

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3395.

3700/JK/Ce.



416.527

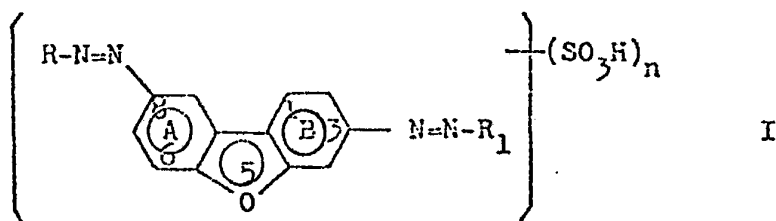
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS
DERIVADOS DE DIBENZOFURANO.

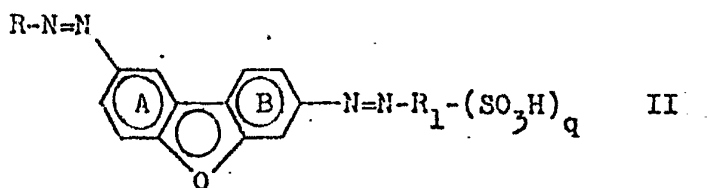
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de nuevos colorantes azóicos derivados de dibenzofurano, que contienen grupos ácido sulfónico, de fórmula general I,



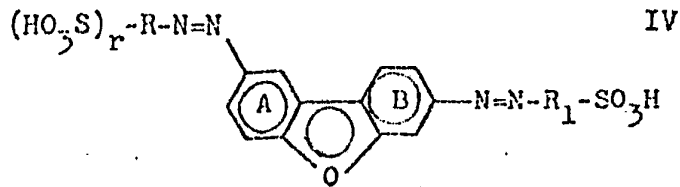
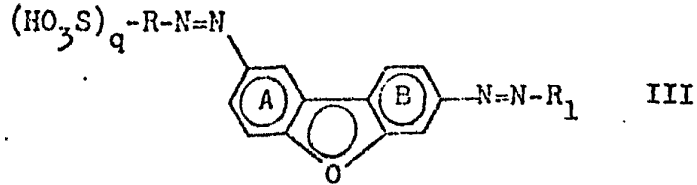
en la que R significa el radical de un componente de copulación, R₁ significa el radical de un componente de copulación distinto al de R, y n significa un entero de 1 a 8, y los anillos aromáticos A y/o B pueden estar insustituídos o sustituidos por un sustituyente usual en la química azóica, y el grupo ácido sulfónico, o grupos, puede estar presente, o presentes, en los anillos A ó B, o en los radicales R ó R₁.

5. 10. Por lo tanto, la invención se relaciona con la producción de colorantes diazóticos y poliazóticos, asimétricos, que tienen por lo menos un grupo ácido sulfónico, con lo que los grupos -SO₃H pueden presentarse en los anillos aromáticos A y/o B y/o en los radicales R ó R₁. Los compuestos azóicos de fórmula I contienen preferiblemente grupos ácido p-sulfónico, significando p 1, 2, 3 ó 4, y el grupo o grupos -SO₃H pueden presentarse principalmente en los radicales R y/o R₁. Son de especial importancia los colorantes en los cuales los anillos aromáticos A y B no llevan sustituyentes adicionales. La invención se relaciona en especial con la producción de compuestos azóicos de fórmula:
15. 20.

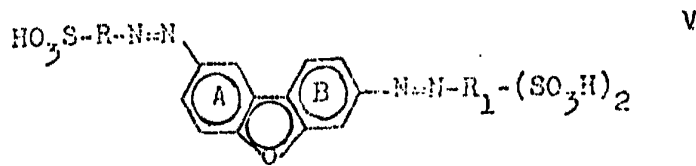




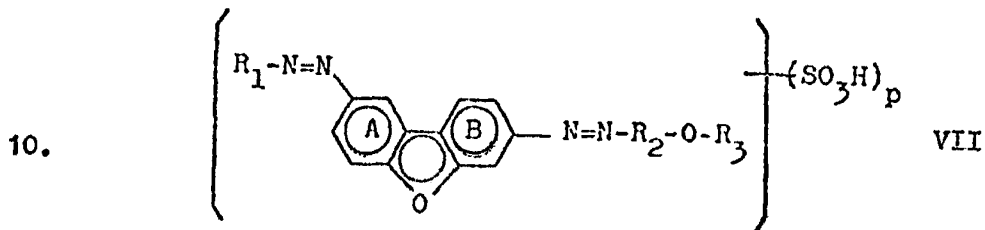
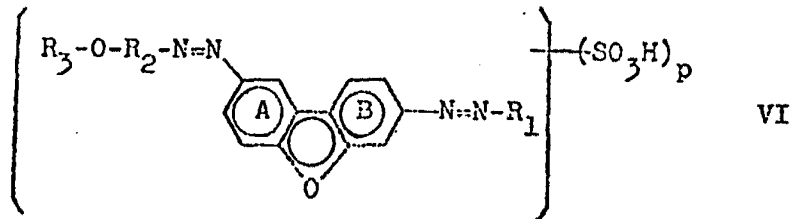
en la que q significa 1, 2 ó 3, compuestos azóicos de fórmulas:



5. en donde r significa 1 ó 2, ó:



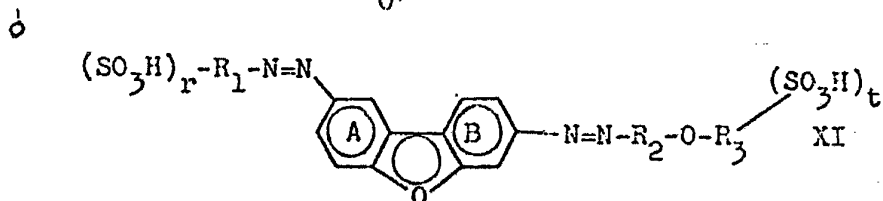
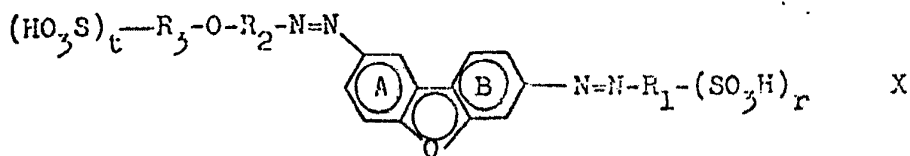
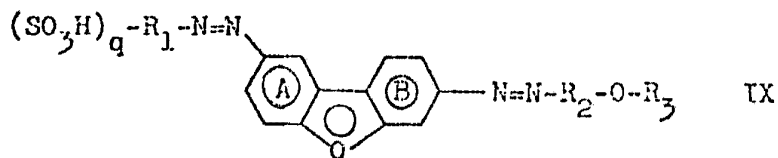
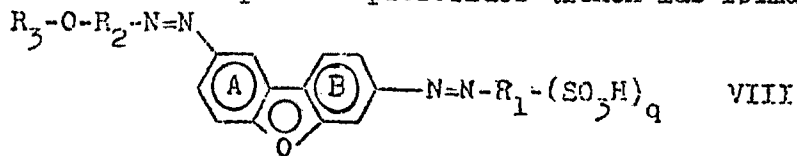
La invención abarca también los compuestos azóicos de fórmulas:



en donde R_2 significa un radical arileno que está insustituido o sustituido, y R_3 representa un radical hidrocarbónico o un radical acilo, sustituido o no.



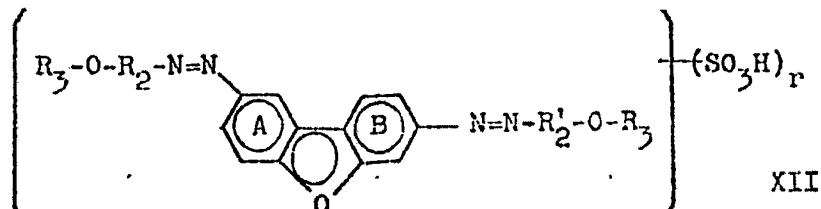
Otros compuestos preferidos tienen las fórmulas:



5.

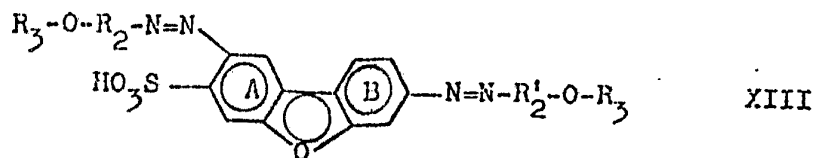
en donde t significa 0 ó 1.

Otros compuestos azóicos igualmente interesantes, tienen la fórmula:



10.

en la que R'_2 representa un radical arileno opcionalmente sustituido, distinto a R_2 , ó los compuestos azóicos de fórmula:

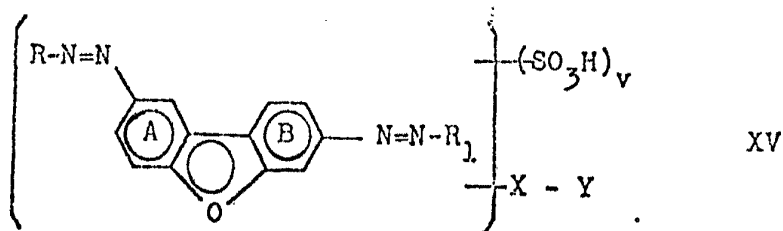




Los anillos aromáticos R_2 y/o R_2' pueden estar sustituidos, en los compuestos de fórmulas XII y XIII, por grupos ácido carboxílico y/o grupos sulfonamida.

Otros compuestos azóicos igualmente interesan-

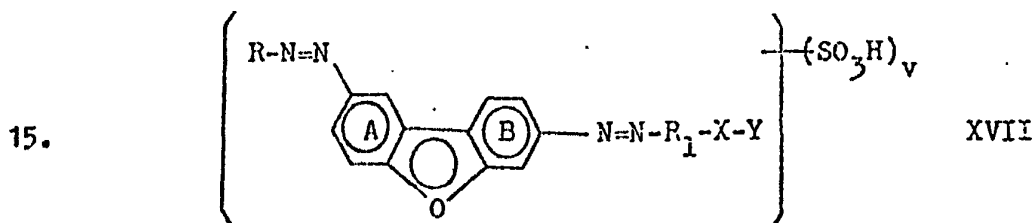
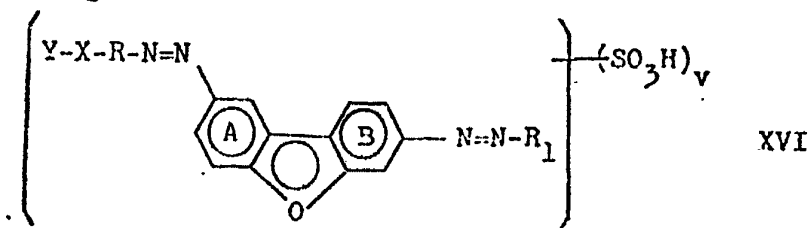
5. tes, corresponden a la fórmula:



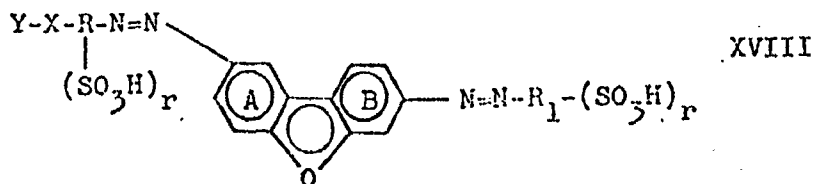
en la que X representa un enlace directo o un miembro de puente divalente o trivalente, Y significa un radical reactivo con la fibra y v es 2, 3 ó 4.

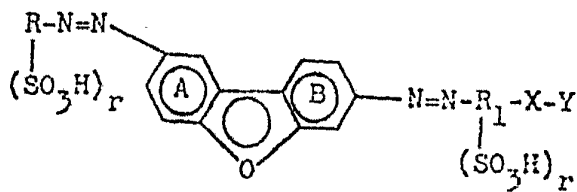
10. Los compuestos de fórmula XV contienen preferentemente 3 ó 4 grupos ácido sulfónico.

Otros compuestos de fórmula I, corresponden a las siguientes fórmulas:

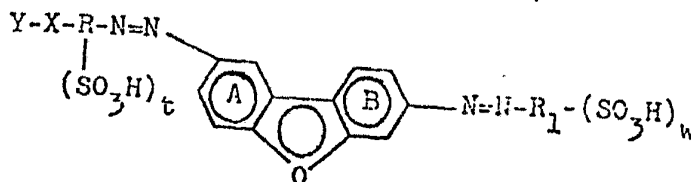


o en particular a las fórmulas:



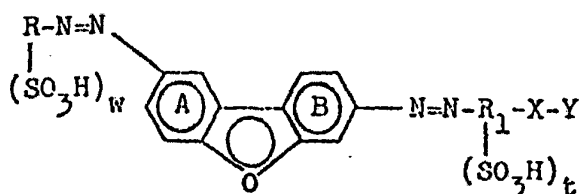


XIX



XX

6



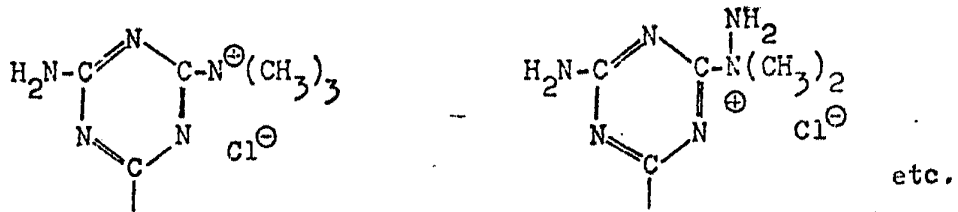
XXI

en donde w representa 2 ó 3.

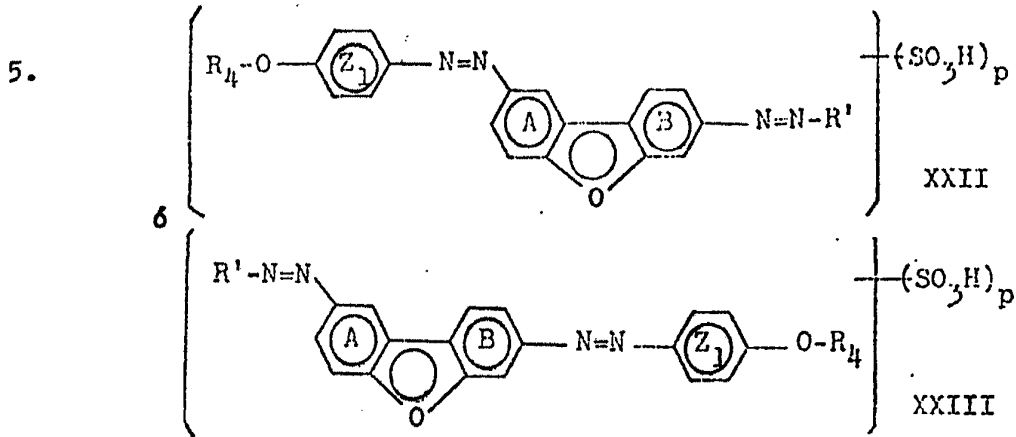
5. Los compuestos de fórmula I pueden llevar también grupos reactivos con la fibra, por ejemplo el radical Y mostrado en los compuestos de fórmula XV, puede ser el radical de di- ó trihalo-1,3,5-triazinas, o di-, tri- ó tetrahalo-pirimidinas, alquilsulfonilhalopirimidinas, o radicales acilo que llevan un sustituyente desprendible como un anión y/o un enlace múltiple -C-C capaz de adición. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en las patentes británicas Nos. 1.144.477 y 1.145.385. Grupos reactivos adecuados son, por ejemplo: cloroacetilo, β -cloropropionilo, α -cloroacrililo, 2,3-dicloroquinoxalil-6-carbonilo, β -(4,5-dicloropiradazonil-1)-propionilo, 4,6-dicloro-1,3,5-triazinil-2-, 2,6-dicloropirimidil-4, 2,5,6-tricloropirimidil-4, 4-cloro-6-amino-1,3,5-triazinil-2, 4-cloro-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinil-2, 5-cloro-2,6-di-
- 10.
- 15.



