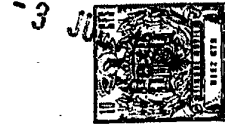


416529

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.25203-SPAIN.

416529



FC 23-6-75

Int. Cl.: C09B//D06P

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS

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

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de colorantes azóicos de valor para la coloración de materiales textiles sintéticos, particularmente materiales textiles de poliéster aromático.

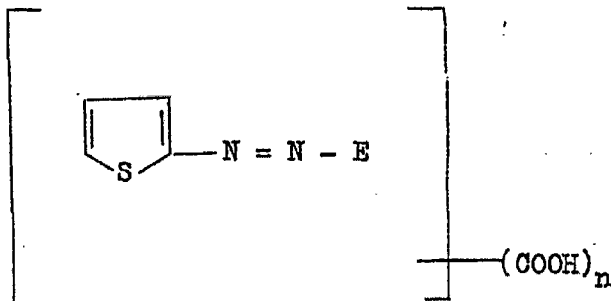
5. De acuerdo con la presente invención se proveen

416529

- 2 -



Los colorantes azóicos que tienen la fórmula general:



en donde el núcleo de tiofeno lleva por lo menos un sustituyente separador de electrones no iónico y opcionalmente uno

5. o más radicales de hidrocarburo que pueden a su vez llevar sustituyentes; E representa el residuo de un componente de copulación de arilamina, naftol, fenol, acilacetarilamida, aminopirazol, 5-hidroxipirazol que lleva un radical alifático, aromático o heterocíclico en la posición 1, o la serie de hidroxipiridona y n tiene un valor de 1 ó 2, estando dichos colorantes libres de grupos de ácido sulfónico, estando cada uno de los grupos de ácido carboxílico directamente fijados al núcleo de tiofeno o a un núcleo aromático o heterocíclico presente en E o está fijado a un átomo de carbono saturado
10. que forma parte de una cadena lateral presente en E.
- 15.

Ejemplos de sustituyentes separadores de electrones no iónicos que están presentes en las posiciones 3-, 4- ó 5- del núcleo tiofeno incluyen cloro, bromo, nitro, ciano, trifluometilo, grupos acilo, en particular grupos alquilcarbonylo inferior como son grupos acetilo, propionilo y butirilo y grupos benzoilo opcionalmente sustituidos como son grupos benzoilo, clorobenzoilo, nitrobenzoilo, metilbenzoilo, metoxibenzoilo y bromobenzoilo, ácido carboxílico, y grupos de la fórmula: $-SO_2T^1$, $-COOT^1$, $-CONT^2T^3$ y $-SO_2NT^2T^3$ en donde T^1

20. representa un radical alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituidos, T^2 es hidrógeno o un radical

25.



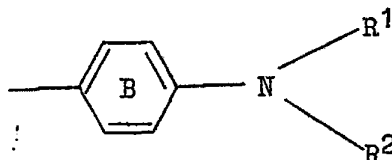
- alquilo opcionalmente sustituido, y T^3 es hidrógeno o un radical como se definió para T^1 . Preferiblemente el núcleo de tiofeno está sustituido con dos sustituyentes separadores de electrones no iónicos que pueden ser iguales o diferentes y que preferiblemente están presentes en las posiciones 3- y 5- del núcleo de tiofeno.
- 5.
- Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos representados por T^1 , T^2 y T^3 son preferiblemente radicales de alquilo inferior opcionalmente sustituidos como son metilo, etilo, propilo y butilo, hidroxialquilo inferior tal como β -hidroxietilo, alcoxi inferior alquilo inferior tal como β -(metoxi o etoxi)etilo y γ -metoxipropilo, cianoalquilo inferior tal como β -cianoetilo, y cloroalquilo inferior tal como β -cloroetilo y β -6 γ -cloropropilo. Los radicales de arilo opcionalmente sustituidos representados por T^1 y T^3 son preferiblemente radicales fenilo y fenilo sustituido tal como clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, tolilo y anisilo. Los radicales de aralquilo opcionalmente sustituidos representados por T^1 y T^3 son preferiblemente radicales de fenilalquilo inferior opcionalmente sustituidos como son radicales bencilo, nitrobencilo, metoxibencilo y β -feniletilo. Los radicales de cicloalquilo opcionalmente sustituidos representados por T^1 y T^3 son preferiblemente radicales de ciclohexilo opcionalmente sustituidos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- A través de la presente descripción las expresiones "alquilo inferior", "alcoxi inferior" y "alquileno inferior" se utilizan para denotar radicales alquilo, alcoxi y alquileno que contienen respectivamente 1 a 4 átomos de carbono.
- Los radicales de hidrocarburo opcionalmente sustituidos que pueden adicionalmente estar presentes como susti-
- 30.



tuyentes en el núcleo de tiofeno, preferiblemente en la posición 4-, son preferiblemente radicales de alquilo inferior, en particular radicales metilo, o fenilo opcionalmente sustituido tal como fenilo, tolilo, nitrofenilo y nitrofenilo.

5. Los uno o dos grupos de ácido carboxílico pueden estar presentes en cualquier posición del colorante, pero se obtienen colorantes particularmente útiles cuando los colorantes contienen solamente un grupo de ácido carboxílico y éste está ya sea fijado en la posición 3- ó 5- del núcleo de tiofeno que adicionalmente contiene un sustituyente separador de electrones no iónico diferente en la posición 5- ó 3-, o preferiblemente, forman parte de una cadena lateral de alquilo que está presente en el componente de copulación.
- 10.

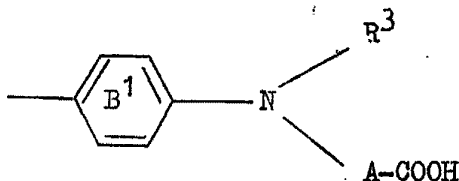
15. El residuo del componente de copulación representado por E es preferiblemente de la fórmula:



- en donde R^1 y R^2 cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido especialmente un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, y el anillo de benceno B puede contener sustituyentes adicionales o formar parte de un anillo de naftaleno opcionalmente sustituido. Dado, como se señaló anteriormente, el residuo del componente de copulación contiene preferiblemente el grupo de ácido carboxílico, éste está ya sea fijado al anillo de benceno B o está presente como un sustituyente en cada uno de R^1 o R^2 .
- 20.
- 25.



E representa especialmente un radical de la fórmula:



5. en donde el anillo B¹ está opcionalmente sustituido, en particular con cloro, bromo, alquilo inferior, alcoxi inferior o un grupo acilamino, especialmente un grupo acilamino de la fórmula: -NHCOW¹ ó -NHSO₂W² en donde W¹ es hidrógeno o alquilo inferior y W² es alquilo inferior, R³ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido especialmente un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, y Z es
10. un radical de hidrocarburo alifático divalente en particular un radical alquilenos inferior o un radical de la fórmula: -A¹-O-A² ó -A¹-O.CO-A²- en donde A¹ y A² son cada uno independientemente radicales de alquilenos inferior.
15. Como ejemplos de los radicales representados por A, A¹ y A² pueden mencionarse metileno, etileno, propileno, trimetileno y tetrametileno.
20. Como ejemplos de los radicales representados por R¹ y R² pueden mencionarse ciclohexilo, fenilo y derivados sustituidos de los mismos tal como toluilo, anisilo, clorofenilo y nitrofenilo, alquilo tal como n-hexilo, n-octilo y n-dodecilo pero más particularmente alquilo inferior tal como metilo, etilo, propilo y butilo, y derivados sustituidos de los mismos tal como hidroxialquilo inferior tal como β-hidroxi-etilo, β-ó γ-hidroxi-propilo y δ-hidroxi-butilo, alcoxi inferior alquilo inferior tal como β-(metoxi o etoxi)etilo y γ-metoxi-propilo, ciano alquilo inferior tal como β-ciano-

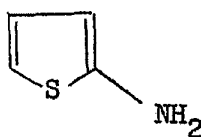
416529

- 6 -



- etilo, arilalquilo inferior tal como bencilo y β -feniletilo, aciloxi alquilo inferior, en particular alquilo inferior-carboniloxi alquilo inferior tal como β -acetoxietilo y δ -acetoxibutilo, alcoxi inferior carbonil alquilo inferior tal como β -metoxicarboniletilo, hidroxialcoxi inferior alquilo inferior tal como β -(β' -hidroxietoxi)etilo, alcoxi inferior alcoxi inferior alquilo inferior tal como β -(β' -metoxietoxi)etilo, alcoxi inferior alcoxi inferior carbonilalquilo inferior tal como β -(β' -metoxietoxicarbonil)-etilo, acilalquilo inferior en particular alquilcarbonil inferior alquilo inferior tal como β -acetoxietilo y δ -acetoxibutilo, cloroalquilo inferior tal como γ -cloropropilo, alcoxicarboniloxi inferior alquilo tal como β -etoxicarboniloxietilo y alquilsulfonilo inferior alquilo inferior tal como β -etilsulfoniletilo.

