

417082

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 536-Sp.

417082

20 JUL



F. e. 2-7-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C09B

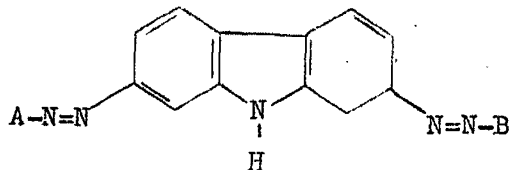
*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES  
AZOICOS.

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Constituye el objeto de la presente invención  
un procedimiento para la producción de colorantes azóicos,  
de fórmula general:





en la cual A y B representan miembros distintos del grupo consistente en radicales aromático-carbocíclicos, aromático-heterocíclicos y alifáticos.

5. Los colorantes de la fórmula (I) son asimétricos con relación al plano de simetría a través del anillo heterocíclico de cinco miembros del carbazol.

10. Radicales A y B preferidos son radicales de componentes de copulación aromático-carbocíclicos, aromático-heterocíclicos o alifáticos conteniendo grupos hidroxilo o amino, particularmente tales de las series de hidroxibenceno, hidroxinaftaleno, amino-benceno, aminonaftaleno, arilida de ácido acilacético, pirazolona, iminopirazol, piridona, quinolona e indol.

15. Los radicales A y B pueden contener sustituyentes usuales en colorantes, por ejemplo: alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, amino, alquilamino, arilamino, acilamino, alquil- y arilcarbonilo, ureido, heterilamino, nitro, halógeno, ciano, tiociano, mercapto, sulfo, alquil- o arilsulfonilo, sulfamido, carbalcoxi, hidroxilo, arilazo, carboxi o aciloxi.

20. Grupos alquilo apropiados son, por ejemplo, radicales alquilo lineales y ramificados eventualmente sustituidos por halógeno, hidroxilo o alcoxi, preferiblemente tales con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , n- e iso- $\text{C}_3\text{H}_7$ , n- iso- y ter- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   
25.  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ .

Grupos arilo apropiados son, por ejemplo: radicales arilo mononucleares y condensados, tales como el radical fenilo o naftaleno, que eventualmente pueden estar sustituidos ulteriormente.

30. Grupos aralquilo apropiados son, por ejemplo: radi-



cales bencilo, feniletilo, feniletileno y sulfobencilo que, en el caso dado, están sustituidos ulteriormente.

5. Radicales alcoxi y ariloxi apropiados son, por ejemplo, tales con 1 a 7 átomos de carbono, por ejemplo tales como radicales arilo mononucleares y condensados, tales como los radicales metoxi, etoxi, fenoxi, benciloxi,  $\beta$ -hidroxi-etoxi, toliloxí y sulfofenoxi.

10. Grupos alquilamino apropiados son, por ejemplo, grupos mono- y dialquilamino con 1 a 7 átomos de carbono, tales como los grupos metilamino, etilamino, propilamino, butilamino, isopropilamino, dimetilamino, eventualmente con sustituyentes ulteriores en la cadena alquilo, particularmente grupos halógeno, ciano, hidroxí, carbetoxi y carbonamido.

15. Grupos arilamino apropiados son, por ejemplo: grupos fenilamino, fenilmetilamino y feniletilamino, eventualmente con sustituyentes ulteriores en el anillo de fenilo, tales como los grupos alquilo, alcoxi, halógeno, hidroxí, amino, carboxi, sulfo, carbonamido, sulfonamido y nitro.

20. Grupos acilamino apropiados son, por ejemplo, radicales formil-, alquil- y arilcarbonilamino, tales como los grupos acetilamino y propionilamino eventualmente sustituidos por ejemplo por halógeno, particularmente cloro, por ejemplo cloracetilamino; además, radicales, benzoilamino, clorobenzoilamino, nitrobenzoilamino, metilbenzoilamino; además, radicales ureido o arilureido; además, radicales alquil- o arilsulfonilamino, tales como grupos metilsulfonilamino, etilsulfonilamino, propilsulfonilamino, fenilsulfonilamino que pueden estar sustituidos ulteriormente, por ejemplo, por hidroxí o halógeno.

30. Sustituyentes heterilamino apropiados son, por

417082

- 4 - 417082



- ejemplo, derivados de compuestos heterocíclicos conteniendo nitrógeno, oxígeno o azufre, cuyos compuestos contienen, como grupo de enlace, un grupo carbonilo o sulfonilo, tales como los grupos nicotinilo e isonicotinilo, tiofenilcarbonilamino o benzotiazolcarbonilamino, que eventualmente contienen sustituyentes ulteriores en la parte heterocíclica o carbocíclica, particularmente grupos alquilo, halógeno, alquilsulfonilo, nitro y grupos aminoalcoxi eventualmente sustituidos.
5. Atomos de halógeno apropiados son F, Cl, Br e I.
10. Grupos mercapto apropiados son, por ejemplo, grupos alquil- y fenilmercapto, que en el caso dado pueden estar también sustituidos ulteriormente.
15. Radicales alquilsulfonilo apropiados son, por ejemplo, grupos alquilsulfonilo con 1 a 3 átomos de carbono, tales como los radicales metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, que en el caso dado están sustituidos ulteriormente, por ejemplo por hidroxilo o halógeno.
20. Radicales arilsulfonilo apropiados son, por ejemplo, fenilsulfonilo eventualmente sustituido por alquilo, amino, sulfo, alquilsulfonilo o halógeno, tales como toilsulfonilo, clorofenilsulfonilo,  $\beta$ -hidroxietilfenilsulfonilo.
25. Grupos sulfonamido apropiados son, por ejemplo, grupos sulfonamido mono- o disustituidos por alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, aralquilo o arilo eventualmente sustituidos ulteriormente, tales como radicales N-metilo, N-dimetilo, N-etilo, N-dietilo, N-propionilo, N-bencilo, N-fenilo, N-fenil-N-metilo, sulfonamido, pudiendo los radicales alquilo y arilo estar sustituidos ulteriormente por ejemplo por alcoxi, hidroxilo, ciano, halógeno, sulfo o alquilsulfonilo.
30. Grupos carbalcoxi apropiados son, por ejemplo, par-