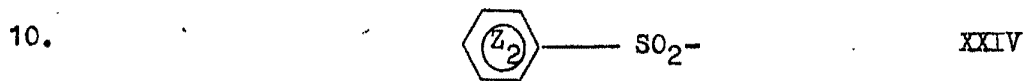
fluorpirimidil-4, β -sulfato-otilsulfonilo, o



Otros compuestos de fórmula I, corresponden a la fórmula:



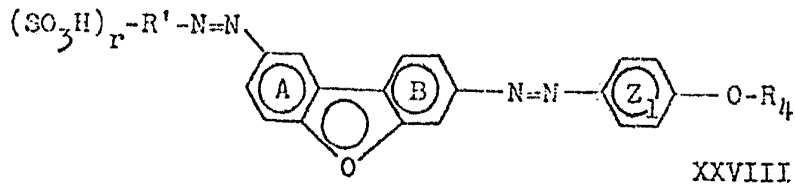
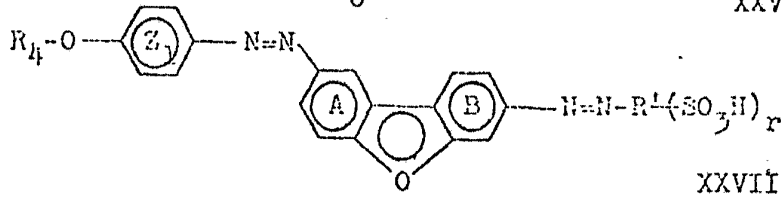
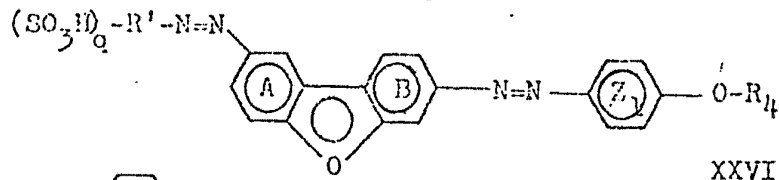
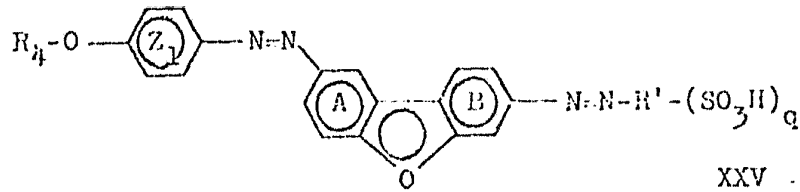
en donde R_4 es un radical alquilo de bajo peso molecular, sustituido o no, en particular el radical metilo o etilc, o el radical fenilsulfonilo de fórmula:



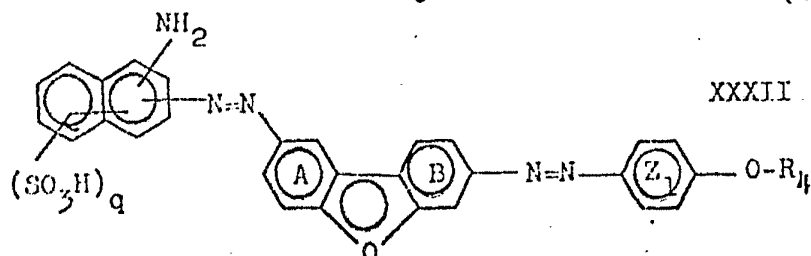
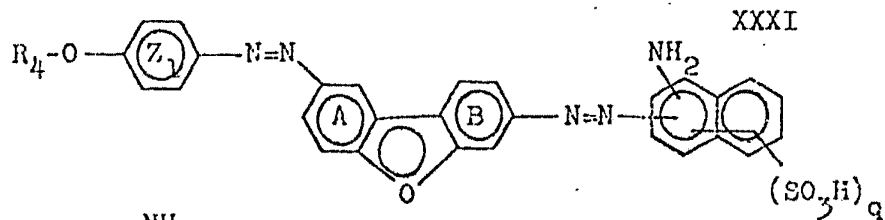
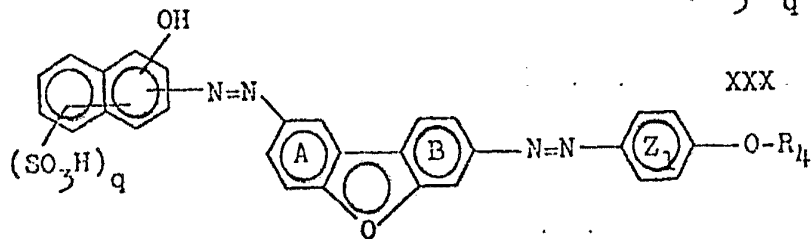
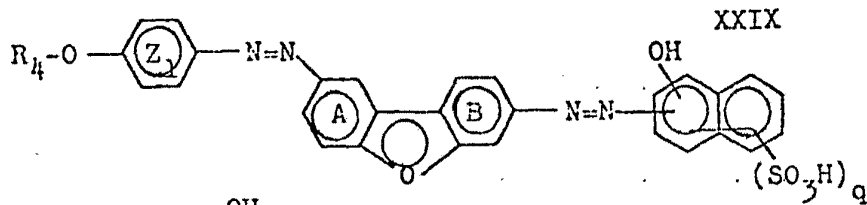
y R' es el radical de un componente de copulación de la serie bencénica, pirazolona-5, aminopirazol o naftaleno o heterocíclica, o el radical de un compuesto acetoacetil-amino, y los anillos aromáticos Z_1 y/o Z_2 están sustituidos o no.

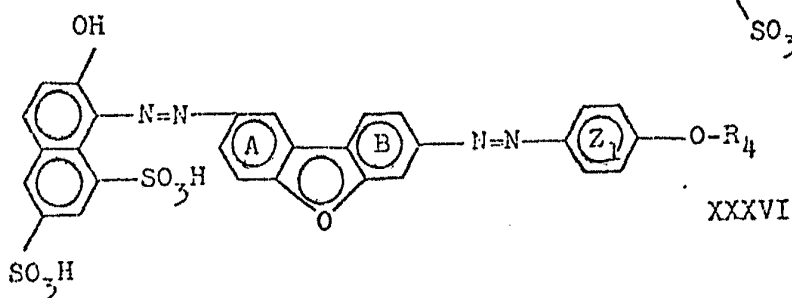
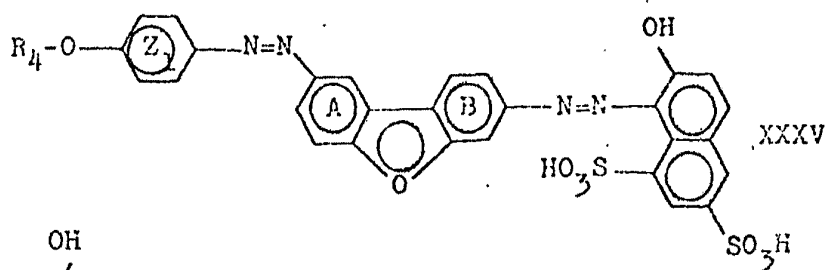
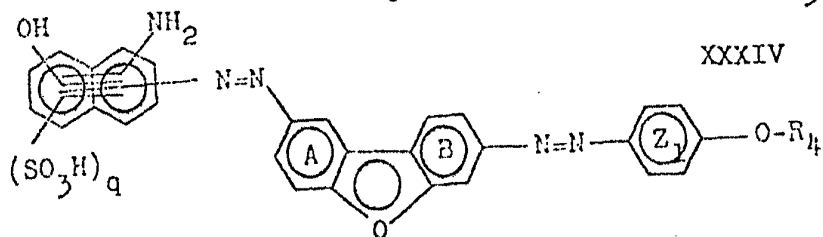
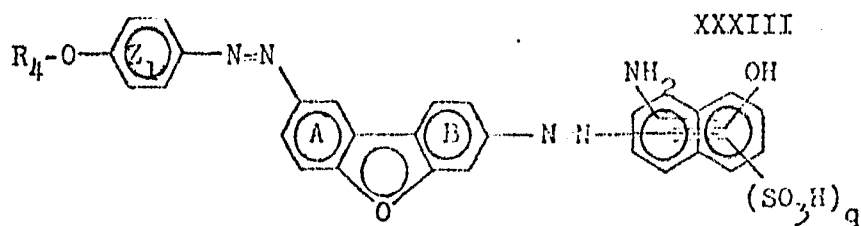
15.

De forma más particular, la invención abarca los compuestos de fórmulas:



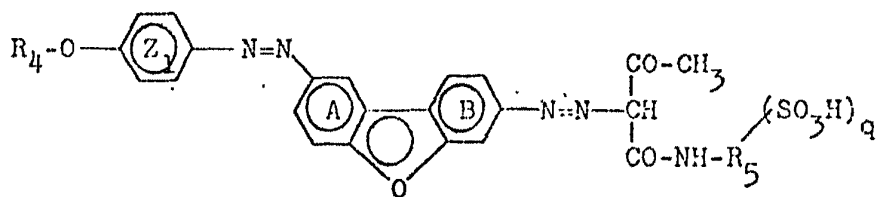
o en particular los de fórmulas:





5.

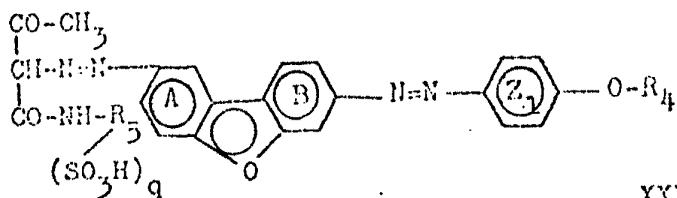
o de fórmula:



XXXVII

en donde R_5 es alquilo o arilo sustituido por q grupos $-SO_3H$, con preferencia por uno o dos grupos ácido sulfónico, y por otra parte sustituidos o no, tales como un radical fenilo o naftilo, o compuestos azóicos de fórmula:

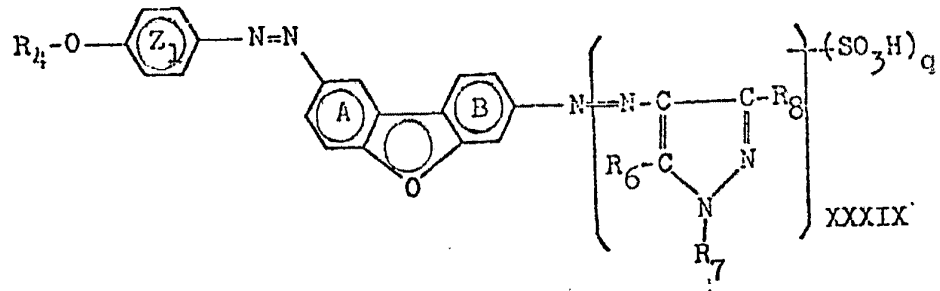
10.



XXXVIII

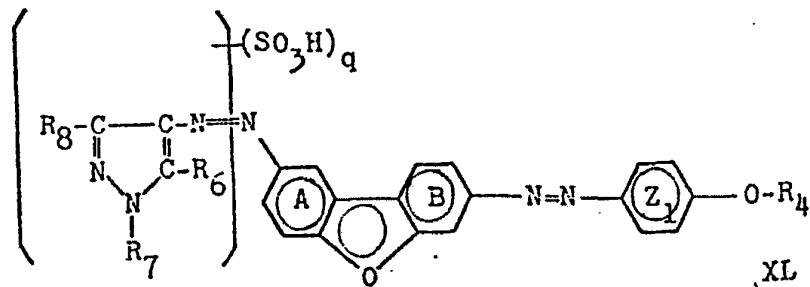


o compuestos azóicos de fórmula:



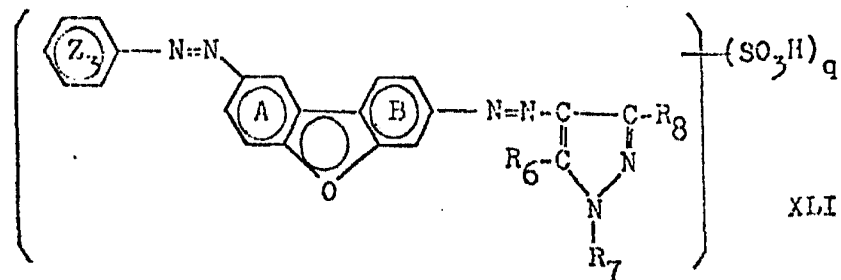
en donde R_6 significa $-OH$, $-O-SO_2-R_9$ o un radical de fórmula $-NH$ ó $-NH-SO_2-R_9$, R_7 es hidrógeno o un radical

5. acilo o hidrocarbonado sustituido o no, por ejemplo, un radical alquilo, fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido, R_8 significa un radical alquilo o alcoxi de bajo peso molecular, sustituido o no, un radical acetilo, carboxilo o amida de ácido carboxílico, R_9 significa un radical hidrocarbonado sustituido o no, R_{10} significa hidrógeno o un radical hidrocarbonado sustituido o no, así como los compuestos azóicos de fórmula:
- 10.