15. De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se provee un procedimiento para la producción de dichos colorantes que comprende diazotar una amina de la fórmula:



20. en donde el núcleo de tiofeno lleva por lo menos un sustituyente separados de electrones no iónicos y opcionalmente uno o más radicales de hidrocarburo opcionalmente sustituido y copular el compuesto diazótico resultante con un componente de copulación de la serie de arilamina, naftol, fenol, acilacetarilamida, aminopirazol o hidroxipiridona, la amina y el componente de copulación conteniendo juntamente uno o dos grupos carboxilo y ningún grupo ácido sulfónico.



- El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente por ejemplo agregando la amina a ácido nitrosilsulfónico conteniendo opcionalmente ácidos orgánicos alifáticos tal como ácidos acético y/o propiónico, y agregando la solución resultante del compuesto diazótico a una solución de la amina en agua que contiene un ácido y/o un líquido orgánico soluble en agua, regulando si es necesario el pH de la mezcla de manera de facilitar la formación del colorante azótico, y aislando el colorante de manera convencional.
5. Dichas aminas pueden a su vez obtenerse mediante métodos convencionales utilizados para la producción de derivados de 2-aminotiofeno. Así, por ejemplo, un 2-halogenotiofeno puede nitrarse, halogenarse y/o someterse a reacciones de Friedel-Craft y el átomo de halógeno en la posición 2- luego se convierte en un grupo amino por tratamiento con amoníaco.
10. Pueden obtenerse grupos de carbonamido y carboalcoxi inferior en la posición 3-, 4- y/o 5- convirtiendo los compuestos de halógeno correspondientes en grupos ciano que luego se convierten mediante reacciones conocidas en grupos de carbonamido o carboalcoxi inferior. Alternativamente pueden obtenerse 2-aminotiofenos que contienen grupos separadores de electrones mediante los métodos descritos en Chemische Berichte, Volumen 98 en página 3571 (1965) y Volumen 99 en página 94 (1966). Pueden obtenerse aminas que contienen grupos carboxilo
15. mediante métodos convencionales. Por ejemplo, puede prepararse ácido 2-amino-3-nitro-tiofen-5-carboxílico mediante la reacción de amoníaco con ácido 2-bromo-3-nitrotiofen-5-carboxílico. Puede prepararse ácido 2-amino-5-nitrotiofen-3-carboxílico mediante la hidrólisis de ácido 2-formamido-5-nitrotiofen-3-
20. carboxílico.
- 25.
- 30.

416529

- 8 -



Como ejemplos específicos de dichas aminas pueden mencionarse, por ejemplo, los siguientes:

- 2-amino-5-nitrotiofeno,
- 3:5-dinitro-2-aminotiofeno,
5. 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno,
- 3-cloro-5-nitro-2-aminotiofeno,
- 3-ciano-5-nitro-2-aminotiofeno,
- 2-amino-5-cianotiofeno,
- 2-amino-3(etoxicarbonil o carbonamido)-5-nitrotiofeno,
10. 5-(carbonamido o etoxicarbonil)2-aminotiofeno,
- 3-acetil-5-nitro-2-aminotiofeno,
- 3-nitro-5-(carbonamido o carbometoxi)-2-aminotiofeno,
- 2-amino-3-ciano-4-metil-5-carboetoxitiofeno,
- 2-amino-3:5-di(carboetoxi)-4-metiltiofeno,
15. 2-amino-3-ciano-4-feniltiofeno,
- 2-amino-3:5-diciano-4-metiltiofeno,
- ácido 2-amino-3-nitrotiofen-5-carboxílico,
- ácido 2-amino-5-nitrotiofen-3-carboxílico,
- 2-amino-4:5-dicarboxi-3-cianotiofeno,
20. 2-amino-3:4-dicarboxi-5-nitrotiofeno,
- 2-amino-3-metoxicarbonil-4:5-dimetiltiofeno,
- 2-amino-3:4:5-tri(etoxicarbonil)tiofeno,
- 2-amino-3- $\left[\begin{array}{l} \text{3} \\ \text{3} \end{array} \right]$ -(metoxi, etoxi, cloro ó ciano)etoxicarbonil-5-nitrotiofeno,
25. 2-amino-3-(metoxi- ó etoxi- carbonil)-5-(cloro ó bromo)tiofeno,
- 2-amino-3-(N-metil-, N-fenil ó N:N-dietil-carbamoil)tiofeno,
- 2-amino-3-(metoxi- ó etoxi- carbonil)-4-metil-5-cianotiofeno,
- 2-amino-3-etoxicarbonil-4-(o- y/o p-nitrofenil)-5-nitrotio-
30. feno,

416529

- 9 -



- 2-amino-3-etoxycarbonil-4-metil-5-(N-fenil- ó N:N-dietyl-carbamoil)tiofeno,
- 2-amino-3-(propionil- ó benzoil-)-5-nitrotiofeno,
- 2-amino-3-(metoxi- ó etoxi-carbonil)-4-metil-5-nitrotiofeno,
5. 2-amino-3-etoxycarbonil-4-(2'-nitro-4'-metilfenil)-5-nitrotiofeno,
- 2-amino-3-(metoxi-, n-propoxi-, isopropoxi-, n-butoxi- ó n-octiloxi-carbonil)-5-nitrotiofeno,
- 2-amino-3-(benciloxi-, ciclohexiloxi- ó p-nitrobenciloxi-carbonil)-5-nitrotiofeno,
10. 2-amino-3-etoxycarbonil-4- ó -5-feniltiofeno,
- 2-amino-3-etoxycarbonil-4-metil-5-(cloro- ó bromo-)tiofeno,
- 2-amino-3-etoxycarbonil-5-(p-metoxi- ó nitro-fenil)tiofeno,
- 2-amino-3-ciano-4-metil-5-nitrotiofeno,
15. 2-amino-3-etoxycarbonil-4-metil-5-carbamoiltiofeno,
- 2-amino-3-(p-metil- ó nitro-benzoil)-5-nitrotiofeno,
- 2-amino-3-etoxycarbonil-4-metil-5-(N-etil-, N:N-dietyl- ó N-fenil-N-etil-carbamoil)tiofeno,
- 2-amino-3-ciano-5-clorotiofeno,
20. 2-amino-3-(metil-, etil-, n-propil-, n-butil- ó fenil-sulfonil)-5-nitrotiofeno,
- 2-amino-3-nitro-5-(N:N-dietylcarbamoil-, N-metilcarbamoil-, ciano-, metoxycarbonil- ó 4'-metil-2'-nitrofenil-)tiofeno,
- 2-amino-3-nitro-4-metil-5-(ciano- ó nitro-)tiofeno,
25. 2-amino-3:5-dinitro-4-(p-nitrofenil)tiofeno,
- 2-amino-3-(ciano-, etoxycarbamoil- ó fenilsulfonil-)tiofeno,
- 2-amino-3-nitro-5-(acetil-, propionil-, n-butiril-, iso-butiril- ó trifluoracetil-)tiofeno,
- 2-amino-3-nitro-5-(3'-nitro-, 2'-cloro-5'-nitro-, 2'-metoxi-5'-nitro-, 2':4'-dicloro- ó 2':4'-dicloro-5'-nitro-benzoil-)tiofeno,
30. 2-amino-3-nitro-5-(3'-nitro-, 2'-cloro-5'-nitro-, 2'-metoxi-5'-nitro-, 2':4'-dicloro- ó 2':4'-dicloro-5'-nitro-benzoil-)tiofeno,



