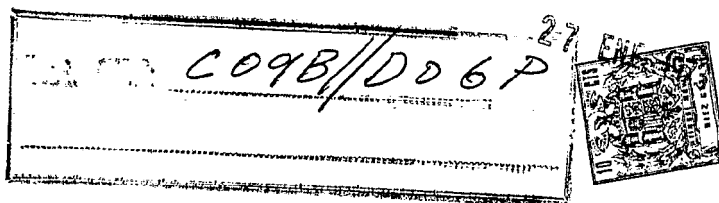


PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.24.696B-SPAIN.



411051

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES MONO
AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes monoazóxicos dispersos, valiosos para teñir materiales textiles sintéticos.

De acuerdo con la invención, se proporcionan colorantes monoazóxicos insolubles en agua, libres de grupos

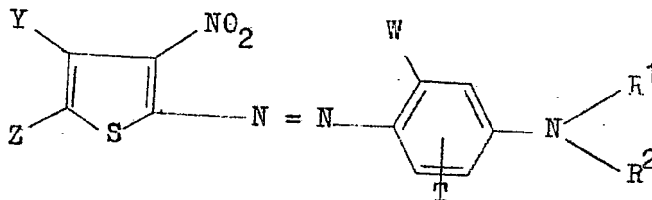
5.

411051

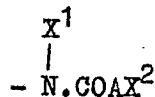
- 2 -



ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:



5. en la que Y es hidrógeno, alquilo inferior, fenilo opcionalmente sustituido o nitro; Z es nitro, ciano, fenilo opcionalmente sustituido, alcoxi(inferior)carbonilo opcionalmente sustituido o carbonamido; T es hidrógeno, alquilo inferior opcionalmente sustituido o alcoxi inferior opcionalmente sustituido; W es un grupo acilamino de fórmula:



10. en la que X^1 es hidrógeno o alquilo inferior, X^2 es hidrógeno o un radical hidrocarburo o heterocíclico opcionalmente sustituido y A es un enlace directo ó -O- ó $\begin{array}{c} X^1 \\ | \\ -N- \end{array}$; y R^1 y R^2

15. representan, independientemente, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, o R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros.

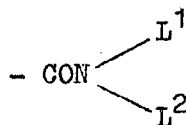
20. En toda esta Memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se utilizan para representar radicales alquilo y alcoxi que contienen, respectivamente, de 1 a 4 átomos de carbono.

Como ejemplos de radicales alquilo inferior representados por Y y X^1 , pueden mencionarse: metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

25. Como ejemplos de los radicales fenilo sustituidos, representados por Y y Z, pueden mencionarse toluilo, clorofenilo,



nitrofenilo y nitrotolilo. Como ejemplos de radicales alcoxi-(inferior)carbonilo, opcionalmente sustituidos, representados por Z, pueden mencionarse metoxicarbonilo y etoxicarbonilo, hidroxialcoxi(inferior)carbonilo, tal como β -hidroxietiloxi-carbonilo, cianoalquilo inferior tal como β -cianoetoxicarbonilo, y alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)carbonilo tal como β -metoxietoxicarbonilo. Los grupos carbonamido representados por Z son de fórmula:



10. en la que L^1 es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo y L^2 es hidrógeno o alquilo inferior; pudiéndose mencionar como ejemplos de dichos grupos, el carbonamido mismo y el N-metil y N:N-dietilcarbonamido.

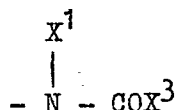
15. Como ejemplos de radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, representados por T, pueden mencionarse: metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, hidroxialquilo inferior, tal como β -hidroxietilo, alcoxi(inferior)alquilo(inferior), tal como metoximetilo, y alcoxi(inferior)carbonilalquilo(inferior), tal como etoxicarbonilmetilo. Como ejemplos de radicales alcoxi inferior opcionalmente sustituidos, representados por T, pueden mencionarse: metoxi y etoxi, hidroxialcoxi inferior, tal como β -hidroxietoxi, alquil(inferior)carboniloxi-alcoxi(inferior), tal como β -acetoxietoxi, alcoxi(inferior)-alcoxi(inferior), tal como β -metoxietoxi, y alcoxi(inferior)-carbonilalcoxi(inferior), tal como β -metoxicarboniletoxi. Se prefiere que T esté unido al anillo bencénico en posición para con respecto a W, y que T represente hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior.
- 20.
- 25.

411051

- 4 -



- Como ejemplos de radicales representados por X^2 , pueden mencionarse alquilo, en particular alquilo inferior, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, hidroxialquilo inferior, tal como β -hidroxietilo, cianoalquilo inferior, tal como β -cianoetilo, cloroalquilo inferior, tal como clorometilo, alquil(inferior)carbonilalquilo(inferior), tal como acetilmetilo, alquil(inferior)carboniloxialquilo(inferior), tal como β -acetoxietilo, fenilo y derivados sustituidos del mismo, tales como tolueno, anisilo, dimetoxifenilo y clorofenilo, y radicales heterocíclicos, tales como los radicales pirid-2-ilo y tien-2-ilo. No obstante, se prefiere que W represente un grupo acilamino de fórmula:



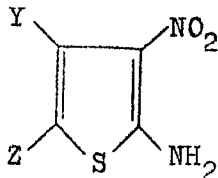
- en la que X^1 y X^3 representan, independientemente, hidrógeno o alquilo inferior, siendo preferiblemente X^1 un átomo de hidrógeno.

- Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos, representados por R^1 y R^2 , son con preferencia radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, tales como metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, hidroxialquilo inferior, tal como β -hidroxietilo, δ -hidroxibutilo y β : γ -dihidroxi-propilo, alcoxi(inferior)alquilo(inferior) tal como β -etoxietilo y γ -metoxipropilo, cianoalquilo inferior, tal como β -cianoetilo, cloroalquilo inferior tal como β -cloroetilo y γ -cloropropilo, alquil(inferior)carboniloxialquilo(inferior), tal como β -acetoxietilo, alcoxi(inferior)carbonilalquilo(inferior), tal como β -(metoxi- ó etoxi-carbonil)etilo y α : β -di(metoxicarbonil)etilo, hidroxialcoxi(inferior)carbonilalquilo-



- (inferior), tal como β -(β' -hidroxietoxicarbonil)etilo, alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior, tal como β -(β' -metoxietoxicarbonil)etilo, alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)carbonilalquilo(inferior), tal como
5. β -[β' -(β'' -metoxietoxi)etoxicarbonil]etilo, fenilcarboniloxialquilo inferior, tal como β -benzoiloxietilo, alcoxi(inferior)carboniloxialquilo inferior, tal como β -etoxicarboniloxietilo, alquil(inferior)sulfoniloxialquilo inferior, tal como β -metoxisulfoniloxietilo, alquil(inferior)carbonilalquilo inferior, tal como β -acetiletilo, alcoxi(inferior)alquil(inferior)carboniloxialquilo inferior, tal como β -(β' -metoxipropionil)etilo, benzoilalquilo inferior, tal como benzoilmetilo, alcoxi(inferior)carbonilalcoxi(inferior)alquilo inferior, tal como β -(β' -metoxicarboniletoxi)etilo, alcoxi(inferior)carbonilalquil(inferior)tioalquilo inferior, tal como
10. β -(etoxicarbonilmetiltio)etilo, ciclohexiloxicarbonilalquilo inferior, tal como β -ciclohexilcarboniletilo, alquil(inferior)sulfonilalquilo inferior, tal como β -metilsulfoniletilo y fenoxicarboniloxialquilo inferior, tal como β -fenoxicarboniloxietilo y β -anisiloxicarboniloxietilo. Como ejemplos de los anillos heterocíclicos nitrogenados de 5 ó 6 miembros, formados por R¹, R² y el átomo de nitrógeno N, pueden mencionarse: los anillos pirrolidona, morfolina y piperidina.
- 15.
- 20.

25. El procedimiento de la invención para preparar los colorantes azóicos, comprende diazotar una amina de fórmula:

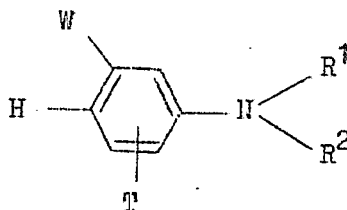


Fórmula I

y copular el compuesto diazo resultante con un componente de copulación de fórmula:

411051

- 6 -



en donde Y, Z, W, T, R¹ y R² se definen como anteriormente, estando libres la amina y el componente de copulación de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico.

5. El procedimiento de la invención puede efectuarse convenientemente añadiendo nitrito sódico a una solución o dispersión de la amina, en un ácido inorgánico fuerte o en una solución acuosa del mismo, o preferiblemente agitando la amina con ácido nitrosilsulfúrico y añadiendo la solución o dispersión resultante del componente diazo a una solución del componente de copulación en agua o en una mezcla de agua y un líquido orgánico miscible con agua, ajustando, si es necesario, el pH de la mezcla para facilitar la reacción de copulación, y aislando finalmente el colorante resultante mediante métodos convencionales.
- 10.
- 15.

- Las aminas de fórmula I pueden obtenerse mediante los métodos convencionales utilizados para la producción de derivados del tieno. Así, por ejemplo, puede nitrarse un 2-halotieno y convertirse entonces el átomo de halógeno de la posición 2 a un grupo amino, mediante tratamiento con amoníaco. Alternativamente, los 2-aminotienos que contienen grupos que sustraen electrones, pueden prepararse mediante métodos convencionales a partir de compuestos obtenidos por los métodos descritos en *Chemische Berichte*, Volúmen 98, página 3571 (1965) y Volúmen 99, página 94 (1966).
- 20.
- 25.