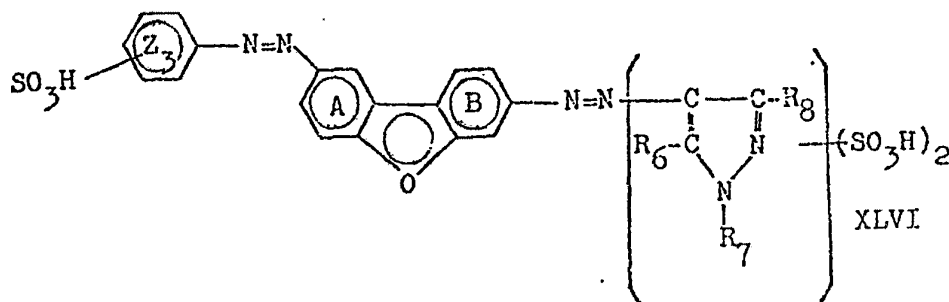
Igualmente, otros compuestos azóicos adecuados

15. son los de fórmula:

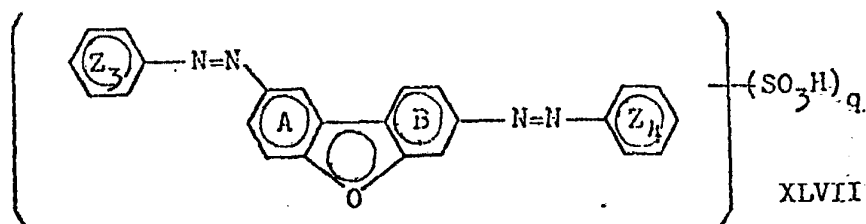




o de fórmula

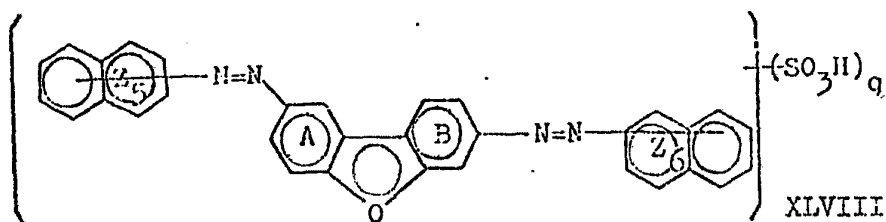


o de fórmula



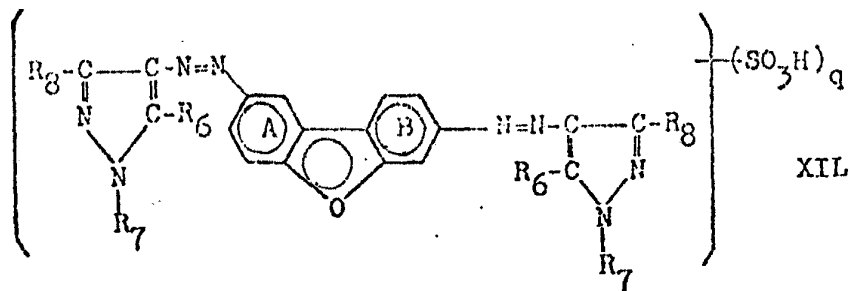
5.

En donde el anillo aromático Z_4 está sustituido por un sustituyente capaz de hacer posible la copulación, tal como un grupo hidroxilo o amino, por ejemplo, por un grupo amino primario, secundario o terciario, o de fórmula:

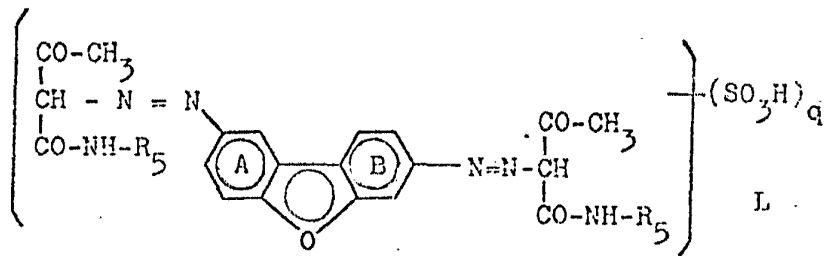


10.

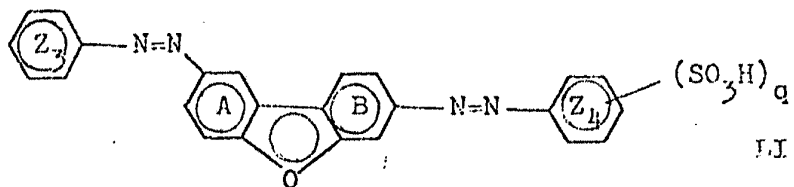
en donde los anillos aromáticos Z_5 y Z_6 están sustituidos por un sustituyente que hace posible la copulación, tal como un grupo hidroxilo o amino, por ejemplo, por un grupo amino primario, secundario o terciario, o de fórmula :



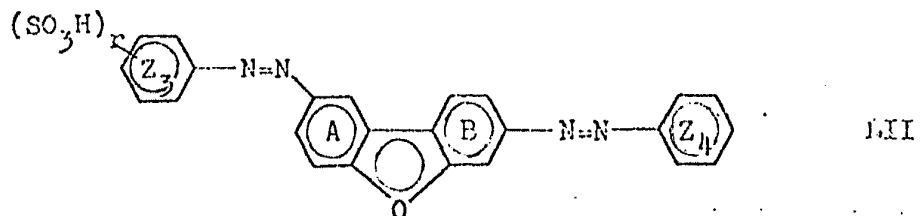
o de fórmula:



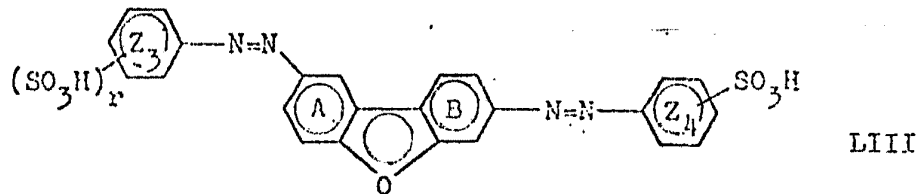
o de fórmula:



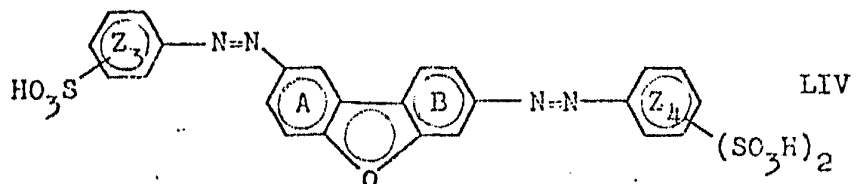
o de fórmula:



o de fórmula:

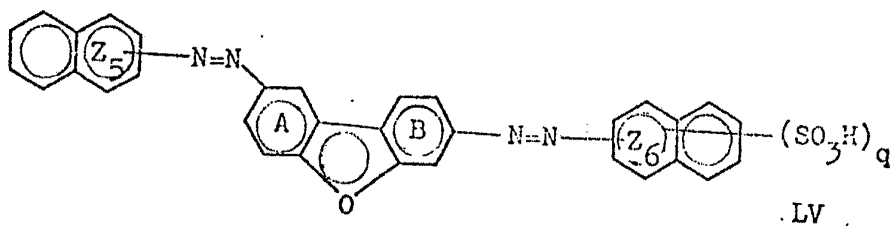


o de fórmula:

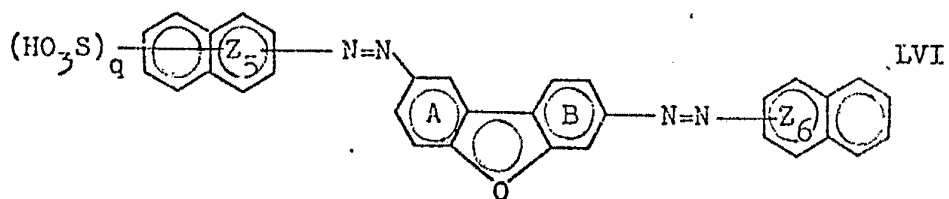




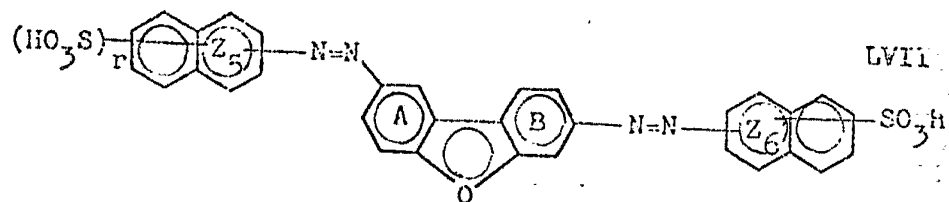
o de fórmula:



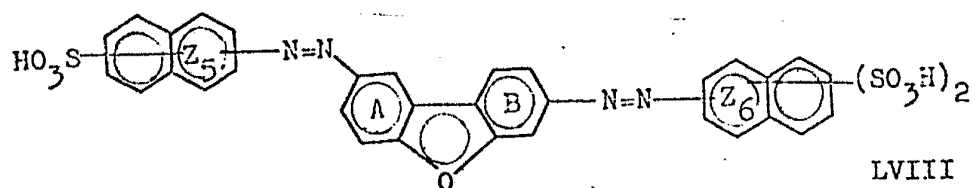
o de fórmula:



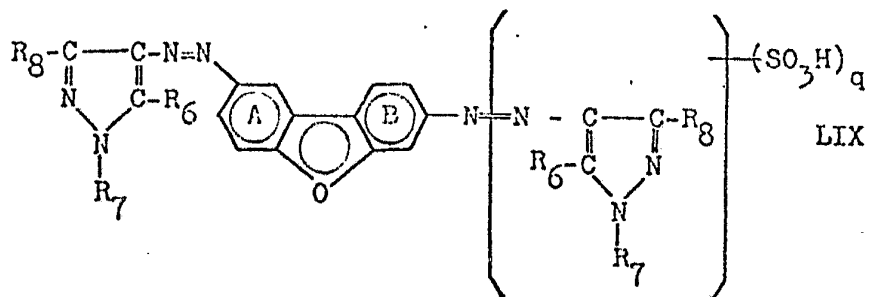
o de fórmula:



o de fórmula:

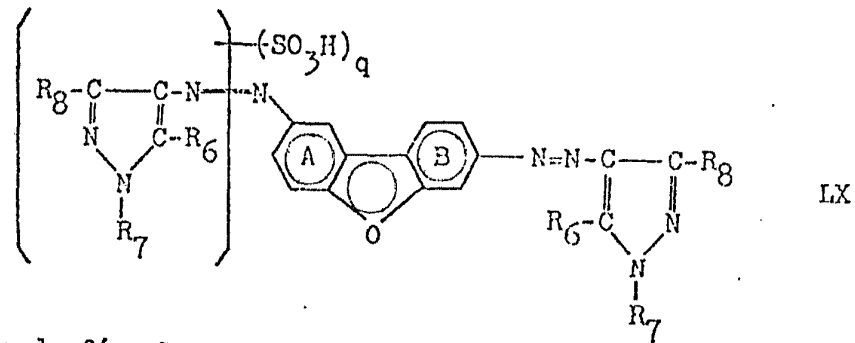


o de fórmula:

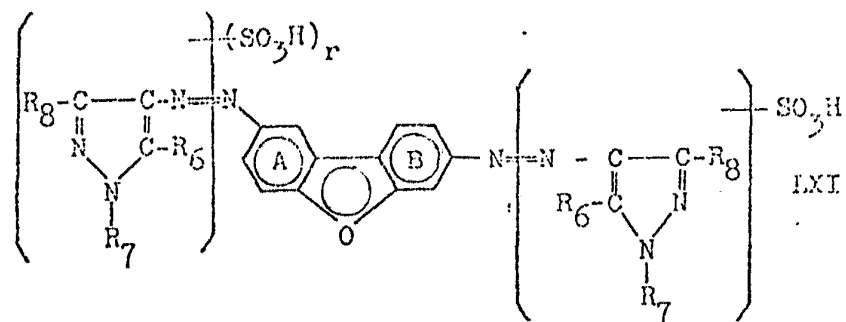




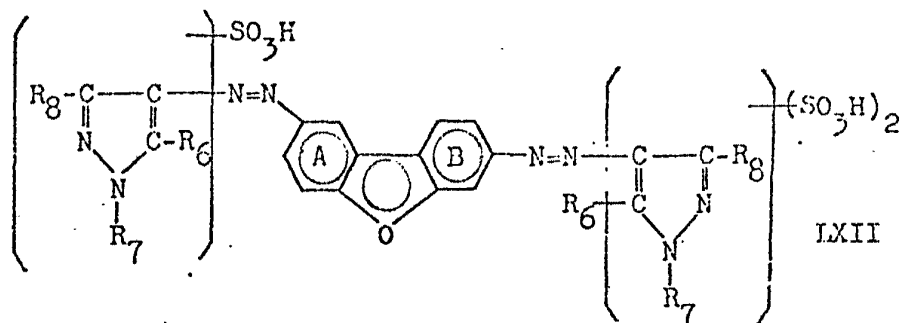
o de fórmula:



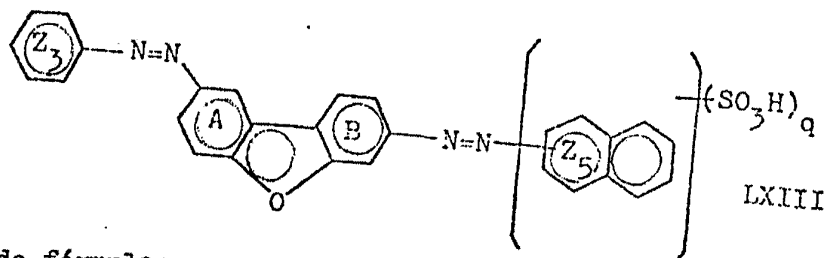
o de fórmula:



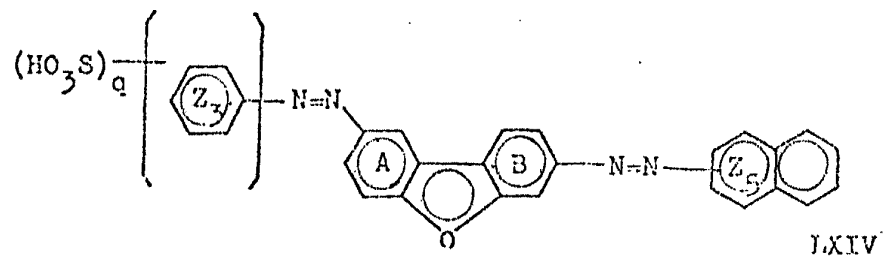
o de fórmula:



o de fórmula:

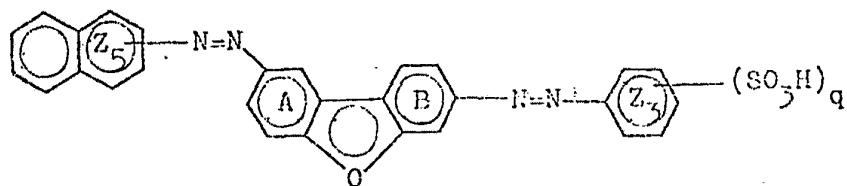


o de fórmula:



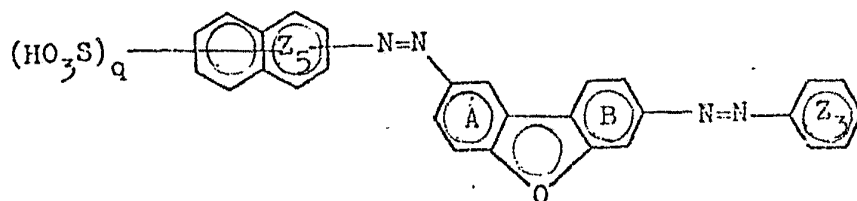


o de fórmula:



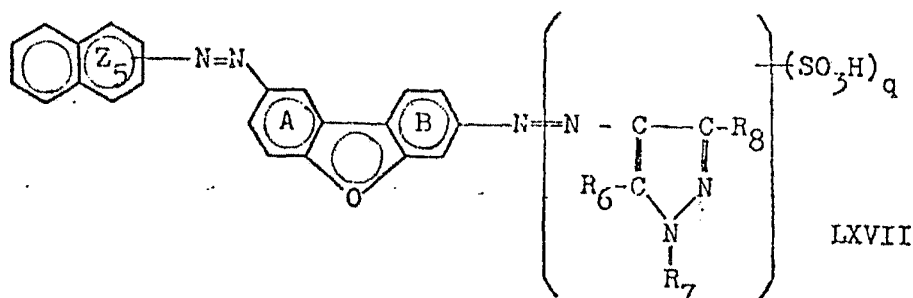
LXV

o de fórmula:



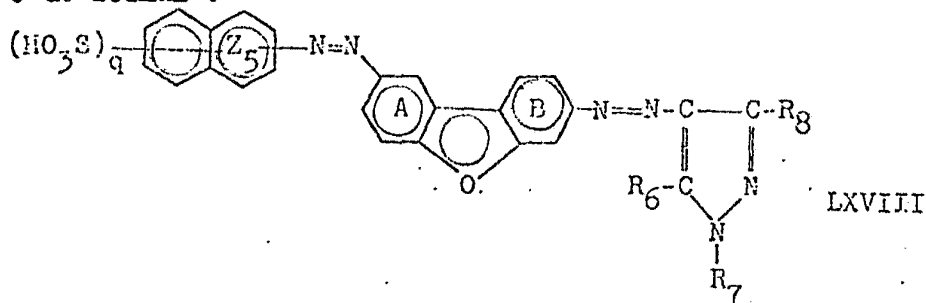
LXVI

o de fórmula:



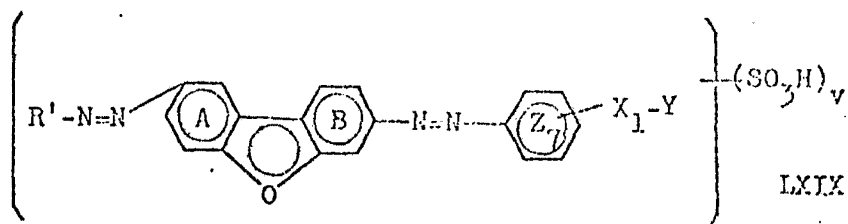
LXVII

o de fórmula:



LXVIII

De forma análoga, otros compuestos azóicos adecuados corresponden a la fórmula:

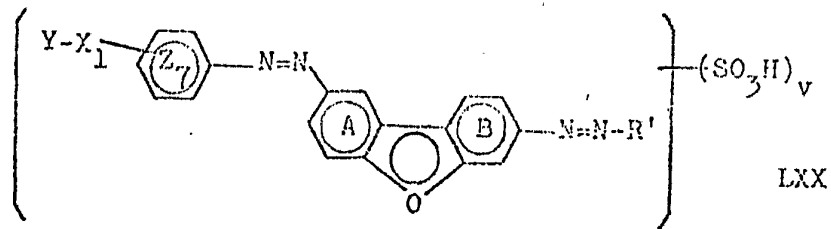


LXIX



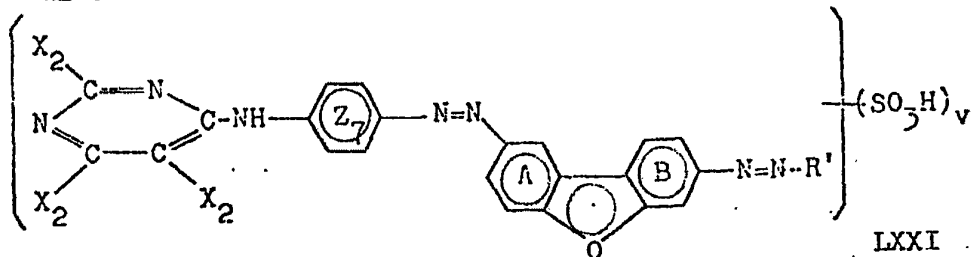
5. en la que R' es el radical de un componente de copulación de las series benceno, pirazolona-5, aminopirazol o naftaleno o heterocíclica, o el radical de un compuesto acetoacetilamino, X₁ significa un miembro de puente divalente, tal como un radical alquileo o arileno sustituido o no, -O- ó -N-
 $\begin{array}{c} | \\ R_{10} \end{array}$, Y es el radical de un compuesto reactivo con la

10. fibra y v significa 2, 3 ó 4, y el anillo aromático Z₇ está sustituido por un sustituyente que hace posible la copulación y que, por otra parte, está sustituido o no, o a la fórmula:

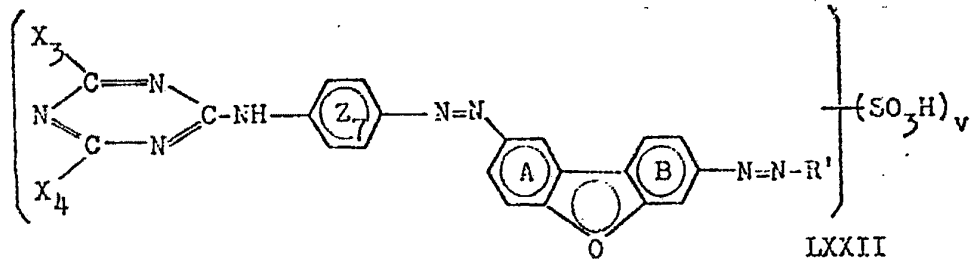


Los grupos reactivos adecuados son, por ejemplo, los radicales ya mencionados, o en particular 4,6-dicloro-1,3,5-triazinil-2, 2,6-dicloro ó 2,6-difluor-pirimidil-4.

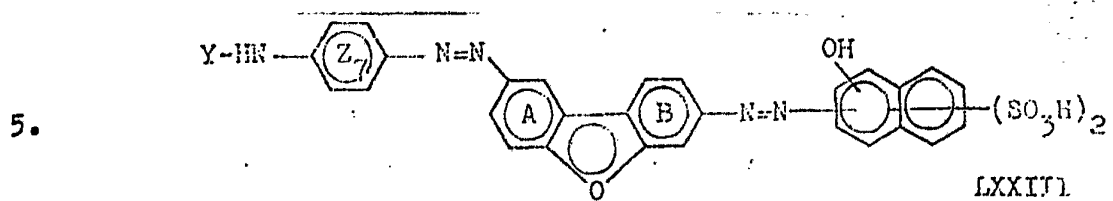
15. Compuestos adecuados de este tipo tienen la fórmula:



en la cual uno de los dos X₂ significa hidrógeno y el otro representa cloro, bromo o fluor, o compuestos de fórmula:



en la que X_3 es hidrógeno, cloro, bromo o fluor, y X_4 es cloro, bromo o fluor, o en particular los compuestos de fórmula:



10. Por analogía todos los compuestos de fórmulas LXX a LXXIII pueden ser de estructura similar a los de fórmulas II a VII ó XVI a XXI, con respecto a su estructura asimétrica y a la posición de los grupos $-SO_3H$ en la molécula.

15. La invención incluye también aquellos compuestos azóicos de fórmula I en la que R y/o R_1 representan radicales de compuestos que contienen metales; los nuevos compuestos azóicos de fórmula I pueden emplearse también para producir compuestos metalíferos de fórmula I, en el caso de que los compuestos de fórmula I en la cual los anillos aromáticos A y/o B y/o los radicales R y/o R_1 contengan grupos capaces de formar complejos metálicos y que ocupen una posición orto ventajosa con respecto a los grupos azóicos,

20. se tratan en sustancia o en la fibra con compuestos

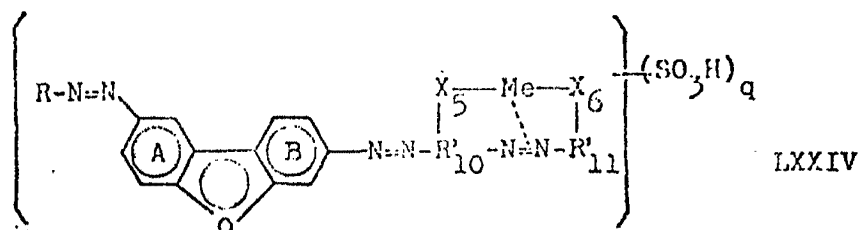


liberadores de metales. De este modo, pueden ser, por ejemplo, colorantes de complejos metálicos 1:1 ó 1:2. Por consiguiente, los compuestos pueden contener un átomo metálico, tal como hierro, cobalto, cobre, níquel, manganeso, aluminio, cromo o zinc en un enlace complejo.

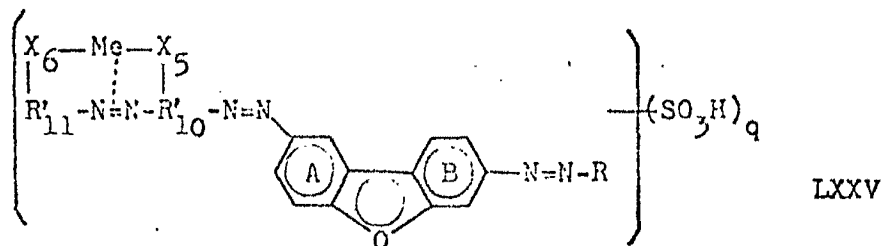
5.

Los colorantes indicados más abajo pueden obtenerse como colorantes complejos metálicos, por metalización de los correspondientes colorantes no metalíferos, lo cual puede efectuarse durante la preparación o sobre la fibra, empleando métodos conocidos. Estos colorantes corresponden a la fórmula:

10.



o a la fórmula:

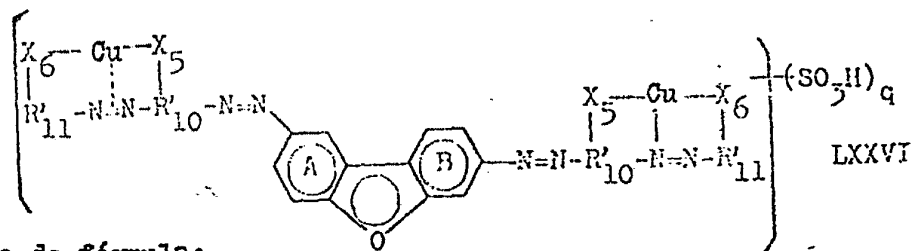


15.

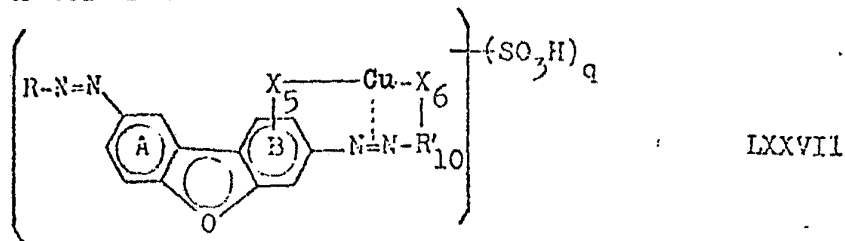
en donde R'_{10} y R'_{11} significan el radical de un componente de copulación de las series benceno, pirazolona-5, aminopirazol, naftaleno o acetoacetilamina, X_5 y X_6 significan -NH-R_{10} , -O- ó -COO- , y X_5 y X_6 están situadas en posición orto con respecto al grupo azoico y Me es un átomo metálico

20.

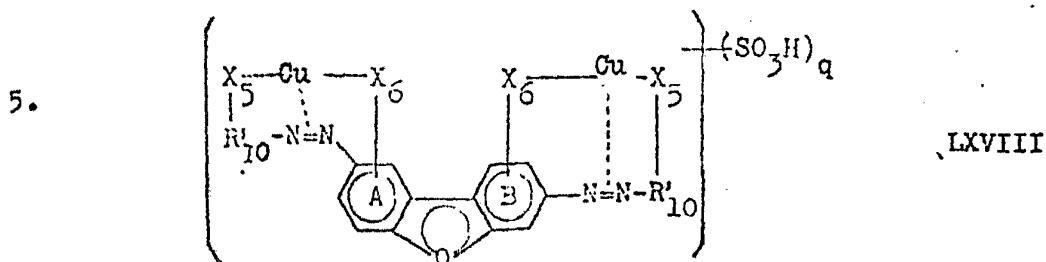
tal como cobre, níquel, hierro, cobalto, manganeso o cromo, o a la fórmula:



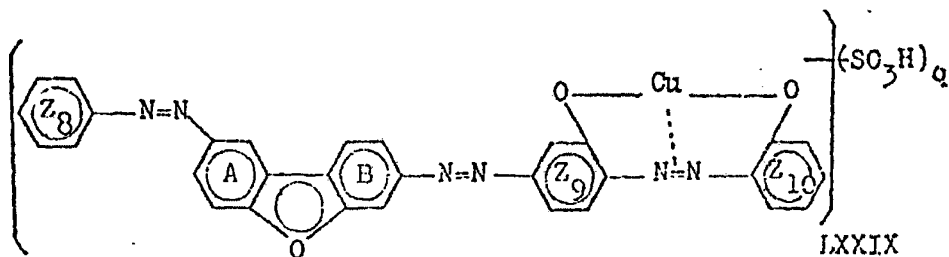
o de fórmula:



o de fórmula:



o en particular de fórmula:



en donde los anillos aromáticos Z_8 y/o Z_9 y/o Z_{10} pueden estar adicionalmente sustituidos.

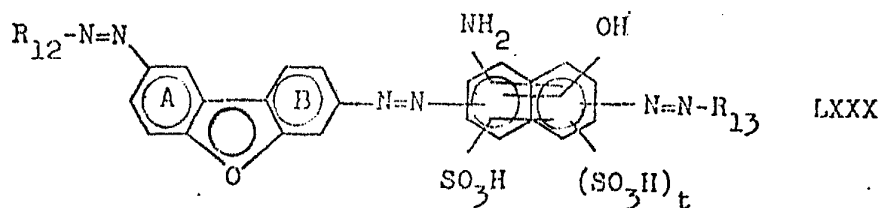
10.

Por analogía todos los compuestos abarcados por las fórmulas LXXIV a LXXIX pueden ser de estructura similar a los de fórmulas II a VII ó XVI a XXI, con respecto a su estructura asimétrica y a la posición de los grupos



-SO₃H de la molécula.