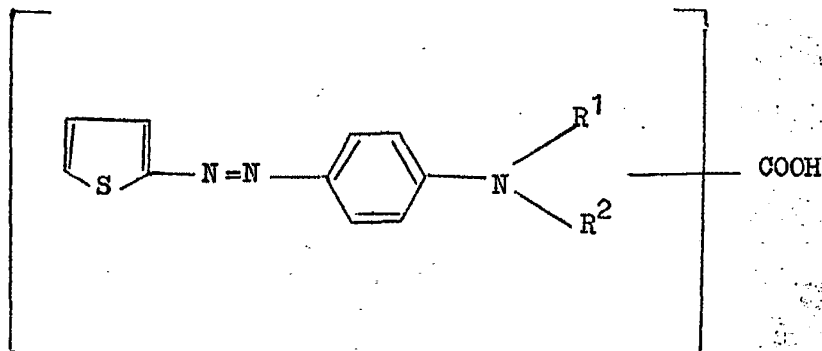
- 2-amino-3-nitro-5-(metil-, etil-, propil- ó butil-sulfonil-) tiofeno,
 2-amino-3-nitro-5-(N-metil-, N-etil-, N-propil- ó N-butil-sulfamoil-)tiofeno, y
5. 2-amino-3,5-di(metil-, etil-, propil- ó butil-sulfonil-)tiofeno.

- Como ejemplos de componentes de copulación pueden mencionarse acetilacetarilamidas como son acetoacetanilida y acetoacet-2:5-dimetoxianilida; aminopirazoles como son 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol; pirazolonas como son 1:3-dimetil-5-pirazolona pero más particularmente 1-fenil-3-(metil, carbonamido o carbometoxi)-5-pirazolonas en donde el radical fenilo está opcionalmente sustituido con metilo, metoxi, etoxi, cloro, bromo, nitro, sulfonamido o acetilamino; 2:6-hidroxi-piridonas como son 3-ciano-4-metil-2,6-dihidroxipiridina y 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona; fenoles como son o-cresol, resorcinol y 3-acetilaminofenol; ácido barbitúrico; isoquinolindiol; pero más especialmente arilaminas de la serie de naftilamina tal como 1-naftilamina y más particularmente de la serie de anilina tal como 2:5-dimetoxianilina, N:N-di-etilanilina, di(β -hidroxi-etil)-m-toluidina, di(β -cianoetil)-anilina, N-etil-N-(β -etoxietil)anilina, N:N-di(β -carbometoxietil)-m-toluidina, N- β (β' -metoxietoxicarbonil)etil/m-toluidina, 2-metoxi-5-acetilamino-N- β (β' -metoxietoxicarbonil)etil/anilina, N:N-di(β' -acetoxietil)-m-toluidina, N-etil-N-(β -carboxietil)anilina, N:N-bis-(β -carboxietil)-anilina, 3-(β -carboxipropionilamino)-m-cloroanilina, los N-etil-N-(β -carboxietil) derivados de m-toluidina, m-anisidina, m-aminoacetanilida, m-cloroanilina, m-bromoanilina, 2-metoxi-5-acetilaminoanilina, 2-metil-5-metoxianilina y 2:5-di-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- metoxianilina, N-(metil-, propil-, butil-, hexil-, octil- ó ciclohexil-)-N-(β -carboxietil)-anilina ó -m-toluidina, N-etil-N-(carboximetil-, β - ó γ -carboxipropil- ó ω -carboxibutil-)-anilina ó -m-toluidina, N-(β -carboxietil)-N- β -(hidroxi-, acetoxi-, cloro-, ciano-, etilsulfonil-, metoxi-, etoxicarbonil-, carbamoil-, acetil- ó fenoxi-)etil-anilina ó -m-toluidina, N-etil-N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi-, ω' -carboxibutilcarboniloxi- ó ω' -carboxioctilcarboniloxi)-etil-anilina ó -m-toluidina, N-(metil-, propil-, butil-, bencil-, β -feniletil-, β -cianoetil-, β -fenoxietil-, β -metoxicarbonil-etil- ó β -acetiletal-)-N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)etil-anilina ó -m-toluidina ó -m-aminoacetanilida ó -2-metoxi-5-acetilaminoanilina ó -2-metil-5-metoxianilina, a los N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)etil- derivados de 2-metil-5-cloroanilina, 2-cloro-5-metil-anilina, 2-metoxi-5-cloroanilina, 2-metoxi-5-metil-anilina, 2-metoxi-5-acetilaminoanilina, m-toluidina, m-aminoacetanilida y m-anisidina, N-etil-N- β -(β' -carboxietoxi)etil-anilina ó -m-toluidina, N-etil-N- β -(β' -carboxietoxicarbonil)etil-anilina ó -m-toluidina, N-etil-N- β -(carboximetiltio)etil-anilina ó -m-toluidina, ácido N:N-di(β -acetoxietil)-m-aminobenzoico y 2-carboxi-3-metil-N- β -(β' -metoxietoxicarbonil)etil-anilina.

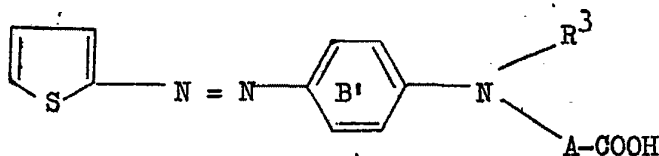
25. Una clase preferida de los colorantes de la presente invención comprende los colorantes de la fórmula siguiente:





5. en donde el núcleo de tiofeno lleva por lo menos un sustituyente separador de electrones no iónico y opcionalmente uno o más radicales de hidrocarburo que pueden a su vez contener sustituyentes, R^1 y R^2 cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, y el anillo de benceno B está opcionalmente sustituido, en particular con alquilo inferior, alcoxi inferior, cloro, bromo o acilamino. Dichos sustituyentes en el anillo B¹ están preferiblemente en las posiciones 2- y/o 5- con relación al grupo $-NR^1R^2$.
- 10.

Una segunda clase preferida de los colorantes de la presente invención comprende los colorantes de la fórmula:

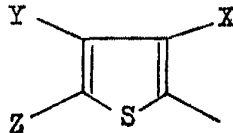


15. en donde el núcleo de tiofeno lleva por lo menos un sustituyente separador de electrones no iónico diferente a un grupo de ácido carboxílico y opcionalmente uno o más radicales de hidrocarburo que pueden a su vez contener sustituyentes, R^3 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, el anillo de benceno B¹ está opcionalmente sustituido en particular con alquilo inferior, alcoxi inferior, cloro, bromo o acilamino que están preferiblemente fijados en las posiciones 2- y/o 5- con relación al grupo $-N \begin{matrix} \nearrow R^3 \\ \searrow A-COOH \end{matrix}$
20. y A representa un radical de hidrocarburo alifático divalente, en particular un radical alquilen inferior, o un radical de la fórmula $-A^1-O-A^2$ ó $-A^1-O.CO.-A^2-$ en donde A¹ y A² cada uno representa independientemente radicales alquilen infe-
- 25.



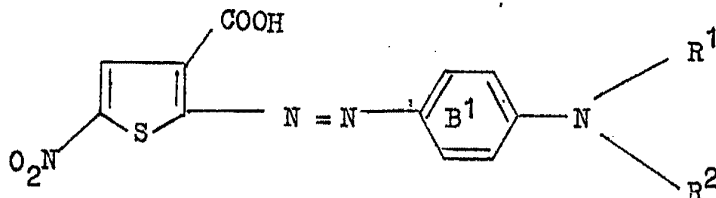
rior.