Como ejemplos específicos de aminas de fórmula I,



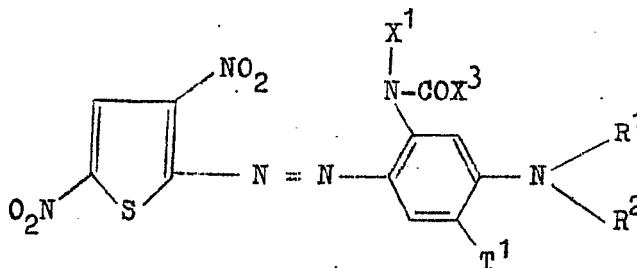
pueden mencionarse, por ejemplo, 2-amino-3:5-dinitrotiofeno, 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno y 2-amino-3-nitro-5-(carbonamido, ciano ó metoxicarbonilo)tiofeno. La amina preferida es 2-amino-3:5-dinitrotiofeno.

5. Como ejemplos específicos de dichos componentes de copulación, pueden mencionarse: N:N-dietil-m-aminoacetanilida, N:N-di(β -acetoxietil)-m-aminoacetanilida, 2-metoxi-5-(formil-amino- ó acetilamino)-N-[β -(β' -metoxietoxicarbonil)etil]-anilina, m-N:N-dietilamino- β -cloropropionanilida y m-N:N-din-butyl-formanilida.

10. Una clase preferida de colorantes de la invención, son aquellos en los cuales Y es hidrógeno y Z es nitro.

Otra clase preferida de colorantes de la invención, son aquellos de fórmula:

15.



en la que R^1 , R^2 , T^1 , X^1 y X^3 se definen como anteriormente.

20. Los colorantes azóicos de la invención son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de acetato y triacetato de celulosa secundaria, materiales textiles de poliamida, tales como materiales textiles de polihexametilenadipamida y, sobre todo, materiales textiles de poliésteres aromáticos, tales como materiales textiles de tereftalato de polietilen. Dichos materiales pueden estar en forma de filamentos, fibras o materiales tejidos
25. o de punto.

Dichos colorantes azóicos pueden aplicarse a los ma-



5. materiales textiles sintéticos mediante los métodos utilizados convencionalmente para aplicar colorantes dispersos a dichos materiales textiles. De este modo, los colorantes, en forma de dispersiones acuosas, pueden aplicarse mediante técnicas de teñido, impregnación o estampado empleando las condiciones y otros aditivos que se utilizan convencionalmente a la hora de llevar a cabo dichas técnicas. Alternativamente, dichos colorantes pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos mediante métodos de teñido con disolventes, por ejemplo, aplicando una solución o dispersión del colorante en percloro-
10. etileno conteniendo opcionalmente una cantidad menor de agua, al material textil, con preferencia a temperatura elevada. Los colorantes pueden emplearse también para teñir polímeros sintéticos mediante teñido en fundido, por ejemplo utilizando técnicas de inyección retardada, seguido por la hilatura en fundido de los polímeros teñidos para formar fibras o filamentos.
15. Por otra parte, los colorantes pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos mediante el proceso de estampado de colores por transferencia.
20. Cuando se aplican a materiales textiles sintéticos, los colorantes azóicos de la invención proporcionan tonalidades violetas hasta verdes que poseen excelente solidez a la luz y a los tratamientos térmicos en húmedo y en seco, tanto antes como después de la fijación térmica. Dichos colorantes poseen también una elevada resistencia tintórea, se agotan bien y poseen excelentes propiedades de teñido, igualación, gama de temperaturas y de formación, sobre los materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos, con lo cual permiten la obtención fa-
25. cil de fuertes profundidades de color.
- 30.



La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso:

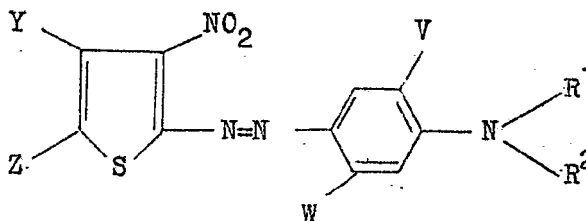
EJEMPLO 1

5. Se añaden 7,6 partes de nitrito sódico a 90 partes de ácido sulfúrico, dejándose elevar la temperatura hasta 30°C. La mezcla se enfría entonces a 5°C y se añade una mezcla de 50 partes de ácido propiónico y 300 partes de ácido acético, dejándose subir la temperatura de la mezcla hasta 15°C y manteniéndose en este valor. La mezcla se enfría entonces a 0°C,
10. se añaden, en 30 minutos, 18,9 partes de 2-amino-3:5-dinitrotiofeno y la mezcla se agita durante 20 minutos a 0°C. La solución resultante se añade a una solución de 31 partes de 2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -[β' -(metoxicarbonil)etil]anilina en 300 partes de agua conteniendo 30 partes de una solución
15. acuosa concentrada de ácido clorhídrico y 350 partes de hielo. La mezcla se agita durante 50 minutos a 0°C y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.
20. Cuando se aplica a materiales textiles de poliésteres aromáticos, a partir de una dispersión acuosa, el colorante proporciona tonalidades verdes de excelentes propiedades de solidez.
25. El 2-amino-3:5-dinitrotiofeno, se obtiene haciendo reaccionar la sal sódica del ácido cianoacético con el dímero de mercaptoacetaldehído, en un medio acuoso, a 80°C, enfriando a 20°C, añadiendo anhídrido acético a la vez que se mantiene el pH en 6-7, acidificando y aislando el ácido 2-acetilamino-3-tiofeno-carboxílico. Este ácido se dinitra entonces, en un medio de ácido sulfúrico, a 0°C, siendo aislado el 2-acetil-
30. amino-3:5-dinitrotiofeno resultante, el cual se desacetila por