Los compuestos poliazóicos preferidos corresponden principalmente a la fórmula:



5. en la que R₁₂ es el radical de un componente de copulación de las series benceno, pirazolona-5, aminopirazol o naftaleno, R₁₃ es el radical de un componente diazo o de copulación de las series benceno y naftaleno y t significa 0 ó 1.
- Ejemplos de R₁₂ son hidroxí- ó dihidroxí-benceno, amino- ó diamino-benceno.
10. Ejemplos de R₁₃ son ácido aminobencenosulfónico, ácido aminonaftalenosulfónico, etc.
- Los componentes de copulación adecuados, tales como R, R₁, R₂, R₂ⁱ, Rⁱ, R₁₀ⁱ, R₁₁ⁱ, R₁₂ y R₁₃, son aquellos pertenecientes a las series aromáticas, por ejemplo aquellos de las series benceno o naftaleno que llevan un sustituyente que hace posible la copulación. Estos componentes pertenecen, por ejemplo, a las series aminobenceno, hidroxibenceno, aminonaftaleno o hidroxinaftaleno. Pueden emplearse también componentes de copulación de la serie heterocíclica, tales como aquellos de las series pirazol (por ejemplo, series pirazolona-5 o aminopirazol), quinolina, hidroxiquinolina, ácido barbitúrico, indol o carbazol. Igualmente, son adecuados los componentes de copulación con un grupo metileno capaz de ulterior copulación, y, por ejemplo, los compuestos acilacetilamino tales como compuestos acilacetilami-
- 15.
- 20.
- 25.



noalquilo o acilacetilaminoarilo.

Ejemplos de componentes de copulación adecuados son:

- alquilfenoles,
5. 1,3-dihidroxibenceno,
2-hidroxinaftaleno,
1-hidroxi-4-alcoxinaftaleno,
2-hidroxi-8-acetilamino-6-metilsulfonilamino-
naftaleno,
10. 1-hidroxi-6- y -7-aminonaftaleno,
1-hidroxi-6- y -7-metilaminonaftaleno,
1-hidroxi-6- y -7-fenilaminonaftaleno,
1-hidroxi-(4'-metoxifenilamino)-naftaleno,
1-hidroxi-(2',4',6'-trimetilfenilamino)-naftaleno,
15. etc.

Los componentes de copulación aromáticos con un grupo amino primario o secundario, tal como aminobenceno y sus derivados, son:

- 1,3-diaminobenceno
20. 1-aminonaftaleno,
2-aminonaftaleno,
2-fenilaminonaftaleno,
2-metilamino-5-hidroxi-naftaleno,
- ácidos 2-hidroxinaftalenosulfónico, tales como
25. ácido 2-hidroxinaftaleno-4., 5-, 6-, 7- u 8-sulfónico;
ácido 2-hidroxinaftalenedisulfónico, tal como ácido 2-hi-
droxinaftaleno-4,6-, 4,7-, 4,8-, 5,8- y 6,8-disulfónico,
ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico, ácido 1-amino-
naftaleno-4-sulfónico, ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disul-
fónico;
30. ácido 1-hidroxinaftaleno-trisulfónico, tal como



ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico.

Los compuestos heterocíclicos son, por ejemplo:

- 1-fenil-3-metilpirazolona-5,
- 1-(sulfofenil)-3-metil-pirazolona-5,
- 5. 1-(clorofenil)-3-metil-pirazolona-5,
- 1-(cianofenil)-3-metil-pirazolona-5,
- 1-(3'-fenil haluro)-3-metilpirazolona-5,
- 1-(3'-cianofenil)-3-metilpirazolona-5,
- 1-(alquilfenil)-3-metil-pirazolona-5,
- 10. 1-(di- ó trialquilfenil)-3-metil-pirazolona-5,

Los componentes de copulación alifáticos con un grupo metileno activo, son por ejemplo:

- 1-acetoacetilarilamidas tales como
- 1-acetoacetilaminobenceno, etc.
- 15. 1-acetoacetilamino-2-etilhexano,
- 1-acetoacetilamino-butano, etc.

- Los componentes de copulación y todos los radicales de carácter aromático, pueden estar sustituidos por los sustituyentes usuales en la química de los colorantes, por ejemplo, por átomos de halógeno, por grupos nitro y amino, tales como grupos amino primario, secundario o terciario, grupos ciano, tiocianógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxi, trifluoralquilo, tricloroalquilo, mercapto, alquilo o fenil-mercapto, fenilo, cicloalquilo, feniloxi, alquilamino, di-alquilamino, fenilamino, acilo, aciloxi, $-COOH$, $-SO_3H$;
- 20. grupos acilamino, sulfonarilamida, tales como acetilamino, benzoilamino, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, sulfonamida, sulfonalquilamida, sulfondialquilamida; arilazo, tales como fenilazo, difenilazo, etc. Los grupos acilo preferidos corresponden a las fórmulas $R_{14}-Y_1$ ó R_{14}^i-Z- , en donde R_{14} es
 - 25. un radical hidrocarbonado sustituido según se requiera,
 - 30.



5. que lleva los sustituyentes indicados anteriormente y/o que contiene heteroátomos, con preferencia un radical alquilo o fenilo sustituido según se requiera; Y_1 es un radical de fórmula $-O-CO-$, $-SO_2-$ ó $-O-SO_2-$; R'_{14} es un átomo de hidrógeno o R_{14} ; Z es un radical de fórmula $-CO-$, $NR''_{14}CO-$ ó $NR''_{14}SO_2-$; y R''_{14} representa un átomo de hidrógeno o R_{14} .

Halógeno representa bromo, fluor, o yodo, si bien en particular representa cloro.

10. Los radicales hidrocarburo están representados principalmente por radicales alquilo, arilo o cicloalquilo. Los radicales alquilo pueden tener de 1 a 18, de 1 a 12, aunque preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono; con preferencia también representan radicales alquilo de bajo peso molecular, con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Los radicales 15. arilo o arileno representan principalmente radicales fenilo o naftilo, o también radicales fenileno o naftileno capaces de llevar los sustituyentes antes mencionados. Los radicales cicloalquilo son con preferencia sistemas anulares de 5 ó 6 miembros, parcial o totalmente saturados, si bien 20. se prefieren los radicales ciclohexilo que pueden estar sustituidos, según sea necesario, por alquilo, alcoxi o halógeno.

25. Los radicales alcoxi contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Los enlaces divalentes son con preferencia radicales alquileno o alqueni-
nileno, sustituidos según sea necesario, por ejemplo, radicales arileno, $-O-$, $-S-$ ó R_{10} , con lo que los tres primeros

$$\begin{array}{c} | \\ -N- \end{array}$$

grupos mencionados pueden estar interrumpidos por heteroátomos o grupos de éstos, por ejemplo por $-N-$, $-O-$, $-S-$,

30.





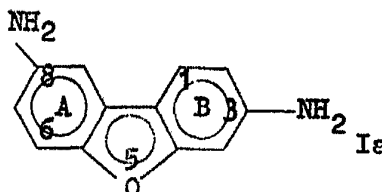
-NH-CO-, -CO-NH- etc., o radicales arileno sustituidos según sea necesario.

Los sustituyentes preferidos en los anillos aromáticos Z₁ a Z₁₀ son, por ejemplo, halógeno, alquilo o alcoxi.

5. Estos anillos Z₁ a Z₁₀ pueden tener también, condensado en los mismos, un grupo -CH=CH-CH=CH-.

El procedimiento de la invención para preparar los compuestos de fórmula I, comprende copular un compuesto tetraazoico de una amina de fórmula Ia:

10.



en la que los anillos A y B se definen como anteriormente, con un componente de copulación de fórmula Ib:



en la que R se define como anteriormente, y con un componente de copulación de fórmula Ic:

15.



en la que R₁ se define como anteriormente.

Será evidente que los diversos compuestos azoicos preferidos, anteriormente descritos, pueden prepararse por copulación de los materiales de partida adecuados. Igualmente, será evidente que una vez formada la estructura básica del colorante según la invención, dicha estructura puede ser modificada de forma convencional.

20.

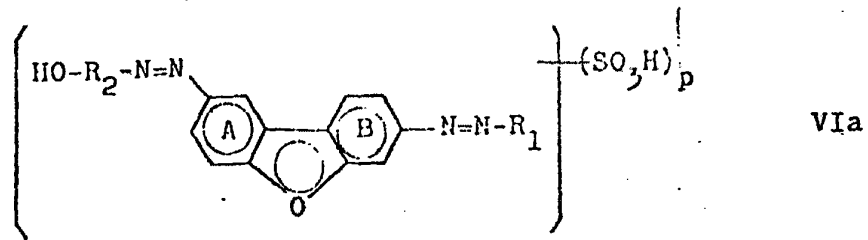
Si se desea, los compuestos azoicos resultantes pueden ser eterificados o acilados, si los radicales R y R₁ de los componentes de copulación tienen un grupo hidroxilo en posición para con respecto al grupo azoico.

25.

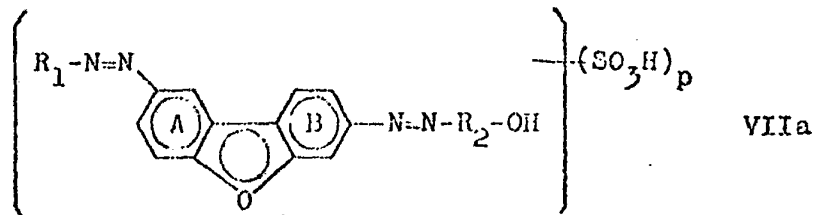
Así, por ejemplo, los compuestos azoicos de fór-



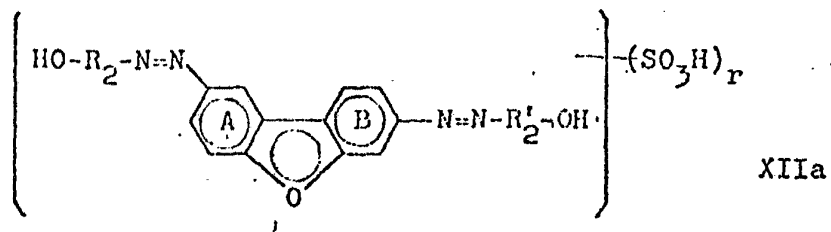
mula VI ó VII pueden obtenerse por eterificación o acetilación, por ejemplo toxilación, de un compuesto de fórmula:



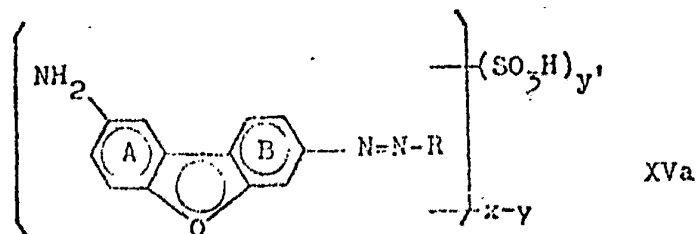
o de fórmula:



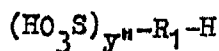
5. Los compuestos azóicos de fórmula XII pueden obtenerse por eterificación o acilación, por ejemplo toxilación, de un compuesto de fórmula:



10. Los compuestos azóicos de fórmula XV pueden obtenerse por copulación del compuesto diazótico de un compuesto amino de fórmula:

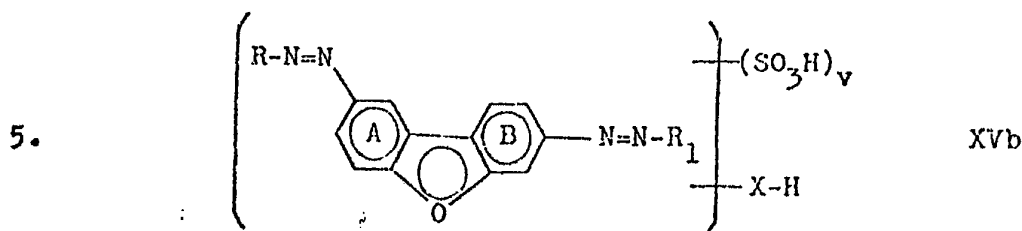


en la que y' puede significar t, v ó w, con un componente de copulación de fórmula:



en la que y' e y'' totalizan de 2 a 4.

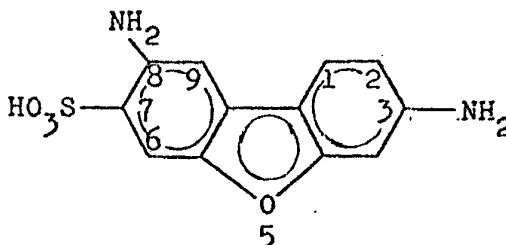
Los compuestos azóicos de fórmula XV pueden obtenerse también por reacción de un compuesto de fórmula:



con un compuesto que proporcione un radical reactivo con la fibra.

Igualmente, es también posible emplear compuestos de fórmula Ia que estén sustituidos por el grupo SO_3H , tal como la diamina de fórmula:

10.



Dichos intermediarios son conocidos o pueden prepararse de forma convencional a partir de materiales de partida conocidos.

15.

La reacción de copulación puede efectuarse de modo tradicional. Es preferible efectuar una primera copulación en agua a un pH de 6 a 8 y a temperaturas de $-10^{\circ}C$ a $+20^{\circ}C$, más preferiblemente a $5 - 10^{\circ}C$, y adecuadamente en presencia de un acelerador de la copulación, tal como piridina, urea, etc. La copulación del compuesto resultante con el segundo componente de copulación se efectúa también normalmente en agua, a un pH de 9 a 12, con preferencia entre

20.



10 y 11, a temperaturas de -10 a $+20^{\circ}\text{C}$, con preferencia de 10 a 20°C . Igualmente, para esta reacción de copulación pueden emplearse los aceleradores de la copulación usuales.

5. La acilación, o toxilación, se efectúa también de modo tradicional y puede realizarse en agua a un pH de 8 a 10 , con preferencia próximo a 9 , y a temperaturas de 30 a 80°C , por ejemplo próximas a 50°C , trabando preferiblemente en presencia de carbonato sódico o fosfato disódico. Puede añadirse también un disolvente neutro, tal como diclorobenceno.
- 10.

- La esterificación, por ejemplo con sulfato de dimetilo o dietilo, se efectúa principalmente en agua a un pH de 8 a 10 y a temperaturas de 30 a 80°C , con preferencia $40 - 60^{\circ}\text{C}$, y en presencia de, por ejemplo, carbonato o bicarbonato sódico o potásico.
- 15.

- La introducción de un componente reactivo, es decir la transposición del átomo de hidrógeno de un grupo OH libre o amino libre, con el átomo de halógeno o un grupo sulfato de un componente reactivo, puede efectuarse también en agua a un pH de 5 a 7 y a temperaturas de 20 a 40°C , principalmente en presencia de acetato sódico o bicarbonato sódico.
- 20.

- La metalización se efectúa generalmente en agua a un pH de 9 a 12 y a temperaturas desde 40°C hasta el punto de ebullición, con preferencia a $50 - 80^{\circ}\text{C}$, y en presencia de hidróxido sódico. La metalización se efectúa preferiblemente con agentes liberadores de metales, tales como aquellos que proporcionan cromo, hierro, cobalto, cobre, manganeso o níquel. Los compuestos liberadores de cobre, incluyen, por ejemplo, acetato, cloruro, formato de cobre;
- 25.
- 30.



los compuestos liberadores de níquel incluyen, por ejemplo, formato, acetato y sulfato de níquel; los compuestos liberadores de cromo son trióxido, fluoruro, sulfato, formato, acetato de cromo y sulfato de cromo-amonio; pueden emplearse también cromato o bicromato de sodio. Los compuestos liberadores de manganeso, cobalto o hierro, típicos, son formato, acetato o sulfato de manganeso, cobalto o hierro.