En las clases precedentes se prefiere adicionalmente que el residuo de tiofeno sea de la fórmula:



5. en donde uno de X y Z (preferiblemente Z) es un grupo nitro y el otro es un grupo nitro, ciano, alquilo inferior carbonilo, alcoxi inferior carbonilo o alcoxi inferior alcoxycarbonilo inferior, e Y es hidrógeno o metilo. Preferiblemente X y Z son ambos nitro e Y es hidrógeno. Los colorantes de esta clase dan
10. teñidos de excelente firmeza a la luz en materiales textiles de poliéster aromático.

Una tercera clase preferida de los colorantes de la presente invención comprende los colorantes de la fórmula:



15. en donde B¹, R¹ y R² tienen los significados indicados anteriormente.

- Los colorantes azóicos de la presente invención son valiosos para colorear materiales textiles sintéticos en particular acetato de celulosa secundaria y materiales textiles de triacetato de celulosa, materiales textiles de poliamida tal como materiales textiles de polihexametilenadipamida, materiales textiles de poliacrilonitrilo y poliuretano y, sobre
- 20.

416529

- 14 -



5. todo, materiales textiles de poliéster aromático como son materiales textiles de tereftalato de polietileno. Estos materiales pueden estar en la forma de filamentos, fibras o materiales tejidos o de punto, y pueden si se desea, estar en la forma de mezclas de uno con el otro o con fibras naturales como son fibras de lana y celulósicas.

10. Dichos colorantes azóicos pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos por métodos que son convencionalmente empleados para aplicar colorantes dispersos en dichos materiales textiles. Por lo tanto, los colorantes en la forma de dispersiones acuosas pueden aplicarse mediante procedimientos de teñido, impresión o estampado utilizando las condiciones y otros aditivos que se utilizan convencionalmente para llevar a cabo estos procedimientos. Alternativamente, dichos colorantes pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos mediante métodos de teñido con solvente, por ejemplo aplicando una solución o dispersión de los colorantes en percloroetileno que contiene opcionalmente una proporción menor de agua al material textil, preferiblemente a temperatura elevada.
15. Alternativamente los colorantes pueden aplicarse mediante el procedimiento de estampado de color por transferencia.

20. Los colorantes de la presente invención son particularmente valiosos para colorear materiales textiles de poliéster aromático mediante un procedimiento que involucra disolver el colorante en una solución acuosa de un álcali, agregar el material textil de poliéster aromático y un ácido en cualquier orden, y seguidamente llevar a cabo el teñido de manera convencional, por ejemplo calentando a temperaturas en la región de 130°C bajo presión superatmosférica. El material textil teñido luego se lava en una solución acuosa diluida de un
- 25.
- 30.



álcali que puede llevarse a cabo ya sea como un post-tratamiento separado o se agrega un álcali al baño colorante agotado. El material textil teñido luego se lava en agua y se seca.

5. Los colorantes de la presente invención proporcionan matices de amarillo a verde en materiales textiles sintéticos. Ellos tienen excelentes propiedades de formación en materiales textiles de poliéster aromático haciendo posible así obtener vivezas intensas de matices, y las coloraciones resultantes tienen excelente firmeza a la luz, a tratamientos húmedos y de calor en seco y al roce.

10. La presente invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en donde todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

15. Se agita una mezcla de 3,6 partes de una solución al 40 % de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico, 9,6 partes de ácido acético, 1,6 partes de ácido propiónico y 6 partes de ácido sulfúrico y se agregan 1,89 partes de 2-amino-3:5-dinitrotiofeno a 0°C. La mezcla se agita durante 1 hora a 0°C y luego se vierte lentamente en una solución de 1,93 partes de N-etil-N-(β -carboxietil)anilina en 10 partes de una solución acuosa 2N de ácido clorhídrico mezclado con 50 partes de hielo. El pH se regula a 4 con acetato de sodio y luego de 30 minutos, cuando la copulación es total, la solución se acidifica a un pH de 2 con ácido clorhídrico. El colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Luego se calienta a 60°C con una cantidad equivalente de solución de bicarbonato de sodio diluída durante 20 minutos; la solución se filtra y una quinta parte de la cantidad de salmuera al 26 % se agrega para precipitar la sal de
- 20.
- 25.
- 30.



sodio del colorante. Este sólido, cuando se disuelve en un baño colorante acuoso que es seguidamente acidificado hasta un pH de 4 con ácido fórmico opcionalmente en presencia de un agente dispersante apropiado, produce una suspensión fina de colorante que tiñe fibra de poliéster "Terylene" en matices brillantes de azul verdoso con excelentes propiedades de firmeza.

5.

EJEMPLO 2

Se agrega una mezcla de 60 partes de ácido acético y 10 partes de ácido propiónico a una solución de ácido nitrosulfúrico preparado disolviendo 1,5 partes de nitrito de sodio en 18 partes de monohidrato de ácido sulfúrico, la mezcla se enfría a 0°C, y gradualmente se agregan 3,8 partes de 2-amino-3:5-dinitrotiofeno durante 30 minutos. La mezcla se agita durante 30 minutos adicionales a 0°C, se agrega urea para destruir cualquier ácido nitroso residual. La solución resultante del compuesto diazónico luego se agrega, junto con 200 partes de hielo, a una solución de 5,4 partes de N-etil-N- $\left[3-(3'\text{-carboxietilcarboniloxi)etil}\right]$ anilina en una mezcla de 20 partes de una solución acuosa 2N de ácido clorhídrico y 100 partes de acetona. La mezcla se agita durante 15 minutos y el colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

10.

15.

20.

25.

Cuando se dispersa en un medio acuoso el colorante tiñe materiales textiles de poliéster aromático en matices brillantes de azul verdoso de excelentes propiedades de firmeza.

30.

La Tabla I da ejemplos adicionales de los colorantes de la presente invención que se obtienen cuando las 5,4 partes del componente de copulación utilizado en el Ejemplo 2 se reemplaza por las cantidades equivalentes de los componentes



de copulación indicados en la segunda columna de la Tabla. La tercera columna de la Tabla indica los matices obtenidos cuando los colorantes se aplican a un material textil de poliéster aromático.

5.

TABLA 1

EJEMPLO	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
3	N-etil-N- β -(δ '-carboxibutilcarboniloxi)etil/anilina	Azul-verdoso
4	N-etil-N- β -(β '-carboxietoxi)etil/anilina	"
5	N-etil-N- β -(β '- β '-carboxietilcarboniloxi)etoxi)etil/anilina	"
6	N-(β -hidroxietil)-N-(β -carboxietil)-anilina	"
7	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-anilina	Azul
8	N-etil-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Azul-verdoso
9	N-etil-N- β -hidroxi- γ -(carboximetiltio)propil/-m-toluidina	"

EJEMPLO 10

10. Se agrega una mezcla de 3 partes de ácido propiónico y 17 partes de ácido acético a 14°C a una solución de ácido nitrosilsulfúrico preparado disolviendo 1,5 partes de nitrito de sodio en 10 partes de monohidrato de ácido sulfúrico. La mezcla se enfría a 0°C, se agregan 4,32 partes de 2-amino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno, seguido por una mezcla de 3 partes de ácido propiónico y 17 partes de ácido acético, dejando que la temperatura se eleve a 5°C, y la mezcla se agita durante 1 hora a 5°C. Luego se agrega urea para destruir

15.

416529



5. cualquier ácido nitroso residual, y la solución resultante del compuesto diazónico luego se agrega una solución de 5,6 partes de N-etil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietilcarboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$ en 100 partes de agua que contiene 12 partes de una solución acuosa de 2N de ácido clorhídrico y 500 partes de hielo. El pH de la mezcla se regula a 4 mediante la adición de acetato de sodio, y luego 1 hora el colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

10. Cuando se dispersa en un medio acuoso el colorante tiñe materiales textiles de poliéster aromático en matices de azul rojizo, llegando a un tamiz de azul marino, de excelentes propiedades de firmeza.