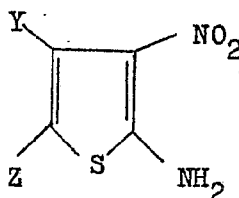
calentamiento en una solución acuosa de ácido sulfúrico.

La Tabla I proporciona otros ejemplos de colorantes de la invención, de fórmula:

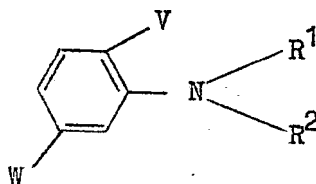


5. cuyos símbolos tienen los valores dados en las columnas respectivas de la Tabla, indicándose en la última columna las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a un material textil de poliéster aromático.

10. Los colorantes de estos ejemplos fueron obtenidos diazotando la amina apropiada de fórmula:



y copulando el compuesto diazótico resultante con el componente de copulación apropiado de fórmula:



15. empleando métodos similares a los descritos en el Ejemplo 1.

411051

- 11 -

T A B L A V

411051

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹	R ²	Tonalidad
2	H	nítro	H	acetilamino	etilo	etilo	verde-azulado
3	metilo	"	"	"	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
4	nítro	"	metoxi	"	H	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	verde
5	H	metoxi carbonilo	H	"	etilo	etilo	azul-verdoso
6	"	N:N-dietil-carbonamido	"	"	"	"	"
7	"	ciano	"	"	"	"	"
8	"	nítro	metoxi	"	"	"	verde
9	"	"	"	H	H	β -metoxietilo	"
10	"	"	H	"	β -(β '-metoxietoxi carbonil)-etilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	azul-verdoso
11	"	"	"	"	H	"	"
12	"	"	"	"	β -metoxietilo	β -metoxietilo	verde-azulado
13	"	"	metoxi	"	β -(β '-metoxietoxi carbonil)etilo	etilo	verde
14	H	nítro	H	cloroacetilamino	etilo	etilo	verde-azulado
15	"	"	"	acetilamino	β -cianoetilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	azul-verdoso
16	H	"	"	"	"	H	"
17	"	"	"	"	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	verde-azulado
18	"	"	"	"	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul-verdoso
19	"	"	"	"	β -cloroacetoxietilo	β -cloroacetoxietilo	"



411051

- 11 -

T A B L A I

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹
2	H	nitro	H	acetilamino	etilo
3	metilo	"	"	"	β -acet
4	nitro	"	metoxi	"	H
5	H	metoxicarbonilo	H	"	etilo
6	"	N:N-dietyl-carbonamido	"	"	"
7	"	ciano	"	"	"
8	"	nitro	metoxi	"	"
9	"	"	"	H	H
10	"	"	H	"	β -(β ' etoxica etilo
11	"	"	"	"	H
12	"	"	"	"	β -meto
13	"	"	metoxi	"	β -(β ' etoxica etilo
14	H	nitro	H	cloroace- tilamino	etilo
15	"	"	"	acetilamino	β -cian
16	H	"	"	"	"
17	"	"	"	"	β -hidr
18	"	"	"	"	β -acet
19	"	"	"	"	β -clor etilo



411051

	R ¹	R ²	Tonalidad
amino	etilo	etilo	verde-azulado
	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
	H	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	verde
	etilo	etilo	azul-verdoso
	"	"	"
	"	"	"
	"	"	verde
	H	β -metoxietilo	"
	β -(β' -metoxi-etoxi carbonil)-etilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	azul-verdoso
	H	"	"
	β -metoxietilo	β -metoxietilo	verde-azulado
	β -(β' -metoxi-etoxi carbonil)etilo	etilo	verde
ce- 10	etilo	etilo	verde-azulado
amino	β -cianoetilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	azul-verdoso
	"	H	"
	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	verde-azulado
	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul-verdoso
	β -cloroacetoxi-etilo	β -cloroacetoxietilo	"



