual R_1 y R_2 son como anteriormente; X es un grupo ciano, un grupo carbamoilo, un grupo carboalcoxi o un grupo ácido carboxílico; e Y es un grupo carbamoilo o un grupo ciano, - - - - -

15.

con un compuesto elegido del grupo formado por derivados de

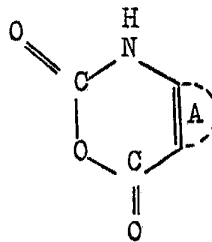
III

410441

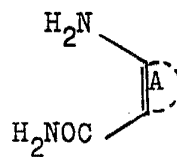
28 D



ácido isatoico de la fórmula: - - - - -

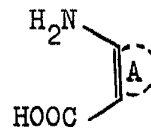


en la cual A es como anteriormente, derivados amida de ácido antranílico de la fórmula: - - - - -



en la cual A es como anteriormente, y derivados de ácido antranílico de la fórmula: - - - - -

5.

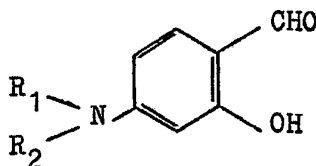


en la cual A es como anteriormente, en un disolvente orgánico inerte a elevada temperatura. - - - - -

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura de 70°C a 160°C. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacer reaccionar un derivado de aldehído de la fórmula - - - - -



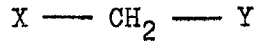
III

410441



en la cual R₁ y R₂ son como anteriormente, - - -

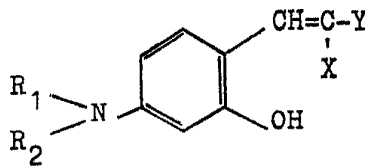
con un compuesto de la fórmula - - - - -



en la cual X e Y son como anteriormente, - - - -

en un disolvente orgánico inerte a temperatura ambiente o superior, para obtener el compuesto de la fórmula - - - -

5.



en la cual R₁, R₂, X e Y son como anteriormente.-

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura de 0° a 50°C. - - - - -

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un catalizador básico. - - - - -

6.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DERIVADOS DE METINO". - - - - -

15.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

III

410441

- 24 -



presente memoria que consta de veinticuatro hojas foliadas
y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 28 DIC. 1972
P.A. M. CURELL SUÑOL

mcm.