5.

Los compuestos están altamente coloreados y son adecuados para teñir o estampar poliamidas naturales o sintéticas, tales como lana, seda y nylon, algodón, algodón mordentado, fibras celulósicas o fibras de celulosa regenerada, fibras de polipropileno básicamente modificadas, poliamidas sintéticas o poliésteres modificados por grupos ácido, así como papel y cuero. Los compuestos poliazóicos son particularmente indicados para teñir o estampar cuero.

10.

15.

Los compuestos aniónicos de fórmula I, y sus complejos metálicos, tienen en general buena solidez a la luz y a la humedad sobre los sustratos indicados anteriormente, así como buena solidez al lavado, a la molienda, al agua, a la transpiración, a la abrasión y al agua de mar. Los sustratos son teñidos en tonos brillantes e igualados con una buena migración. Poseen una buena afinidad neutra y una buena capacidad de formación y tiñen a listas los géneros de nylon. Poseen también buena sustentividad sobre algodón y papel. En adición, los colorantes poseen buena solidez a los disolventes, ácidos y álcalis.

20.

25.

Las poliamidas naturales y sintéticas, tales como fibras de celulosa, teñidas con los compuestos de fórmula I, que son colorantes reactivos, poseen buena solidez a la luz y buena resistencia al agua, al agua de mar, a la molienda

30.



y a la transpiración. Su capacidad de fijación es también muy buena.

5. Los compuestos pueden emplearse para teñir o estampar empleando los métodos convencionales empleados para la amplia clase de colorantes y adecuados para el sustrato particular.

10. Un grupo importante de colorantes (los llamados colorantes de bencidina, es decir los derivados de bencidina) ha sido retirado del mercado debido al peligro que suponían para la salud, o está siendo considerado el cese de la producción de estos colorantes. En consecuencia, existe una necesidad real de reemplazar este valioso grupo de colorantes por otros de tipo y tonalidad similares. Los compuestos de la presente invención no se derivan de benzidina y se cree que su producción será menos peligrosa.

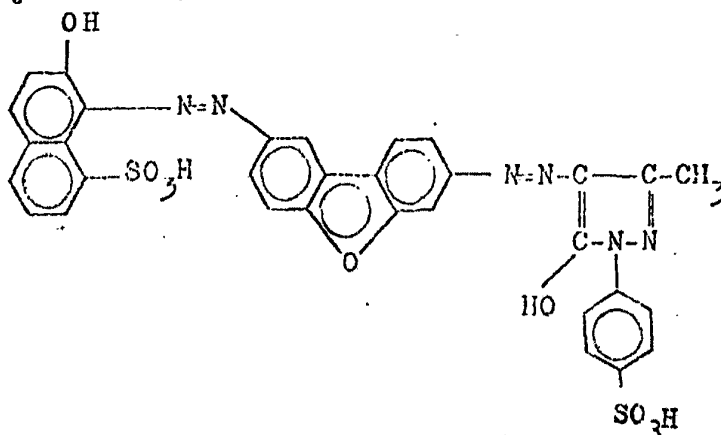
15. En los siguientes ejemplos las partes son en peso, los porcentajes en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

EJEMPLO 1

20. Se suspenden 19,8 partes de 3,8-diaminobenzofurano en 150 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico, a 0 - 2°. Entonces, se gotea en la suspensión una solución consistente en 14 partes de nitrito sódico en 60 partes de agua, manteniendo la temperatura entre 0 y 5°.
25. Después de 30 minutos, se gotea en la solución tetrazólica una solución consistente en 22,4 partes de ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico, 8 partes de carbonato sódico y 200 partes de agua. La masa de copulación se agita durante 2 horas a 0-5°. A continuación, se añade a la masa
30. de copulación una solución consistente en 25,4 partes de



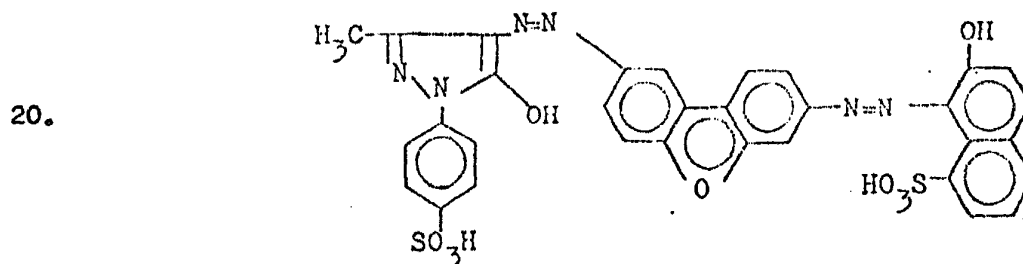
- 1-(4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 30 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico y 100 partes de agua. La mezcla de copulación se agita durante 4 horas, durante lo cual la temperatura se deja elevar hasta la temperatura ambiente. El pH de la suspensión se ajusta a 7, tras lo cual el colorante precipitado se separa por succión, se lava con una solución acuosa de cloruro sódico y se seca a 100°. El colorante tinte la poliamida natural y sintética, a partir de baños de tinte neutros o debilmente ácidos, en una tonalidad naranja pura que posee buena solidez a la humedad y a la luz. El colorante de fórmula:
- 5.
- 10.



tinte también el algodón, papel y cuero con buenas solidez.

EJEMPLO 2

15. Si el 3,8-diaminodibenzofurano tetrazotado se copula primeramente sobre 1-(4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona y entonces sobre ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico, bajo las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 1, se obtiene un colorante isómero de fórmula:



20.



T a b l a I (Continuación)

No.	Componente de copulación R	X'	Componente de copulación R ₁	I
7	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H	1-hidroxinaftaleno	escarlata
8	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	"	"	rojo
9	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	naranja
10	ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico (copulación ácida)	"	ácido 1-hidroxinaftaleno-4-sulfónico	rojo
11	ácido 1-aminonaftaleno-4-sulfónico	"	"	naranja
12	1-fenil-3-metil-5-aminopirazol	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	rojo
13	"	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftaleno-4,6-disulfónico (copulación alcalina)	rojo
14	ácido N-etil-N-bencilanilina-3-sulfónico	"	ácido 2-hidroxinaftaleno-6-sulfónico	rojo
15	N-dietilanilina	"	"	rojo
16	N-metilanilina	"	ácido 1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico	rojo
17	N-fenilanilina	H	"	rojo
18	ácido N-etil-N-bencilanilina-3'-sulfónico	H	ácido orto-hidroxibenzóico	rojo
19	"	SO ₃ H	"	rojo
20	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	rojo
21	ácido 2-hidroxinaftaleno-6-sulfónico	"	"	rojo



T a b l a I (Continuación)

No.	Componente de copula ción R	X'	Componente de copula- ción R ₁	I
22	ácido 2-hidroxinafta- leno-8-sulfónico	H	1-4'-sulfo-fenil-3-me- til-5-pirazolona	rojo
23	ácido 2-hidroxinafta- leno-8-sulfónico	SO ₃ H	2-hidroxinaftaleno	rojo
24	1-4'-sulfo-fenil-3- metil-5-pirazolona	"	ácido 2-hidroxinafta- taleno-8-sulfónico	rojo
25	N-etil-N-bencilanili- na	"	2-hidroxinaftaleno	rojo
26	"	"	1-hidroxinaftaleno	rojo
27	"	"	ácido 2-hidroxinafta- taleno-8-sulfónico	rojo
28	ácido N-etil-N-bencil- anilina-3'-sulfónico	"	1-hidroxinaftaleno	rojo
29	1-acetoacetilamino-2,5- dimetoxibenceno	"	ácido 2-hidroxinafta- leno-8-sulfónico	naranja
30	Acetoacetilaminoben- ceno	"	"	naranja
31	o-anisidida de ácido acetoacético	"	"	naranja
32	1-acetoacetilamino- 2-etilhexano	"	"	naranja
33	1-(4'-sulfo)-fenil- 3-metil-5-pirazolona	"	Acetoacetilamino- benceno	amarillo
34	N-etil-N-bencilanili- na	"	ácido 1-hidroxinafta- taleno-3-sulfónico	rojo con matiz azu- lado
35	ácido 1-hidroxinafta- leno-3,6,8-trisulfóni- co	H	1-fenil-3-metil-5- pirazolona	naranja
36	ácido 2-hidroxinafta- leno-3,6,8-trisulfó- nico	H	"	naranja
37	ácido 2-amino-8-hidro- xinaftaleno-6-sulfó- nico	H	ácido orto-hidroxi- benzóico	rojo



T a b l a I (Continuación)

No.	Componente de copulación R	X'	Componente de copulación R ₁	I
38	ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-4'-sulfónico	H	ácido 2-hidroxibenceno-1-carboxílico	naranja
39	ácido 2,4,2'-trihidroxibenceno-5'-sulfónico	H	"	marrón
40	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	H	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico	azúl-negro
41	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	H	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	naranja
42	"	H	ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	naranja
43	1-(4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-aminopirazol	H	1-(4'-sulfo)-metil-3-metil-5-pirazolona	amarillo
44	ácido N-etil-N-bencil-anilina-3'-sulfónico	H	1-(4'-sulfo)-metil-3-metil-5-pirazolona	amarillo
45	ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico	H	1-(2:5'-dicloro-4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona	naranja
46	2-hidroxinaftaleno	H	"	naranja
47	"	H	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	escarlata
48	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	H	"	amarillo
49	"	H	ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico	amarillo
50	"	SO ₃ H	"	amarillo
51	"	"	ácido 1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico	escarlata
52	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	SO ₃ H	ácido 2-hidroxinaftaleno-6-sulfónico	amarillo



T a b l a I (Continuación)

No.	Componente de copulación R	X'	Componente de copulación R ₁	I
53	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	H	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico (copulación alcalina)	rojo con matiz azulado
54	"	H	ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico (copulación alcalina)	"
54a	ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico	H	ácido N-etil-N-3-bencil-anilina-3-sulfónico	escarlata
54b	ácido 2-hidroxibenzeno-1-carboxílico	H	ácido 1-fenil-3-metil-pirazolona-5-(4'-sulfónico)	"

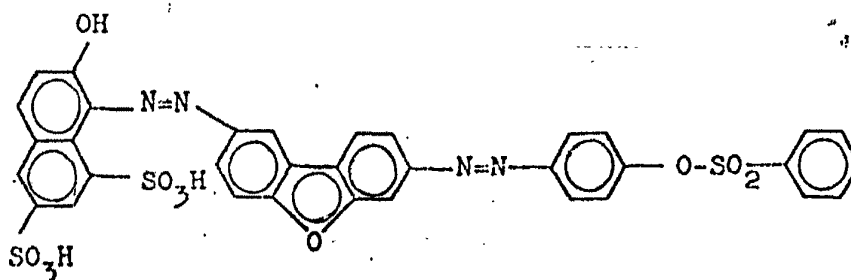
EJEMPLO 55

- Se disuelven 31 partes de ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico en 500 partes de agua, añadiendo 15 partes de carbonato sódico. Esta solución se gotea en la solución tetrazóica producida como en el ejemplo 1. Después de agitar durante 5 horas a 0 - 5°, se añade a la masa de copulación una solución consistente en 9,5 partes de fenol, 25 partes de carbonato sódico y 200 partes de agua. La mezcla de copulación se agita durante 4 horas, en cuyo tiempo la temperatura se puede elevar hasta la ambiente. Después de un aislamiento intermedio, el compuesto diazótico se agita en 800 partes de agua, añadiendo 30 partes de carbonato sódico, se calienta a 50° y, a esta temperatura, se agitan porciones de cloruro de bencenosulfonilo. Cuando no puede detectarse más sustancia original en el cromatograma de capa fina, la suspensión se enfría a 20°, se filtra,



se lava con una solución acuosa al 2 % de cloruro sódico y se seca a 100°. El producto tinte las poliamidas naturales y sintéticas en un tono escarlata puro con buenas solidez a la humedad, álcalis, a la luz y a la molienda. El colorante de fórmula:

5.

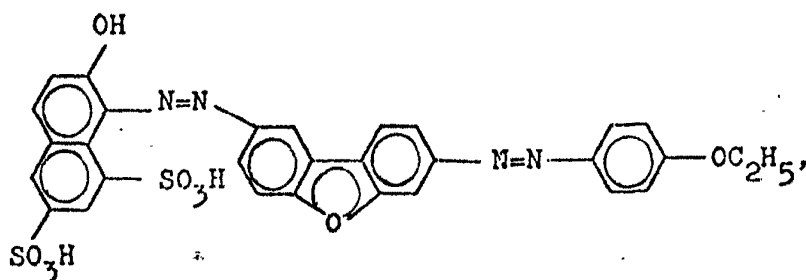


tinte el algodón, papel y cuero con buena solidez.

EJEMPLO 56

10.

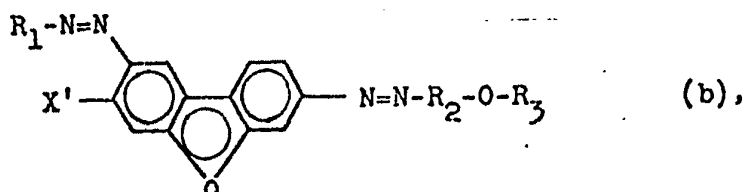
El grupo hidroxil libre del colorante disazóico del ejemplo 55, puede transponerse también bajo las mismas condiciones con sulfato de dietilo en lugar de cloruro de bencenosulfonilo. Se obtiene el colorante de fórmula:



15.

que tinte las poliamidas naturales y sintéticas en tonos escarlata de buena solidez. La tabla II proporciona las estructuras de otros colorantes que pueden ser obtenidos de acuerdo a lo indicado en el ejemplo 55.

Los colorantes corresponden a la fórmula:





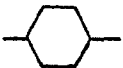
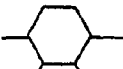
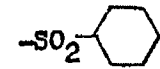
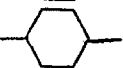
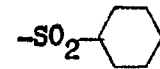
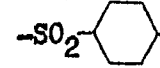
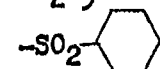
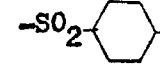
indicándose en las columnas para R_1 y X' , los compuestos iniciales y los radicales para la producción del colorante (b). En las otras columnas se indican los radicales R_2 y R_3 y en otra columna I se muestra la tonalidad del tefido sobre nylon, celulosa y cuero.