15. La Tabla 2 da ejemplos adicionales de los colorantes de la presente invención que se obtienen cuando las 5,6 partes del componente de copulación utilizado en el Ejemplo 10 se reemplazan por cantidades equivalentes de los componentes de copulación indicados en la segunda columna de la Tabla. La tercera columna de la Tabla da los matices obtenidos cuando los colorantes se aplican a un material de poliéster aromático.

20.

TABLA 2

EJEMPLO	COMPONENTE DE COPULACION	TAMIZ
11	N-etil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietoxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	Azul-rojizo
12	N-etil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietilcarboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	"
13	N-etil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-} \left\{ \beta'' \text{-carboxietoxi} \right\} \text{etoxietil}) \right] \text{-m-toluidina}$	"



TABLA 2 (Continuación)

EJEMPLO	COMPONENTE DE COPULACION	TAMIZ
14	N-etil-N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)- γ -cloropropil-m-toluidina	Azul-rojizo
15	N-etil-N- β -(carboximetiltio)etil-m-toluidina	"
16	N-etil-N- γ -(carboximetiltio)- β -hidroxipropil-m-toluidina	"
17	N-(β -cianoetil)-N-(β -carboxietil)-anilina	Violeta
18	N-etil-N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)etil-m-anisidina	Azul
19	N:N-dietyl-3-(β -carboxietoxi)anilina	Azul-rojizo
20	N-etil-N- δ -(β' -carboxietilcarboniloxi)butil-m-toluidina	Azul
21	N-etil-N- δ -(β' -carboxietoxi)-butil-m-toluidina	"
22	N-etil-N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)etil-2-metil-5-metoxianilina	Azul-marino
23	N-etil-N- β -(δ' -carboxibutilcarboniloxi)etil-m-toluidina	Azul
24	N-metil-N- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)propil-m-toluidina	Azul-rojizo
25	N-etil-N- β -(δ' -carboxibutilcarboniloxi)etil-2-metil-5-metoxianilina	Azul-marino
26	N-etil-N- β -(β' -carboxietiltio)etil-m-toluidina	Azul-rojizo
27	N-etil-N- β -(ω' -carboxioctilcarboniloxi)etil-m-toluidina	"
28	N-etil-N- β -hidroxi- γ -(β' -carboxietiltio)propil-m-toluidina	Azul-rojizo



TABLA 2 (Continuación)

EJEMPLO	COMPONENTE DE COPULACION	TAMIZ
29	N-isopropil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietoxi}) \text{-etil} \right] \text{-m-toluidina}$	Azul-rojizo
30	N-isopropil-N- $\left[\beta - (\delta' \text{-carboxibutil-carboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	"
31	N-isopropil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietil-carboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	"
32	N-butil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietoxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	Azul
33	N-butil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietilcarboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	Azul-rojizo
34	N-butil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxibutilcarboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	"
35	N-etil-N- $\left[\gamma \text{-hidroxi-} \beta - (\beta' \text{-carboxietoxi}) \text{propil} \right] \text{-m-toluidina}$	Azul
36	N-etil-N- $\left[\beta - (\beta' \text{-carboxietilsulfonil}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	Azul-rojizo
37	N-etil-N- $\left[\beta - (\gamma' \text{-carboxipropilcarboniloxi}) \text{etil} \right] \text{-m-toluidina}$	"

La Tabla 3 da ejemplos adicionales de los colorantes de la presente invención que se obtienen diazotando las aminas indicadas en la segunda columna de la Tabla y copulando el compuesto diazónico resultante con los componentes de copulación indicados en la tercera columna de la Tabla utilizando métodos similares a aquellos descritos en los Ejemplos 1, 2 y 10. La cuarta columna de la Tabla da los matices obtenidos cuando los colorantes se aplican a un material textil de poliéster aromático.



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
38	2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno	N-etil-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Azul-verdoso
39	"	N-etil-N-(β -carboxietil)-anilina	Azul
40	2-amino-3-(β -metoxietoxycarbonil)-5-nitrotiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)anilina	Azul-rojizo
41	2-amino-3-ciano-4-metil-5-etoxicarboniltiofeno	"	Rubi
42	2-amino-3-metoxicarbonil-4:5-dimetiltiofeno	"	Escarlata
43	2-amino-3-(N:N-dietilcarbamoil)-5-nitrotiofeno	N:N-dietil-m-aminooxanilida	Azul
44	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno	N-etil-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)-m-toluidina	Violeta
45	2-amino-3-metoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno	N-etil-N-(β -(β' -carboxietilcarboniloxi)etil)-anilina	Rojo-azulado
46	2-amino-3-etoxicarbonil-4-(p-nitrofenil)-5-nitrotiofeno	N-(β -metoxietil)-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)-m-toluidina	Azul
47	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-(N-fenilcarbamoil)tiofeno	"	Rojo-azulado
48	2-amino-3-benzoil-5-nitrotiofeno	"	Azul
49	2-amino-3-etoxicarbonil-4-(2'-nitro-4'-metilfenil)-5-nitrotiofeno	"	Violeta
50	2-amino-3-(β -cianoetoxycarbonil)-5-nitrotiofeno	N-(β -metoxietil)-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)-m-toluidina	Violeta
51	2-amino-3-n-butoxicarbonil-5-nitrotiofeno	N-(β -metoxietil)-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)-m-toluidina	Violeta
52	2-amino-3-(p-nitrobenciloxicarbonil)-5-nitrotiofeno	"	"

416529

- 22 -



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
53	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-nitrotiofeno	2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -carboxietil)anilina	Azul
54	2-amino-3-etoxicarbonil-4-(o-nitrofenil)-5-nitrotiofeno	N:N-dietil-m-aminoxanilida	Azul-verdoso
55	2-amino-3-metoxicarbonil-5-nitrotiofeno	N-etil-N-(β -carboxietil)-m-ureidoanilina	"
56	2-amino-3-(β -etoxietoxicarbonil)-5-nitrotiofeno	N-etil-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)-m-anisidina	"
57	2-amino-3-(β -clorodetoxicarbonil)-5-nitrotiofeno	N-(β' -carboxietil-carboniloxi)butil-m-toluidina	"
58	2-amino-3-(isopropoxicarbonil)-5-nitrotiofeno	N-etil-N-(β -carboxietil)-anilina	Violeta
59	2-amino-3:4:5-tri(etoxicarbonil)tiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo
60	2-amino-3-etoxicarbonil-4-feniltiofeno	"	Rojo-azulado
61	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-bromotiofeno	N-(β' -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo-azulado
62	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-clorotiofeno	"	"
63	2-amino-3-etoxicarbonil-5-bromotiofeno	"	"
64	2-amino-3:5-di(etoxicarbonil)-4-metiltiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo
65	2-amino-3-etoxicarbonil-5-feniltiofeno	"	"
66	2-amino-3-etoxicarbonil-5-(p-nitrofenil)tiofeno	"	"
67	2-amino-3-etoxicarbonil-5-(p-anisil)tiofeno	"	"
68	2-amino-3-ciano-4-metil-5-nitrotiofeno	"	Violeta
69	2-amino-3-ciano-4-metil-5-etoxicarboniltiofeno	N-etil-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo-azulado
70	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-carbamoyltiofeno	N-etil-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)-m-toluidina	"