411051

- 12 -

411051

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹	R ²	Tonalidad
20	H	nitro	H	acetilamino	β -hidroxipropilo	β -hidroxipropilo	verde-azulado
21	"	"	"	"	β -acetoxipropilo	β -acetoxipropilo	azul-verdoso
22	"	"	"	α -acetilacetilamino	H	H	"
23	"	"	"	fenoxi carbonil amino	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
24	"	"	"	formilamino	n-butilo	n-butilo	verde-azulado
25	"	"	"	"	β -benzoiioxietil	β -benzoiioxietil	azul-verdoso
26	"	"	metoxi	3:4-dimetoxi-benzoiilamino	β -metoxi carbonil-etilo	β -metoxi carbonil-etilo	verde
27	"	"	etoxi	acetilamino	β -etoxi carbonil-oxietilo	β -etoxi carbonil-oxietilo	"
28	"	"	H	"	γ -hidroxipropilo	γ -hidroxipropilo	verde-azulado
29	"	"	"	"	etilo	n-dodecilo	"
30	"	"	"	"	etilo	ω -hidroxipentilo	"
31	"	"	metoxi	N-metilacetilamino	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	verde
32	"	"	"	formilamino	β -(cianacetoxi)-etilo	β -(cianacetoxi)-etilo	"
33	"	"	"	β -acetoxi-propionilamino	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
34	"	"	"	metoxi carbonilamino	β -(aliloxi carbonil)-etilo	β -(aliloxi carbonil)-etilo	"
35	"	"	H	acetilamino	β -metilsulfonil-oxietilo	β -metilsulfonil-oxietilo	azul-verdoso
36	"	"	"	"	etilo	β -succinimidoetilo	verde-azulado
37	"	"	"	ureido	H	H	azul-verdoso

411051

- 12 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹
20	H	nitro	H	acetilamino	β -hid
21	"	"	"	"	β -ace
22	"	"	"	α -acetilace- tilamino	H
23	"	"	"	fenoxicarbonil amino	β -ace
24	"	"	"	formilamino	n-but
25	"	"	"	"	Δ -ben
26	"	"	metoxi	3:4-dimetoxi- benzoilamino	β -met etil
27	"	"	etoxi	acetilamino	β -eto oxie
28	"	"	H	"	α -hid
29	"	"	"	"	etilo
30	"	"	"	"	etilo
31	"	"	metoxi	N-metilacetil- amino	β -ace
32	"	"	"	formilamino	β -(ci etil
33	"	"	"	β -acetoxi- propionilamino	β -ace
34	"	"	"	metoxicarbo- nilamino	β -(al etil
35	"	"	H	acetilamino	β -met oxiet
36	"	"	"	"	etilo
37	"	"	"	ureido	H



411051

ón)

	R ¹	R ²	Tonalidad
o	β -hidroxipropilo	β -hidroxipropilo	verde-azulado
	β -acetoxipropilo	β -acetoxipropilo	azul-verdoso
ace-	H	H	"
onil	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
o	n-butilo	n-butilo	verde-azulado
	β -benzoiloxietil	β -benzoiloxietil	azul-verdoso
xi-	β -metoxicarbonil-	β -metoxicarbonil-	verde
no	etilo	etilo	
o	β -etoxicarbonil-	β -etoxicarboniloxi-	"
	oxietilo	etilo	
	γ -hidroxipropilo	γ -hidroxipropilo	verde-azulado
	etilo	n-dodecilo	"
	etilo	ω -hidroxipentilo	"
etil-	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	verde
o	β -(cianoacetoxi)-	β -(cianoacetoxi)-	"
	etilo	etilo	
	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
umino			
o-	β -(aliloxicarbonil)-	β -(aliloxicarbo-	"
	etilo	nil)etilo	
o	β -metilsulfonil-	β -metilsulfonil-	azul-verdoso
	oxietilo	oxietilo	
	etilo	β -succinimidoetilo	verde-azulado
	H	H	azul-verdoso

411051

T A B L A I (Continuación)

411051

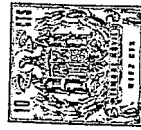
Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹	R ²	Tonalidad
38	H	nitro	metoxi	ureido	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	verde
39	"	"	"	"	β -acetiletilo	β -acetiletilo	"
40	"	"	"	acetilamino	H	H	azul-verdoso
41	"	"	"	"	metilo	β -cianoetilo	"
42	"	"	"	tien-2-il-carbonilamino	etilo	etilo	verde-azulado
43	"	"	"	etilureido	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
44	"	"	H	N:N-dietilureido	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
45	"	"	"	β -hidroxipropionilamino	etilo	etilo	"
46	"	"	"	"	β -cloroetilo	β -cloroetilo	azul-verdoso
47	"	"	"	acetilamino	β -((β '-metoxipropionil)etilo	etilo	verde-azulado
48	"	"	"	"	β : γ -dihidroxi-propilo	"	"
49	"	"	"	"	δ : β -di(etoxi-carbonil)etilo	"	"
50	"	"	"	"	β :((β '-cianoetoxi)etilo	"	"
51	"	"	"	"	metilo	β -((β '-metoxi-carbonil)etilo	"
52	"	"	"	"	etilo	β -(etoxi-carbonil-metil)etilo	"
53	"	"	etoxi-carbonilmetilo	"	"	etilo	"
54	"	"	metilo	"	H	β -hidroxietilo	verde
55	H	nitro	β -acetoxi-etoxi	acetilamino	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	verde-azulado