Tabla II

No.	Compuesto de copulación R_1	X'	Radical R_2	Radical R_3	I
57	ácido 2-hidroxinaftaleno -6,8-disulfónico	H		$-\text{SO}_2$ $-\text{CH}_3$	escarlata
58	"	H	"	$-\text{CH}_3$	"
59	"	H		"	"
60	"	H	"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
61	"	H	"	$-\text{SO}_2$ $-\text{CH}_3$	"
62	ácido 1-hidroxinaftaleno -3,6-disulfónico	H	"	"	"
63	"	H		"	"
64	"	H	"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
65	"	H	"	$-\text{CH}_3$	"
66	ácido 1-hidroxinaftaleno -3-sulfónico	H	"	$-\text{SO}_2$ $-\text{CH}_3$	"
67	"	SO_3H	"	"	"
68	"	"	"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
69	ácido 2-hidroxinaftaleno -8-sulfónico	"	"	$-\text{SO}_2$ $-\text{CH}_3$	escarlata
70	"	"	"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
71	"	H	"	$-\text{SO}_2$ $-\text{CH}_3$	"
72	1-(4'-sulfo)-fenil-3- metil-5-pirazolona	H	"	"	amarillo



T a b l a II (Continuación)

No.	Componente de copulación R ₁	X'	Radical R ₂	Radical R ₃	I
73	1-(2:5 ¹ -disulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona	H		-SO ₂	amarillo
74	"	H	"	-C ₂ H ₅	"
75	"	H	"	-CH ₃	"
76	"	H		-SO ₂ -  -CH ₃	naranja
77	ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-3'-sulfónico	SO ₃ H		"	amarillo
78	ácido 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol-4'-sulfónico	"	"	"	"
79	ácido N-etil-bencilanilina-3'-sulfónico	SO ₃ H	"	-SO ₂ -  -CH ₃	"
80	"	"	"	-C ₂ H ₅	"
81	ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico	"	"	-SO ₂ -  -CH ₃	rojo
82	ácido 2-acetoacetilamino naftaleno-5,7-disulfónico	H	"	"	amarillo
83	ácido 2-aminonaftaleno-3,6-disulfónico	H	"	"	naranja
84	"	H	"	-C ₂ H ₅	"
85	"	H	"	-SO ₂ - 	"
86	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	"	-SO ₂ -  -CH ₃	"
87	"	H	"	-C ₂ H ₅	"
88	ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	"	"	escarlata

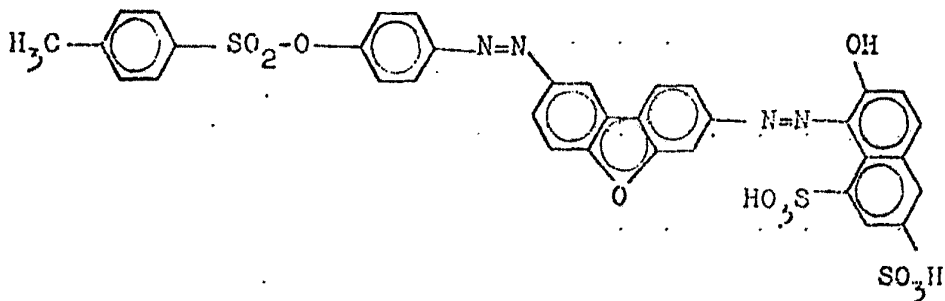


T a b l a II (Continuación)

No.	Componente de copulación R ₁	X'	Radical R ₂	Radical R ₃	I
89	ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H			escarlata
90	"	H	"		"
91	ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	"	-CH ₃	"
92	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	"		"
92a	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	H			"

EJEMPLO 93

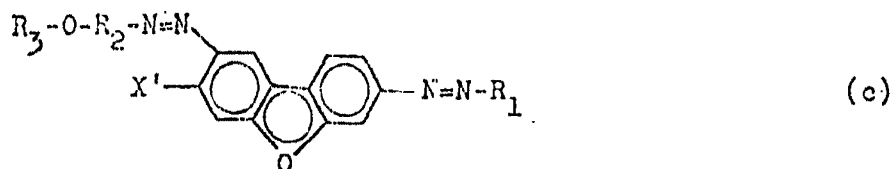
Si el 3,8-diaminodibenzofurano tetraazotado se copula en primer lugar sobre fenol y entonces sobre ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico, bajo las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 55, y después de condensar el colorante hidroxiazóico obtenido con cloruro de p-tolueno-sulfonilo, se obtiene un colorante de fórmula:





Este colorante tiñe las poliamidas naturales y sintéticas en tonos escarlata puros con una buena solidez.

En la tabla III se indican las estructuras de colorantes similares que pueden ser producidos siguiendo las indicaciones del ejemplo 93. Dichos colorantes corresponden a la fórmula:

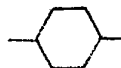



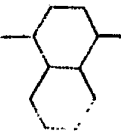




T a b l a III

No.	Componente de copulación R ₁	X'	Radical R ₂	Radical R ₃	I
94	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H		-SO ₂ -	escarlata
95	"	H	"	-CH ₃	"
96	"	H		"	"
97	"	H	"	-C ₂ H ₅	"
98	"	H	"	-SO ₂ -	"
99	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	H	"	"	"
100	"	H		"	"
101	"	H	"	-C ₂ H ₅	"

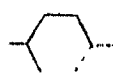
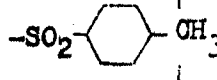
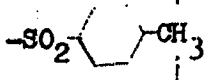


T a b l a III (Continuación)

No.	Componente de copulación R ₁	X'	Radical R ₂	Radical R ₃	I
102	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	H		-CH ₃	escarlata
103	ácido 1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico	H	"	-SO ₂ -  -CH ₃	"
104	ácido 1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico	SO ₃ H	"	"	"
105	"	"	"	-C ₂ H ₅	"
106	ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico	"	"	-SO ₂ -  -CH ₃	"
107	"	"	"	-C ₂ H ₅	"
108	"	H	"	-SO ₂ -  -CH ₃	"
109	1-(4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona	H	"	"	amarillo
110	1-(2:5'-disulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona	H	"	"	"
111	"	H	"	-C ₂ H ₅	"
112	"	H	"	-CH ₃	"
113	"	H		-SO ₂ -  -CH ₃	naranja
114	ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-3'-sulfónico	SO ₃ H		"	amarillo
115	ácido 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol-4'-sulfónico	"	"	"	"



T a b l a III (Continuación)

No.	Componente de copulación R ₁	X'	Radical R ₂	Radical R ₃	I.
116	ácido N-etil-N-bencilanilina-3'-sulfónico	SO ₃ H		-SO ₂ - 	amarillo
117	"	"	"	-C ₂ H ₅	"
118	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico	"	"	-SO ₂ - 	rojo
119	ácido 2-acetoacetilamino-naftaleno-5,7-disulfónico	H	"	"	naranja

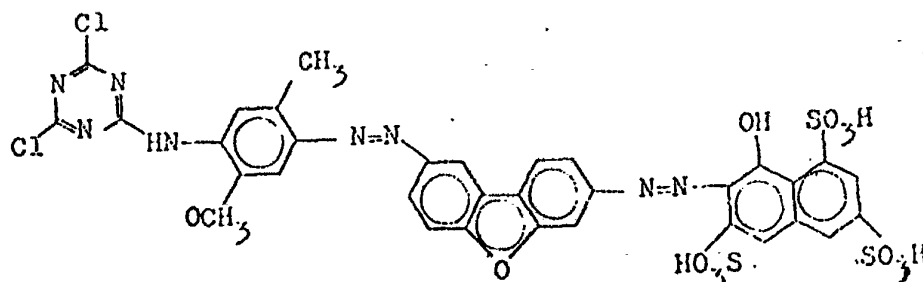
EJEMPLO 120

- Se suspenden 19,8 partes de 3,8-diaminodibenzofurano en 150 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico a 0 - 2°. Entonces, se gotea en la suspensión una solución consistente en 14 partes de nitrito sódico en 60 partes de agua, manteniendo la temperatura entre 0 y 5°.
- Después de 30 minutos, se gotea en la solución tetrazóica una solución consistente en 13,7 partes de para-cresidina, 100 partes de acetona y 20 partes de agua.
- Después de 3 horas de agitación a 0 - 5°, se ajusta el pH de la suspensión a 5 por adición de 10 partes de acetato sódico. Después de otra hora, se añade a la mezcla de copulación una solución consistente en 38,4 partes de ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-8-trisulfónico, 40 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico y 100 partes de agua. La mezcla de copulación se agita 4 horas, en cuyo



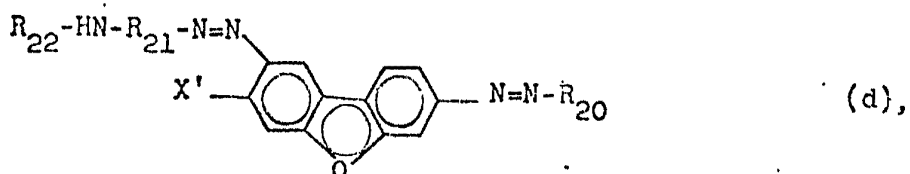
tiempo la temperatura puede elevarse hasta la temperatura ambiente. El pH de la suspensión se ajusta a 7, tras lo cual el producto precipitado se separa por succión y se lava con una solución acuosa de cloruro sódico.

5. Bajo agitación intensiva, se deja fluir una solución neutra del compuesto aminobisazólico obtenido en 600 partes de agua a 0^o y se mezcla con 18,4 partes de cloruro cianúrico que ha sido suspendido en 200 partes de agua y 200 partes de hielo. El pH del medio de reacción se mantiene entre 3 y 4, por adición de una solución al 15 % de carbonato sódico. El producto de condensación se precipita con cloruro sódico, se filtra y se purifica con una solución acuosa de cloruro sódico. El colorante se seca bajo vacío a 40 - 50^o. En estado molido es un polvo marrón, que se disuelve en agua en un color escarlata. El colorante de fórmula:
- 10.
- 15.



- tiñe las fibras celulósicas en tonalidades sólidas a la luz, al lavado, al agua y a la transpiración y tiñe la lana, seda y poliamida sintética en tonos escarlatas sólidos a la luz, lavado, agua, transpiración y limpieza en seco.
- 20.

En la siguiente tabla IV se muestran las estructuras de otros colorantes que pueden ser producidos según las indicaciones del ejemplo 120. Estos colorantes corresponden a la fórmula:



en la que los símbolos R_{20} , R_{21} , X' y R_{22} representan los compuestos o radicales iniciales empleados para producir los compuestos azóicos de fórmula (d) que se indican en las columnas apropiadas de la tabla. En una ulterior columna I se muestra la tonalidad de color producida sobre celulosa y poliamida.

T a b l a I V

No.	R_{20}	X'	R_{21}	R_{22}	Tonalidad de color sobre poliamida
121	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	H		cloruro cianúrico	escarlata
122	"	H		"	"
123	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H	" Cl	"	"
124	"	H	"	tetracloropirimidina	"
125	"	H	"	trifluorocloropirimidina	"
126	"	H		"	"
127	"	H		cloruro cianúrico	"
128	ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	" CH ₃	"	"

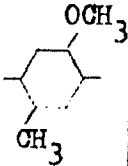


T a b l a IV (Continuación)

No.	R ₂₀	X'	R ₂₁	R ₂₂	Tonalidad de color sobre poliamida (I)
129	ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-2',5'-disulfónico	H		cloruro cianúrico	amarillo-oro
130	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H		"	rojo
131	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H		"	amarillo-oro
132	ácido 1-hidroxinaftaleno-4-sulfónico	-SO ₃ H		"	rojo
133	ácido 2-hidroxinaftaleno-4-sulfónico	"	"	"	"
134	"	H		"	"
135	"	H		"	rojo-azulado
136	"	H		"	rojo
137	ácido N-etil-N-bencilanilina-3'-sulfónico	H		Triclorofluorpirimidina	púrpura
138	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H	"	"	rojo
139	"	H	"	cloruro cianúrico	rojo



T a b l a IV (Continuación)

No.	R ₂₀	X'	R ₂₁	R ₂₂	Tonalidad de color sobre poliamida (I)
140	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H		2-anilino-4,6-dicloro-S-triazina	rojo
141	"	H	"	ácido 2-anilino-4,6-dicloro-S-triazina-4'-sulfónico	rojo

EJEMPLO 142

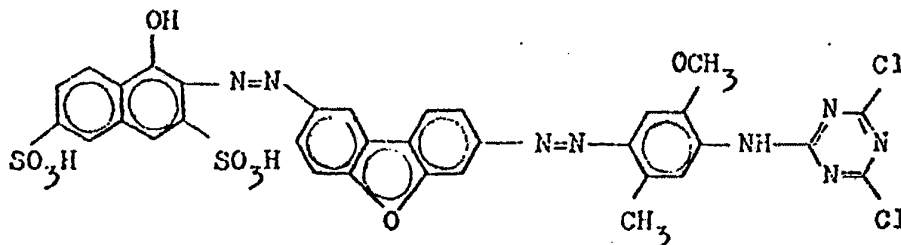
- Se suspenden 19,8 partes de 3,8-diaminodibenzofurano en 150 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico a 0-2°. A continuación, se añade a la solución, gota a gota, una solución consistente en 14 partes de nitrito sódico en 60 partes de agua, manteniendo la temperatura entre 0 y 5°.
- Después de 30 minutos, se añade a gotas, a la solución tetrazóica, una solución consistente en 30,4 partes de ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, 8 partes de carbonato sódico y 200 partes de agua. La masa de copulación se agita 2 horas a 0 - 5°, tras lo cual se vierte en un recipiente que contiene 13,7 partes de p-oresidina, 100 partes de acetona, 70 partes de agua y 25 partes de una solución acuosa al 30 % de ácido clorhídrico. La masa de copulación se agita durante otra hora, siendo el pH inferior a 1. Añadiendo una solución acuosa al 25 % de acetato sódico, gota a gota, en 3 horas, el pH de la suspensión se ajusta a 4,5. El pH de la suspensión se ajusta a 7 con una solución de sosa cáustica, tras lo cual el producto precipitado se separa por suc-



ción, se lava con una solución acuosa de cloruro sódico y se seca a 100°. La condensación del compuesto aminodiazóico con cloruro cianúrico se efectúa de forma análoga al ejemplo 120.

5.

El colorante de fórmula:



tiñe las fibras celulósicas en tonalidades sólidas a la luz, al lavado, al agua y a la transpiración, y la lana, seda y nylon en tonalidades escarlata que soportan la luz, lavado, agua, transpiración, molienda y limpieza en seco.

10.

EJEMPLO 143

Se disuelven en 100 partes de agua y 10 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico, a temperatura ambiente, 32 partes de ácido 3-acetilamino-8-aminodibenzofurano-7-sulfónico (obtenido por acetilación de ácido

15.

3,8-diaminodibenzofurano-7-sulfónico con anhídrido acético en medio acuoso a temperatura ambiente). A esta solución se añaden 3,5 partes de nitrito sódico, agitando 15 minutos. La

solución se añade entonces gota a gota, en 30 minutos, con agitación, en 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y

20.