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
71	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno	2-metil-5-acetilamino-N-etil-N-(β -carboxietil)-anilina	Azul
72	2-amino-3-carbamoil-5-nitrotiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Violeta
73	2-amino-3-etoxicarbonil-4:5-dimetiltiofeno	"	Escarlata
74	2-amino-3-(p-metilbenzoil)-5-nitrotiofeno	"	Azul
75	2-amino-3-(p-nitrobenzoil)-5-nitrotiofeno	"	"
76	2-amino-3-acetil-5-nitrotiofeno	"	"
77	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-(N-etil-N-p-tolil-carbamoil)tiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo-azulado
78	2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-(N-etilcarbamoil)tiofeno	"	"
79	2-amino-3-ciano-5-clorotiofeno	"	"
80	2-amino-3-etilsulfonil-5-nitrotiofeno	"	Azul
81	2-amino-3-metoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno	N-(β -cianoetil)-N-(β -carboxietilcarboniloxi)etil/anilina	Rojo-azulado
82	2-amino-3-metilsulfonil-5-nitrotiofeno	N:N-dietyl-m-aminooxanilida	Verde-azulado
83	2-amino-3-bromo-5-nitrotiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Violeta
84	2-amino-3-carbamoil-4-metil-5-etoxicarbonil-tiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo-azulado
85	2-amino-3-ciano-4-metil-5-carbamoiltiofeno	N-etil-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	Rojo-azulado
86	2-amino-3-fenilsulfonil-tiofeno	"	Rojo
87	2-amino-3-fenilsulfonil-5-nitrotiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-n-toluidina	Azul

416529

- 24 -



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
88	2-amino-3-nitro-5-(N:N-dietilcarbamoil)tiofeno	N:N-dietil-m-aminooxanilida	Azul-verdoso
89	2-amino-3-nitro-5-cianoanilina	"	"
90	2-amino-3:5-dinitro-4-metiltiofeno	2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -carboxietil)anilina	Verde
91	2-amino-3:4:5-trinitroanilina	"	"
92	2-amino-3-nitro-5-metoxicarboniltiofeno	N:N-dietil-m-aminooxanilida	Azul-verdoso
93	2-amino-3-nitro-5-(β -metoxietoxicarbonil)-tiofeno	"	Azul
94	2-amino-3-nitro-4-metil-5-cianotiofeno	"	Azul-verdoso
95	2-amino-3-nitro-5-(N-etilcarbamoil)tiofeno	"	Azul
96	2-amino-3-nitro-5-etoxicarboniltiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-aminoacetanilida	"
97	2-amino-3-nitro-5-carbamoiltiofeno	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carboxietil)-m-aminoacetanilida	Azul
98	2-amino-3-nitro-5-(N-fenilcarbamoil)tiofeno	N-(β -metoxietil)-N-(β -carboxietoxi)etil)-m-aminoacetanilida	"
99	2-amino-3:5-dinitro-4-(p-nitrofenil)tiofeno	"	Verde
100	2-amino-3-nitro-5-(4'-metil-2'-nitrofenil)tiofeno	"	Azul
101	2-amino-3-nitro-5-acetil-tiofeno	2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -carboxietil)anilina	Verde-azulado
102	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	"	Verde
103	2-amino-3-ciano-4-metil-5-etoxicarboniltiofeno	2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -carboxietil)anilina	Azul

416529

- 25 -



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
104	2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno	2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -carboxietil)anilina	Azul-verdoso
105	2-amino-3-nitro-5-(m-nitrobenzoil)tiofeno	2-(N-metilsulfamoil)-N-etil-N-(β -carboxietil)-anilina	Azul
106	2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno	N-(β -carboxietil)-m-aminopropionanilida	"
107	2-amino-3-nitro-5-butilsulfoniltiofeno	N-(β -cianoetil)-N-(β -carboxietil)-m-toluidina	"
108	2-amino-3-nitro-5-(trifluorometilsulfonil)tiofeno	N-etil-N-(β -carboxietil)anilina	"
109	2-amino-3-nitro-5-(N-n-propilsulfonil)tiofeno	N-(β -(β' -carboxietoxi)-etil)-2:5-dimetoxianilina	Azul-verdoso
110	2-amino-3:5-di(isopropilsulfonil)tiofeno	N-etil-N-(β -(β' -carboxietoxi)etil)anilina	Violeta
111	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	N-(β -cianoetil)-N-(β -carboxietil)anilina	"
112	2-amino-3:5-di(etoxicarbonil)-4-metiltiofeno	"	Escarlata
113	"	N-etil-N-(β -(δ' -carboxibutilcarboniloxi)etil)anilina	Rojo
114	2-amino-3-carboxi-5-nitrotiofeno	N:N-di(β -acetoxietil)-m-toluidina	Violeta
115	"	N-fenilmorfolina	"
116	"	N-fenilpirrolidina	"
117	"	N:N-diethyl-p-toluidina	Azul
118	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Amarillo
119	"	N-(β -hidroxietil)-1-naftilamina	Azul-verdoso
120	"	1-butil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo
121	"	resorcinol	Anaranjado

416529

- 26 -



Ejem Plo	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
122	2-amino-3-carboxi-5-nitrotiofeno	acetoacetanilida	Anaranjado
123	"	1-fenil-3'-metil-5-amino- pirazol	Rojo
124	"	β -naftol	Anaranjado
125	"	1-etil-3-metoxicarbonil-5- pirazolona	Amarillo
126	"	1-(pirid-3'-il)-3-metil-5- pirazolona	"
127	2-amino-3-etoxicarbonil-5- nitrotiofeno	1-fenil-3-carboxi-5-pira- zolona	"
128	"	ácido 2:6-dihidroxipiridin- 4-carboxílico	"
129	"	ácido 2- \overline{N} - β -(β' -carboxi- etilcarboniloxi)etilamino/ benzóico	Violeta
130	2-amino-3-carboxi-5-nitrotio- feno	N-etil-N- $\overline{\beta}$ -(δ' -carboxi- butilcarboniloxi)etil/ \overline{m} - toluidina	Azul-rojizo
131	2-amino-3-(p-nitrofenil)-4:5- dicarboxitiofeno	N:N-di(β -acetoxietil)- \overline{m} - toluidina	Rojo
132	2-amino-3-(ciclohexiloxi- carbonil)-5-nitrotiofeno	N-(δ -acetoxietil)-N-(β - carboxietil)- \overline{m} -toluidina	Violeta
133	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	N:N-di $\overline{\beta}$ -(β' -carboxi- etil)- \overline{m} -toluidina	Azul-verdo- so
134	"	N-etil-N- $\overline{\gamma}$ -metoxi- β - (β' -carboxietilcarbonil- oxi)propil/ \overline{m} -toluidina	Azul-verdo- so
135	"	N-metil-N- $\overline{\beta}$ -(β' -carboxi- etoxi)etil/ \overline{m} -toluidina	"
136	"	N-(β -fenoxietil)-N-(β - carboxietil)- \overline{m} -toluidina	"
137	"	N-(β -etilsulfonietil)-N- $\overline{\beta}$ -(β' -carboxietilcarbo- niloxi)etil/ \overline{m} -toluidina	Azul
138	"	N-(β -carboxietil)-N-fenil- anilina	Azul-rojizo

416529

- 27 -



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
139	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	N-(p-nitrobencil)-N- β - β' -carboxietoxi)etil/-m-toluidina	Azul-verdoso
140	"	N-(β -feniletíl)-N-(β -carboxietil)anilina	Azul
141	"	N- β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etil/-N-(β -carboxietil)anilina	"
142	"	(N-(β -butoxicarboniletíl)-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)etil/-m-toluidina	Azul-verdoso
143	"	N-(β -carbamoiletíl)-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)etil)-m-toluidina	"
144	"	N-(β -N-butílcarbamoiletíl)-N-(β -carboxietil)anilina	Azul
145	"	N-(β -carboxietil)-N-(γ -cloro- β -hidroxipropil)-m-toluidina	Azul-verdoso
146	"	N-(β -carboxietil)-N-(γ -ciano- β -hidroxipropil)-m-toluidina	Azul-verdoso
147	"	N-etil-N- β -cloro- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)-propil/-m-toluidina	"
148	"	N-etil-N- γ -ciano- β -(β' -carboxietilcarboniloxi)-propil/-m-toluidina	"
149	2-amino-3-(β -metoxietoxi-carbonil)-5-nitrotiofeno	m-aminooxanilida	Violeta
150	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	N-(β -carboxietil)-N-(β -etoxicarboniloxietil)anilina	Azul
151	"	N-(β -carboxietil)-N-(β -anilino-carboniloxietil)-anilina	"