411051

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹
38	H	nitro	metoxi	ureido	β -acet
39	"	"	"	"	β -acet
40	"	"	"	acetilamino	H
41	"	"	"	"	metilo
42	"	"	"	tién-2-il- carbonilamino	etilo
43	"	"	"	etilureido	β -acet
44	"	"	H	N:N-dietilureido	β -acet
45	"	"	"	β -hidroxipropio- nilamino	etilo
46	"	"	"	"	β -clor
47	"	"	"	acetilamino	β -(β - propion
48	"	"	"	"	β : γ -d- propilo
49	"	"	"	"	α : β -d- carboni
50	"	"	"	"	β -(β - etoxi)e
51	"	"	"	"	metilo
52	"	"	"	"	etilo
53	"	"	etoxi- carbonilmetilo	"	"
54	"	"	metilo	"	H
55	H	nitro	β -acetoxi- etoxi	acetilamino	β -aceto



411051

6n)

	R ¹	R ²	Tonalidad
	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	verde
	β -acetiletilo	β -acetiletilo	"
	H	H	azul-verdoso
	metilo	β -cianoetilo	"
	etilo	etilo	verde-azulado
10	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
reido	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
propio	etilo	etilo	"
	β -cloroetilo	β -cloroetilo	azul-verdoso
	β -(β' -metoxi- propionil)etilo	etilo	verde-azulado
	β : γ -dihidroxi- propilo	"	"
	α : β -di(etoxi- carbonil)etilo	"	"
	β -(β' -ciano- etoxi)etilo	"	"
	metilo	β -(β' -metoxicarbo- niletoxi)etilo	"
	etilo	β -(etoxicarbonil- metiltio)etilo	"
	"	etilo	"
	H	β -hidroxietilo	verde
10	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	verde-azulado

411051

T A B L A I (Continuación)

411051

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹	R ²	Tonalidad
56	H	nitro	H	acetilamino	β -(ciclohexil-carboniloxi)etilo	H	azul-verdoso
57	"	"	"	"	etilo	benzoinmetilo	"
58	"	"	"	"	β -(ciclohexiloxi-carbonil)etilo	β -(ciclohexiloxi-carbonil)etilo	"
59	"	"	"	"	etilo	β -(p-anisiloxi)-etilo	verde-azulado
60	"	"	"	"	etilo	β -(dietilamino-carboniloxi)etilo	"
61	"	"	"	"	"	β -(m-toluidino-carbonil)etilo	"
62	"	"	"	"	"	β -(etilsulfonil)etilo	azul-verdoso
63	"	"	"	"	"	β -(bromoacetil-amino)etilo	verde-azulado
64	metilo	"	"	"	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	azul-verdoso
65	"	"	"	"	etilo	etilo	"
66	"	"	metoxi	"	n-butilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	"
67	metilo	nitro	H	acetilumino	β -cianoetilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	azul
68	H	"	metoxi	"	H	β -(β '-(β '-metoxi-etoxi)etoxi-carbonil)etilo	verde
69	"	metoxi-carbonilo	"	"	"	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	azul
70	"	etoxi-carbonilo	H	"	"	β -metoxi-carbonil-etilo	azul
71	"	β -metoxi-etoxi-carbonilo	"	"	etilo	β -metoxi-carbonil-etilo	"



411051

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹
56	H	nitro	H	acetilamino	β -(ci carbon
57	"	"	"	"	etilo
58	"	"	"	"	β -(ci carbon
59	"	"	"	"	etilo
60	"	"	"	"	etilo
61	"	"	"	"	"
62	"	"	"	"	"
63	"	"	"	"	"
64	metilo	"	"	"	β -hidr
65	"	"	"	"	etilo
66	"	"	metoxi	"	n-butil
67	metilo	nitro	H	acetilamino	β -cian
68	H	"	metoxi	"	H
69	"	metoxi- carbonilo	"	"	"
70	"	etoxicar- bonilo	H	"	β -metox etilo
71	"	β -metoxi- etoxi- carbonilo	"	"	etilo



411051

1)

	R ¹	R ²	Tonalidad
mino	β -(ciclohexil-carboniloxi)etilo	H	azul-verdoso
	etilo	benzoilmetilo	"
	β -(ciclohexiloxi-carbonil)etilo	β -(ciclohexiloxi-carbonil)etilo	"
	etilo	β -(p-anisiloxi)-etilo	verde-azulado
	etilo	β -(dietilamino-carboniloxi)etilo	"
	"	β -(m-toluidino-carbonil)etilo	"
	"	β -(etilsulfonil)etilo	azul-verdoso
	"	β -(bromoacetil-amino)etilo	verde-azulado
	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	azul-verdoso
	etilo	etilo	"
	n-butilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	"
ino	β -cianoetilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	azul
	H	β - β' -(β'' -metoxietoxi)etoxi-carbonil-etilo	verde
	"	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	azul
	β -metoxi-carbonil-etilo	β -metoxi-carbonil-etilo	azul
	etilo	etilo	"