150 partes de agua a 0 - 5°, continuando la agitación de la suspensión diazónica resultante durante otra media hora. A la

suspensión diazónica se añade, gota a gota, una solución consistente en 30,4 partes de ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, 20 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico y 200 partes de agua. La masa de copulación

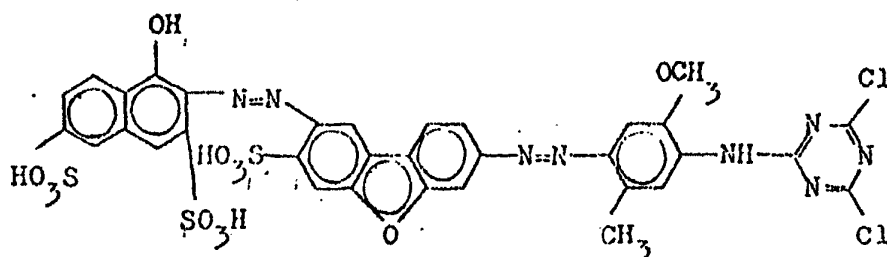
25.



- se agita durante 2 horas a 0-5°. Entonces, la suspensión resultante se calienta a 90° y, después de añadir 50 partes de ácido clorhídrico acuoso al 30 %, se hierve durante 3 horas a 90°. El producto aminoazóico precipitado se filtra a
5. 60° y se lava con una solución de ácido clorhídrico al 10 %, se agita en 200 partes de agua y se disuelve con 20 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. A esta solución se añaden 3 partes de nitrito sódico, tras lo cual la solución que contiene nitrito se añade, gota a gota, a 25 partes de ácido clorhídrico y 150 partes de agua a 0-5°, con agitación. La suspensión diazótica resultante se agita durante otra media hora.

- A continuación, se añade a la suspensión diazótica una solución que contiene 12 partes de p-cresidina, 100 partes de acetona y 70 partes de agua. Añadiendo una solución acuosa al 25 % de acetato sódico, en gotas, en un periodo de 3 horas, el pH de la suspensión se ajusta gradualmente a 4,5. La masa de copulación se agita 4 horas, durante lo cual la temperatura puede dejarse subir hasta la ambiente. El pH de la suspensión se ajusta a 7, se separa entonces el colorante precipitado por succión y se lava con una solución acuosa de cloruro sódico. La condensación del colorante amino-bisazóico obtenido con cloruro cianúrico, se efectúa de forma análoga al ejemplo 120. El colorante se seca bajo vacío a
20. 40 - 50°. En estado molido es un polvo marrón, que se disuelve en agua dando un color escafiata.
- 25.

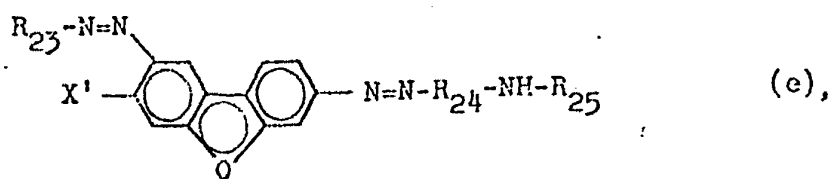
El colorante de fórmula:





tiñe las fibras celulósicas en tonalidades sólidas a la luz, lavado, agua y transpiración, y la lana, seda y poliamida sintética en tonos que soportan la luz, lavado, agua, transpiración, molienda y limpieza en seco.

5. En la siguiente tabla V, se muestran las estructuras de otros colorantes que pueden ser obtenidos de acuerdo a las indicaciones del ejemplo 143. Estos colorantes corresponden a la fórmula:



10. en la que los símbolos R_{23} , R_{24} , X' y R_{25} representan los compuestos y radicales iniciales empleados en la producción de los compuestos azóicos de fórmula (e), que se indican en las columnas adecuadas de la tabla. En otra columna (I), se muestra la tonalidad de color producida sobre celulosa o poliamida.
- 15.

T a b l a V

No.	R_{23}	X'	R_{24}	R_{25}	I
144	ácido 1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico	H		Cloruro cianúrico	escarlata
145	"	H		"	"
146	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H	"	"	"
147	"	H	"	Tetracloropirimidina	"

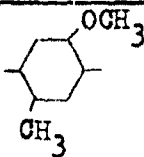

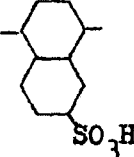


T a b l a V (Continuación)

No.	R ₂₃	X'	R ₂₄	R ₂₅	I
148	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H		Trifluorocloro- pirimidina	Escarlata
149	"	H		"	"
150	"	H		Cloruro cianú- rico	"
151	ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	"	"	"
152	ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-2:5'-di-sulfónico	H	"	"	amarillo- oro
153	ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico	H		"	rojo
154	"	H		"	"
155	ácido 1-hidroxinaftaleno-4-sulfónico	-SO ₃ H		"	rojo
156	ácido 2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico	"	"	"	"
157	"	H		"	"
158	"	H		"	rojo-azu- lado
159	"	H		"	rojo



T a b l a V (Continuación)

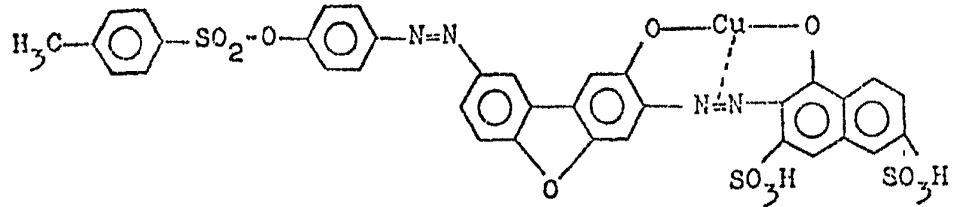
No.	R ₂₃	X'	R ₂₄	R ₂₅	I
160	ácido N-etil-N-bencil anilina-3'-sulfónico	H		Triclorofluor- pirimidina	púrpura
161	ácido 2-hidroxinafta- leno-6,8-disulfónico	H	"	"	rojo
162	"	H	"	cloruro cianú- rico	rojo
163	"	H	"	2-anilino-4,6- dicloro-S-tri- azina	rojo
164	"	H	"	ácido 2-anilino- 4,6-dicloro-S- triazina-4'-sul- fónico	rojo
164a	ácido 1-hidroxinafta- leno-3,6-disulfónico	-SO ₃ H		Trifluorocloro- pirimidina	rojo
164b	ácido 1-fenil-3-me- til-5-(2:5-disulfó- nico	H		Cloruro cianúri- co	naranja

EJEMPLO 165

Se disuelven 75,6 partes del colorante del ejem-
plo 100 en 1.000 partes de agua a 60° y se mezcla con 30
5. partes de acetato sódico y 115 partes de una solución molar
de sulfato de cobre. En el espacio de 3 horas se añade, gota
a gota, a una temperatura de 60-65°, 29 partes de una solu-
ción de peróxido de hidrógeno al 40 %, manteniendo el pH en
5 - 5,5 goteando una solución de amoníaco al 30 %. El com-
10. plejo de cobre se precipita por adición de cloruro sódico,
se filtra y se lava con una solución acuosa diluida de clo-



ruro sódico. El colorante de fórmula:



tíñe las poliamidas naturales y sintéticas así como la celulosa, en tonos marrones sólidos.

En la tabla VI se muestran las estructuras de otros colorantes que pueden ser producidos de acuerdo a las indicaciones dadas en el ejemplo 165.

T a b l a VI

Ejem plo No.	Colorante inicial del ejem- plo No.	Colorante complejo	I
166	101		marrón
167	95		marrón
168			marrón oscuro



T a b l a VI (Continuación)

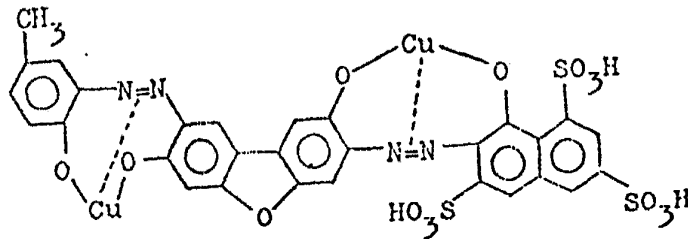
Ejem plo No.	Colorante inicial del ejem- plo No.	Colorante complejo	I
169	111		marrón
170	57		marrón
171	56		marrón-roji- zo
172	65		marrón-roji- zo
173	74		marrón-rojizo



EJEMPLO 174

Si en el ejemplo 165, se utiliza p-cresol como segundo componente de copulación en lugar de fenol, el colorante disazóico no puede ser ya tosilado. Sin embargo, es posible tratar el colorante disazóico resultante bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 165, aunque con el doble de la cantidad de acetato sódico, sulfato de cobre y peróxido de hidrógeno. El colorante obtenido, de fórmula:

5.

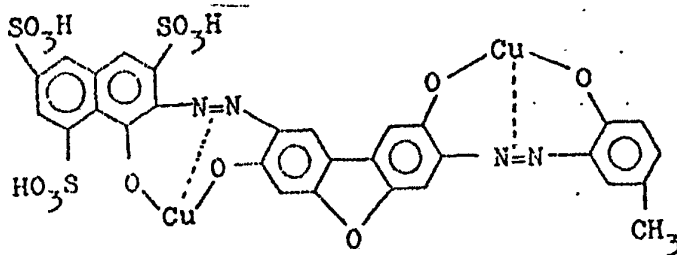


10.

tíñe las fibras de poliamida y celulosa en tonos azul marino.

Los siguientes ejemplos pueden producirse de forma similar a la descrita en el ejemplo 165.

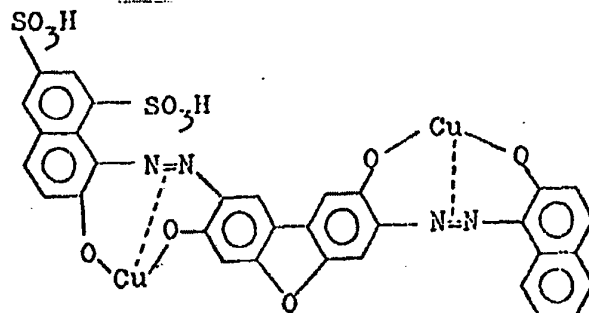
EJEMPLO 175



azul marino.

15.

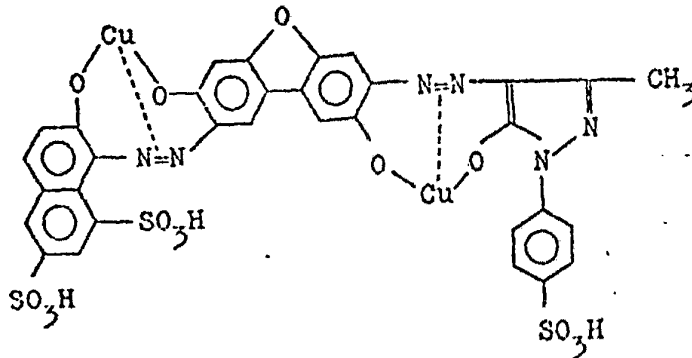
EJEMPLO 176



azul marino

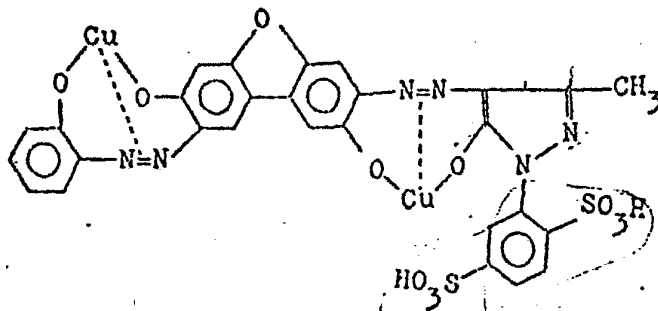


EJEMPLO 177



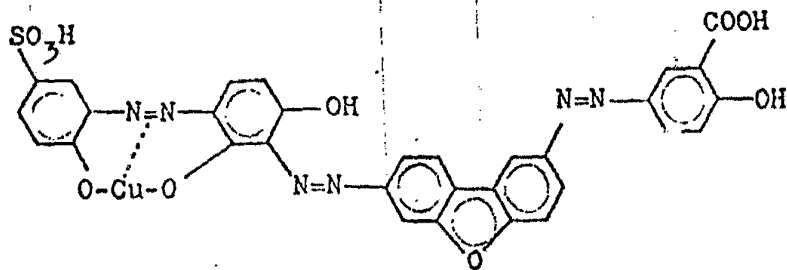
azul marino "

EJEMPLO 178



5.

EJEMPLO 179



Aplicación:

Los compuestos de fórmula I específicamente ejemplificados anteriormente, pueden teñir varios sustratos empleando los métodos convencionales y apropiados para el colorante y sustrato particulares. Así, por ejemplo, el teñido con colorantes que contienen metales puede efectuarse de forma similar a la descrita en la Patente francesa 1.570.531, el teñido con colorantes aniónicos de modo simi-

10.



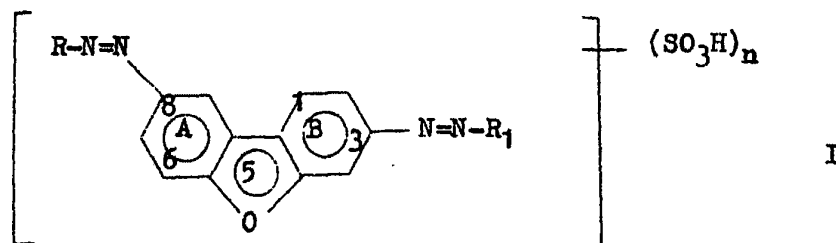
lar a la descrita en la Patente belga No. 732.845, el teñido con colorantes reactivos de forma similar a la descrita en la Patente francesa No. 1.420.687 y el teñido de cuero de forma similar a la descrita en la Patente belga No.

5. 745.821.

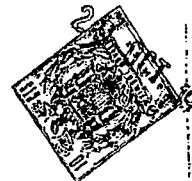
N O T A

De'scrita' 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 Suiza con el nº 10.091/72 de 4 de julio 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 AZOICOS DERIVADOS DE DIBENZOFURANO; caracterizándose por lo siguiente:

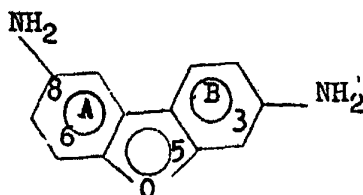
20. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos derivados de dibenzofurano, de fórmula:



en la que R significa el radical de un componente de copulación, R₁ significa el radical de un componente de copulación distinto a R, y n significa un entero de 1 a 8, y los ani-



- llos aromáticos A y/o B pueden estar sustituidos o no por un sustituyente normal en el campo de la química azóica, y el grupo ácido sulfónico, o grupos, pueden estar presentes en los anillos A ó B, o en los radicales R ó R₁, caracterizado porque comprende copular un compuesto tetrazóico de una diamina, de fórmula Ia,
- 5.



en la que los anillos A y B se definen como anteriormente, con un componente de copulación, de fórmula Ib,

10. $R - H$ Ib

donde R se define como anteriormente, y con un componente de copulación, de fórmula Ic,

- $R_1 - H$ Ic

donde R₁ se define como anteriormente.

15. 2.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos derivados de dibenzofurano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 58 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 OCT. 1975

SANDOZ A.G.

L. ROYCE ACEBU Y MUÑOZ
F. Firmados L. Gasta Ferofaden