416529

- 28 -



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
152	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	N-etil-N- β -(β' -carboxietoxi)etil/ <u>m</u> -cloroanilina	Azul-rojizo
153	"	2-bromo-5-metil-N- β -(β' -carboxietoxi)etil/ <u>anilina</u>	"
154	"	N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)etil/ <u>o</u> -toluidina	Azul
155	"	N-etil-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)etil/ <u>m</u> -ureidoanilina	Verde-azulado
156	"	3-(β -metoxipropionilamino)-N-etil-N-(β -carboxietil)- <u>anilina</u>	"
157	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	3-benzoilamino-N-etil-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)etil/ <u>anilina</u>	Verde-azulado
158	"	3-etoxicarbonilamino-N-(β -carboxietil) <u>anilina</u>	"
159	"	3-metilsulfonilamino-N-etil-N- β -(δ -carboxibutil-carboniloxi)etil/ <u>anilina</u>	Azul-verdoso
160	"	2-metoxi-5-butirilamino-N-(β -carboxietil) <u>anilina</u>	Verde
161	"	3-acetilamino-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)-etil/ <u>anilina</u>	Verde-azulado
162	"	2-metoxi-5-acetilamino-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)etil/ <u>anilina</u>	Verde
163	2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno	"	Verde-azulado
164	2-amino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno	"	Azul-verdoso
165	"	3-acetilamino-N- β -(β' -carboxietil-carboniloxi)-etil/ <u>anilina</u>	Azul
166	2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno	"	Azul-verdoso

416529

- 29 -



EJEMPLO	AMINA	COMPONENTE DE COPULACION	MATIZ
167	2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno	3-acetilamino-N-etil-N-(β - β' -carboxietilcarboniloxi)etil/anilina	Azul-verdoso
168	2-amino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno	"	Azul
169	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	3-acetilamino-N-etil-N-(β - β' -carboxietilcarboniloxi)etil/anilina	Verde
170	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	2-metoxi-5-acetilamino-N-etil-N-(β - β' -carboxietilcarboniloxi)etil/anilina	Verde
171	2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno	"	"
172	2-amino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno	"	Azul-verdoso
173	2-amino-3:5-dinitrotiofeno	2-metoxi-5-formilamino-N-(β -carboxietil)anilina	"
174	"	N-ciclohexil-N-(β -carboxietil)anilina	"
175	"	N-n-octil-N-(β -carboxietil)anilina	"
176	"	N-n-dodecil-N-(β -carboxietil)anilina	"
177	"	N-etil-N-(ω -(β' -carboxietilcarboniloxi)pentil)anilina	"
178	"	N-(β -carboxietil)-N-(β -noniloxicarbonilet)anilina	"
179	"	N-(β -carboxietil)-N-(β -(N-2'-etilhexilcarbonil)-etil)anilina	"
180	2-amino-5-nitrotiofeno	N-(β -carboxietil)-N-(β -acetoxietil)-m-toluidina	Violeta

El 2-amino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno utilizado en los Ejemplos precedentes fué a su vez obtenido ca-

416529

- 30 -



5. lentando 2-amino-3-etoxicarboniltiofeno (Chem. Berichte 1965, 98, página 3571) con anhídrido acético a 100°C y aislando el 2-acetilamino-3-etoxicarboniltiofeno resultante. 213 partes de este compuesto se disolvieron en 2000 partes de ácido sulfúrico a 5°C, y se agregó lentamente a 0° - 5°C una mezcla de 67 partes de ácido nítrico (peso específico 1,50) y 200 partes de ácido sulfúrico. La mezcla luego se vertió en hielo y agua y el sólido precipitado se separó por filtración y se lavó con agua. El grupo acetilo luego se eliminó calentando 100 partes del 2-acetilamino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno en 500 partes de etanol que contenía 45 partes de ácido sulfúrico. La mezcla se enfrió y el sólido precipitado se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó.

15. El 2-amino-3-(β -metoxietoxicarbonil)-5-nitrotiofeno fué a su vez obtenido calentando una mezcla de 10 partes de 2-acetilamino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno, 50 partes de β -metoxietanol y 1 parte de tetrabutiltitanato a la ebullición, agregando 50 partes de agua, aislando el sólido precipitado, y seguidamente desacetilando el producto.

20. El 2-amino-3-ciano-4-metil-5-etoxicarboniltiofeno fué a su vez obtenido calentando juntamente una mezcla de 13,2 partes de etilacetoacetato, 6,6 partes de malonodinitrilo, 25 partes de metanol, 3,2 partes de azufre y 7,5 partes de trietilamina durante 8 horas a 50°C-60°C, enfriando y separando por filtración el sólido que se cristaliza.

25. El 2-amino-3-metoxicarbonil-4:5-dimetiltiofeno se obtuvo calentando juntamente una mezcla de 7,2 partes de metiletiloetona, 11,3 partes de etilcianacetato, 3,2 partes de azufre y 7,5 partes de trietilamina en metanol y aislando el producto.
- 30.



5. El 2-amino-3-etoxicarbonil-5-bromotiofeno se obtuvo agregando una solución de ácido acético de bromo a una solución de ácido acético de 2-amino-3-carbetoxitiofeno a 10°C, vertiendo la solución resultante en una solución acuosa de acetato de sodio y separando por filtración el producto precipitado. El 2-amino-3-carbetoxi-5-clorotiofeno se preparó de manera análoga.
10. El 2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno se obtuvo tratando 2-amino-3-cianotiofeno (Chem. Berichte 1965, 98, página 3571) con una mezcla de anhídrido acético y de ácido fórmico, diluyendo con agua y aislando el 2-formilamino-3-cianotiofeno. Una mezcla de 7,5 partes de ácido nítrico (peso específico 1,50), 10 partes de ácido acético y 10 partes de anhídrido acético se agregó gota a gota a una suspensión de 30,4 partes
15. de 2-formilamino-3-cianotiofeno en 100 partes de ácido acético a 35°C. La solución resultante se vertió en agua, se agregó acetato de sodio, y la mezcla se agitó para destruir el anhídrido acético. El 2-formilamino-3-ciano-5-nitrotiofeno luego fué aislado, e hidrolizado calentándolo en una solución al 8 %
20. de ácido clorhídrico en etanol.
25. El 2-amino-3-(N:N-diethylcarbamoil)-5-nitrotiofeno se obtuvo haciendo reaccionar cianoacetato de sodio con 2:5-dihidroxi-1:4-ditano en un medio acuoso, y convirtiendo el 2-amino-3-carboxitiofeno resultante al formil derivado mediante tratamiento con una mezcla de ácido fórmico y anhídrido acético. Este producto luego fué nitrado en un medio de ácido sulfúrico a -5°C y el 2-formilamino-3-carboxi-5-nitrotiofeno resultante se hizo reaccionar con cloruro de tionilo en un medio de benceno, el cloruro de ácido se aisló y se hizo reaccionar
30. con dietilamina, y el grupo formilo luego se eliminó por



416529

hidrólisis.

5. El 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno se obtuvo acetilando 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metiltiofeno, haciendo reaccionar el acetil derivado con N-metilformanilida en presencia de cloruro de fosforilo a 90°C, haciendo reaccionar el 2-acetilamino-3-etoxicarbonil-5-formiltiofeno resultante con hidroxilamina en un medio acuoso y la oxima resultante se trató con anhídrido acético. El 2-acetilamino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno luego se desacetiló mediante tratamiento con una mezcla caliente de etanol y una solución acuosa de hidróxido de sodio.

10. El 2-amino-3-metoxicarbonil-4-metil-5-cianotiofeno se obtuvo tratando 2-acetilamino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-ciano-tiofeno con una mezcla caliente de metanol y una solución acuosa de hidróxido de sodio cuando tuvo lugar desacetilación y transesterificación.

15. El 2-amino-3-etoxicarbonil-4-(2'- y/o 4'-nitrofenil)-5-nitrotiofeno se obtuvo acetilando 2-amino-3-etoxicarbonil-4-feniltiofeno, nitrando el producto resultante en un medio de ácido sulfúrico a -5°C, e hidrolizando el producto nitrado mediante tratamiento en etanol caliente que contiene ácido sulfúrico.