411051

T A B L A I (Continuación)

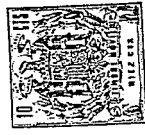
411051

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹	R ²	Tonalidad
72	metilo	nitro	H	acetilamino	β -(β '-etoxi-carbonilpropioniloxi)etilo	β -(β '-etoxi-carbonilpropioniloxi)etilo	azul-verdoso
73	"	carbonamido	"	"	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul
74	"	N-fenil-carbonamido	"	"	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	"
75	"	ciano	"	"	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul-verdoso
76	"	"	metoxi	"	H	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	verde-azulado
77	H	ciano	etoxi	acetilamino	etilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	"
78	"	"	H	etoxi-carbonil-amino	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul-verdoso
79	"	"	"	acetilamino	β -cianoetilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	"
80	"	"	"	"	H	etilo	"
81	metilo	"	"	"	etilo	"	"
82	p-nitro-fenilo	nitro	"	"	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	verde
83	H	2-nitro-4-metilfenilo	"	"	etilo	etilo	azul
84	"	ciano	"	"	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	"
85	"	"	"	"	β -metoxietilo	β -metoxietilo	azul-verdoso
86	"	"	"	"	β -acetiletilo	etilo	"
87	"	"	"	"	β -propioniloxietilo	β -propioniloxietilo	"
88	"	"	"	ureido	etilo	etilo	"
89	"	"	"	benzoidamino	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	"

411051

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V	W	R ¹
72	metilo	nitro	H	acetilamino	β -(β -carboniloxi)etil
73	"	carbonamido	"	"	β -aceto
74	"	N-fenil-carbonamido	"	"	β -hidro
75	"	ciano	"	"	β -aceto
76	"	"	metoxi	"	H
77	H	ciano	etoxi	acetilamino	etilo
78	"	"	H	etoxicarbonil-amino	β -aceto
79	"	"	"	acetilamino	β -ciano
80	"	"	"	"	H
81	metilo	"	"	"	etilo
82	p-nitro-fenilo	nitro	"	"	β -hidro
83	H	2-nitro-4-metilfenilo	"	"	etilo
84	"	ciano	"	"	β -hidro
85	"	"	"	"	β -metox
86	"	"	"	"	β -aceti
87	"	"	"	"	β -propi
88	"	"	"	ureido	etilo
89	"	"	"	benzoilamino	β -hidro



on)

411051

	R ¹	R ²	Tonalidad
10	β -(β' -etoxi-carbonilpropionil-oxi)etilo	β -(β' -etoxicarbonilpropioniloxi)etilo	azul-verdoso
	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul
	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	"
	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul-verdoso
	H	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	verde-azulado
10	etilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	"
onil-	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	azul-verdoso
10	β -cianoetilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	"
	H	etilo	"
	etilo	"	"
	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	verde
	etilo	etilo	azul
	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	"
	β -metoxietilo	β -metoxietilo	azul-verdoso
	β -acetiletilo	etilo	"
	β -propioniloxietilo	β -propioniloxietilo	"
	etilo	etilo	"
ino	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	"

411051

- 16 -



5. La Tabla II proporciona otros ejemplos de colorantes de la invención que se obtienen diazotando 2-amino-3:5-dinitrotiofeno y copulando el compuesto diazótico resultante con los componentes de copulación indicados en la segunda columna de la Tabla, empleando métodos similares a los descritos en el Ejemplo 1. En la última columna de la Tabla, se muestra las tonalidades obtenidas sobre materiales textiles de poliésteres aromáticos mediante la aplicación de los colorantes.

T A B L A II

Ejemplo	Componente de copulación	Tonalidad
90	N-(3-acetilaminofenil)pirrolidina	verde-azulado
91	N-(3-acetilaminofenil)morfolina	" "
92	2-metil-3-acetilaminoanilina	" "

10. El 2-amino-3:5-dinitro-4-metiltiofeno, empleado en los ejemplos anteriores, fué obtenido en la forma siguiente:
- Se hizo reaccionar cloroacetona con hidrosulfuro sódico en un medio acuoso y la solución resultante se trató con cianoacetato de etilo en presencia de trietilamina, a ebullición. La adición de agua, precipitó el 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metiltiofeno el cual fué acetilado y calentado entonces con una solución acuosa de hidróxido sódico para dar el ácido 2-acetilamino-4-metiltiofeno-3-carboxílico. Este ácido fué descarboxilado por calentamiento, en N:N-dietilanilina, a 220°C, y por último se desacetiló por calentamiento en una solución acuosa de ácido sulfúrico.
20. El 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno fué obtenido ba-



ciendo reaccionar 2-bromo-3:4:5-trinitrotiofeno (Journal of Organic Chemistry 1957, página 1588) con amoniaco, en tetrahidrofurano.