20. El 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-N-fenilcarbamoyltiofeno se obtuvo calentando una mezcla de acetoacetanilida, etanol, azufre, etilcianoacetato y dietilamina a ebullición.

25. El 2-amino-3-benzoil-5-nitrotiofeno se obtuvo acetilando 2-amino-3-benzoiltiofeno (Chem. Berichte 1965, 98, página 3571), nitrando en un medio de ácido sulfúrico a -5°C, y luego desacetilación.

30.



416529

- El 2-amino-3:5-dinitrotiofeno se obtuvo haciendo reaccionar la sal de sodio de ácido cianoacético con el dímero de mercaptoacetaldehido en un medio acuoso a 80°C, enfriando a 20°C, agregando anhídrido acético mientras se mantiene el pH de la mezcla entre 6 y 7, acidificando y aislando el ácido 2-acetilaminotiofen-3-carboxílico. Este luego fué dinitrado en un medio de ácido sulfúrico a 0°C, y el resultante 2-acetil-amino-3:5-dinitrotiofeno fué aislado y luego desacilado calentando en una solución acuosa de ácido sulfúrico.
- 5.
10. El 2-amino-3:5-dinitro-4-metiltiofeno se obtuvo de la siguiente manera:
- Se hizo reaccionar cloroacetona con sulfidrato de sodio en metanol acuoso, y la solución resultante que contenía el producto de reacción se trató con etilcianoacetato en presencia de trietilamina a ebullición. La adición de agua precipitó 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metiltiofeno que se hizo reaccionar con anhídrido acético para dar 2-acetilamino-3-etoxicarbonil-4-metiltiofeno que con hidrólisis con una solución acuosa de hidróxido de sodio se convirtió en ácido 2-acetilamino-4-metiltiofen-3-carboxílico. Este se descarboxiló calentando en N:N-dietilanilina a 220°C, y el 2-acetilamino-4-metiltiofeno resultante fué dinitrado en un medio de ácido sulfúrico a -5°C; el producto resultante luego se calentó en una solución acuosa de ácido sulfúrico para eliminar el grupo N-acetilo.
- 15.
- 20.
25. El 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno se obtuvo haciendo reaccionar 2-bromo-3:4:5-trinitrotiofeno (Journal of Organics Chemistry 1957 en página 1588) con amoniaco en tetrahydrofureno.
30. El 2-amino-3-nitro-5-(N:N-dietilcarbamoil)tiofeno

416529



5. se obtuvo tratando ácido 2-bromo-3-nitrotiofen-5-carboxílico (Chemical Abstracts 1963 en página 3860h) con tionilcloruro en tolueno en presencia de dimetilformamida, y seguidamente haciendo reaccionar con dietilamina seguido por tratamiento con amoniaco para reemplazar el átomo de bromo por un grupo amino. El 2-amino-3-nitro-5-metoxicarboniltiofeno se obtuvo esterificando ácido 2-bromo-3-nitrotiofen-5-carboxílico por tratamiento con una solución al 9 % de ácido sulfúrico en metanol, y sometiendo el bromo-éster a un tratamiento con solución acuosa concentrada de amoniaco en presencia de dimetilformamida.
10. El 2-amino-3-nitro-5-cianotiofeno se obtuvo de la manera siguiente:
- La oxima de 2-acetilamino-5-formiltiofeno (Journal of the Chemical Society 1955 en página 1701) se convirtió en
15. 2-acetilamino-5-cianotiofeno por tratamiento con anhídrido acético a ebullición. El compuesto resultante luego fué nitrado a 40°C en una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, y el compuesto nitro se desacetiló calentándolo en una solución de hidróxido de sodio en metanol acuoso.
20. El 2-amino-3-carboxi-5-nitrotiofeno se obtuvo mediante nitración de 2-formilamino-3-carboxitiofeno en ácido sulfúrico seguido por hidrólisis del grupo N-formilo.
- El 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-carbamoyltiofeno se obtuvo tratando 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metil-5-
25. cianotiofeno con ácido sulfúrico a 0°C.
- El 2-amino-3-fenilsulfonil-5-nitrotiofeno se obtuvo nitrando 2-acetilamino-3-fenilsulfoniltiofeno seguido por desacetilación.
30. Los otros compuestos de tiofeno utilizados en los Ejemplos son ya sea compuestos conocidos o se prepararon me-

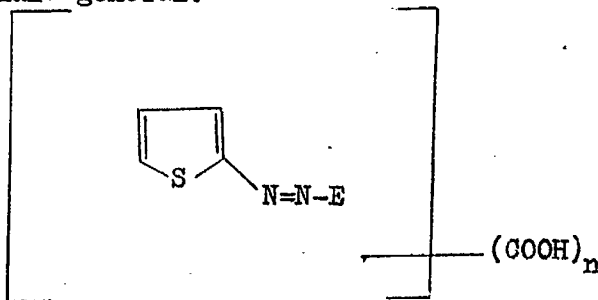


diante métodos similares a aquellos descritos precedentemente pero utilizando los intermediarios apropiados.

N O T A

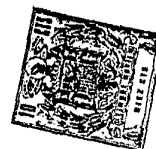
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
10. Inglaterra con el nº 31051/72 de 3 de julio de 1.972, acogéndose 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 PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:
15. te:

1.- Procedimiento para la producción de colorantes azóicos, de fórmula general:

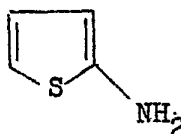


20. en donde el núcleo de tiofeno lleva por lo menos un sustituyente separador de electrones no iónicos y opcionalmente uno o más radicales de hidrocarburo que pueden a su vez llevar sustituyentes, E representa el residuo de un componente de copulación de la serie de arilamina, naftol, fenol, acilacetarilamida, aminopirazol, 5-hidroxipirazol, llevando un radical alifático, aromático o heterocíclico en la posición 1-,
- 25.

MM

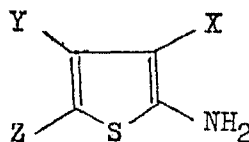


- o hidroxipiridona, y n tiene un valor de 1 ó 2, estando dichos colorantes libres de grupos de ácido sulfónico, estando cada uno de los grupos de ácido carboxílico fijado al núcleo de tiofeno o a un núcleo aromático o heterocíclico presente en E o está fijado a un átomo de carbono saturado que forma parte de una cadena lateral presente en E, caracterizado porque comprende diazotar una amina, de fórmula:



- en donde el núcleo de tiofeno lleva por lo menos un sustituyente preparador de electrones no iónicos y opcionalmente uno o más radicales de hidrocarburo opcionalmente sustituidos y copular el compuesto diazótico resultante, con un componente de copulación de la serie de arilamina, naftol, fenol, acilacetarilamida, aminopirazol o hidroxipiridona, conteniendo conjuntamente la amina y el componente de copulación uno o dos grupos carboxilo y ningún grupo de ácido sulfónico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina tiene la fórmula



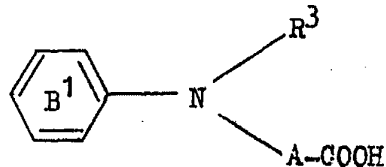
- en donde uno de X y Z es nitro y el otro es nitro, ciano, alquilcarbonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior o alcoxi inferior alcoxicarbonilo inferior, e Y es hidrógeno o metilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado porque la amina es 2-amino-3:5-dinitrotiofeno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de copulación tiene la fórmula



5. en donde R^3 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, el anillo de benceno B^1 puede estar opcionalmente sustituido, y A es un radical de hidrocarburo alifático divalente o un radical de la fórmula $-A^1-O-A^2-$ ó $-A^1-O.CO.-A^2-$ en donde A^1 y A^2 son cada uno independientemente radicales alquilenos inferiores.
- 10.

5.- Procedimiento para la producción de colorantes azóicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 JUL 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmados L. Gasta Fernández