5. El 2-amino-3-nitro-5-(N:N-dietilcarbamoil)tiofeno fué obtenido haciendo reaccionar ácido 2-bromo-3-nitrotiofeno-5-carboxílico (Chemical Abstracts 1963, página 3860h) con cloruro de tionilo en tolueno, en presencia de dimetilformamida y haciendo reaccionar a continuación el producto resultante con dimetilamina, seguido por tratamiento con amoniaco, para reemplazar el átomo de bromo por un grupo amino. El 2-amino-3-nitro-5-carbamoiltiofeno y el 2-amino-3-nitro-5-(N-fenilcarbamoil)tiofeno, se prepararon de forma análoga, siendo reemplazada la dietilamina por amoniaco y por anilina.

15. El 2-amino-3-nitro-5-metoxicarboniltiofeno se preparó esterificando el ácido 2-bromo-3-nitrotiofeno-5-carboxílico, empleando una solución al 9 % de ácido sulfúrico en metanol y sometiendo el bromoéster a reacción con una solución acuosa concentrada de amoniaco, en presencia de dimetilformamida. El 2-amino-3-nitro-5-etoxicarboniltiofeno se preparó de forma similar. El 2-amino-3-nitro-5-(β -metoxietoxicarbonil)tiofeno, se preparó por transesterificación de 2-amino-3-nitro-5-metoxi-carboniltiofeno, calentándolo en β -metoxietanol, en presencia de titanato de tetrabutilo.

25. El 2-amino-3-nitro-5-cianotiofeno se preparó convirtiendo la oxima de 2-acetilamino-5-formiltiofeno (Journal of the Chemical Society 1955, página 1701 al compuesto 5-ciano, mediante su calentamiento con anhídrido acético, tras lo cual se nitró en una mezcla de ácido acético y anhídrido acético a 40°C, y por último se desacetiló el compuesto.

411051

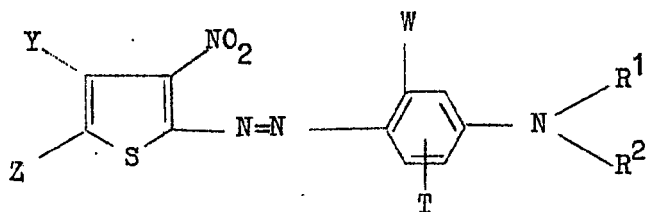
- 18 -



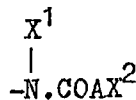
N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 4.046/72 de 28 de enero de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES MONOAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

15. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazóicos insolubles en agua, libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:



20. en la que Y es hidrógeno, alquilo inferior, fenilo opcionalmente sustituido o nitro; Z es nitro, ciano, fenilo opcionalmente sustituido, alcoxi(inferior)carbonilo opcionalmente sustituido o carbonamido; T es hidrógeno, alquilo inferior opcionalmente sustituido o alcoxi inferior opcionalmente sustituido; W es un grupo acilamino de fórmula:



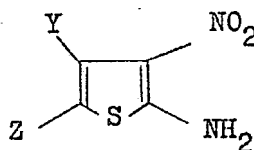
25.

Rz

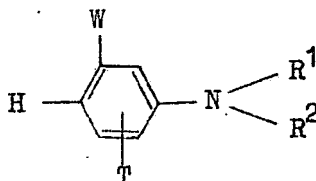


en la que X^1 es hidrógeno o alquilo inferior, X^2 es hidrógeno o un radical hidrocarburo o heterocíclico opcionalmente sustituido y A es un enlace directo ó -O- ó $\begin{matrix} X^1 \\ | \\ -N- \end{matrix}$; y R^1 y R^2 repre-

5. sentan, independientemente, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, o R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros; caracterizado porque comprende diazotar una amina de fórmula:



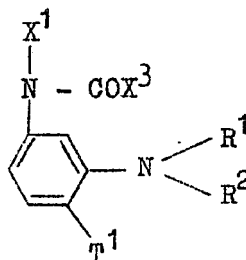
10. y copular el compuesto diazótico resultante con un componente de copulación de fórmula:



15. en donde Y, Z, W, T, R^1 y R^2 se definen como anteriormente, estando libres la amina y el componente de copulación de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diamina se diazota 2-amino-3:5-dinitrotiofeno.

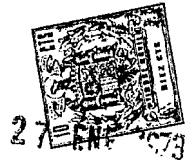
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto diazótico se copula con un componente de fórmula:



pe

411051

- 20 -



en la que R^1 y R^2 se definen como anteriormente, T^1 es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior y X^1 y X^3 representan, independientemente, hidrógeno o alquilo inferior.

5. 4.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazóicos insolubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE. 1973

10.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX

pp. Firmado: L. Gasta Foróades