- ticularmente tales con un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, tales como los radicales carbómetoxi, carboetoxi, carbopropoxi, pudiendo el radical alquilo estar sustituido ulteriormente, de preferencia, por halógeno, ciano, hidroxí, alcoxi o carbalcoxi.
5. Grupos arilazo apropiados son, por ejemplo, grupos fenilazo o naftilazo conteniendo metal o exento de metal, que eventualmente están sustituidos ulteriormente por los sustituyentes indicados.
10. Bajo aciloxi se entienden radicales alquil-, aril- o heteril-carbonil-, respectivamente -sulfoniloxi que en el caso dado pueden estar sustituidos ulteriormente por ejemplo por halógeno (particularmente cloro o bromo), carboxi, sulfo, nitro, alquilo (particularmente metilo), tales como por ejemplo acetiloxi, cloracetiloxi, propioniloxi, cloro-propioniloxi, benzoiloxi, clorobenzoiloxi, nitrobenzoiloxi, metilbenzoiloxi, nicotinoiloxi, isonicotinoiloxi, metansulfoniloxi, etansulfoniloxi, bencenosulfoniloxi, clorobencenosulfoniloxi, nitrobencenosulfoniloxi, toluensulfoniloxi, carboxibencenosulfoniloxi, sulfobencenosulfoniloxi,  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftalenosulfoniloxi, difenilsulfoniloxi, piridinsulfoniloxi.
15. Como sustituyentes son particularmente preferidos los grupos sulfo.
20. Radicales apropiados A, respectivamente B, en la fórmula (I) se derivan, por ejemplo, de los componentes de copulación A - H, respectivamente B - H, citados a continuación:
25. Fenoles, tales como  
fenol,  
2-, 3- y 4-metil-fenol,
- 30.

417082

- 6 -



- 2-, 3- y 4-cloro-fenol,  
2,3-dimetil-fenol,  
2-metoxi ó 2-etoxi-fenol,  
3- y 4-metoxi-fenol,  
5. 2-metil-3-, -5- ó -6-clorofenol,  
2,6-dietil-fenol,  
2- ó 4-ciclohexil-fenol,  
3-acetilamino-fenol,  
4-hidroxi-difenol,  
10. 4-ter-butil-fenol,  
ácidos 2-, 3- y 4-hidroxi-bencenosulfónicos,  
ácido 2-hidroxi-benzóico,  
ácido 2-hidroxi-3-metil-benzóico,  
ácido 2-hidroxi-4-metil-benzóico,  
15. 1,3-dihidroxi-benceno,  
ésteres metílico y etílico de ácido 2-hidroxi-benzóico,  
ácido 4-hidroxi-benzóico,  
2-nitro-fenol,  
Aminobencenos, tales como:  
20. anilina,  
2- ó 3-amino-tolueno,  
2,3-, 2,5- ó 2,6-dimetil-anilina,  
N-metil- ó N,N-dimetil-anilina,  
N-etil- ó N,N-dietil-anilina,  
25. N,N-dipropil-anilina,  
N-(2-cloroetil)-N-butil-anilina,  
N-metil-N-(2-hidroxi-etil)-anilina,  
N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-anilina,  
N-metil-N-(2-ciano-etil)-anilina,  
30. N,N-dietil-2- ó -3-metil-anilina,



- N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-3-metil-anilina,  
N,N-di-etil-3-acetamino-anilina,  
N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-3-acetamino-anilina,  
N,N-di-etil-3-etoxi-anilina,  
5. N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-2-metoxi-5-metil-anilina,  
N,N-bis-(2-acetoxi-etil)-3-acetamino-anilina,  
2- y 3-amino-4-metoxi-tolueno,  
2-amino-1,4-dimetoxi-tolueno,  
2,5-dimetoxi-anilina,  
10. 3-cloro-anilina,  
1,3-diamino-benceno,  
2,4-diamino-tolueno,  
1-metoxi-2,4-diamino-benceno,  
4-cloro-1,3-diamino-benceno,  
15. 4-nitro-1,3-diamino-benceno,  
ácido 2,4-diamino-benceno-sulfónico,  
ácido 4,6-diamino-benceno-disulfónico-1,3,  
ácido 3,5-diamino-4-metil-benceno-sulfónico,  
ácido 3,5-diamino-4-cloro-benceno-sulfónico,  
20. N-3-amino-fenil-glicina,  
N-5-amino-o-tolil-glicina,  
3-amino-acetanilida,  
2-amino-4-acetilamino-tolueno,  
1-acetilamino-3-amino-4-metoxi-benceno,  
25. N-(2-hidroxiacetil)-1,3-diamino-benceno,  
ácido 3-amino-fenil-oxamídico,  
3-amino-fenil-urea,  
3-di-etilamino-acetanilida,  
Aminofenoles, tales como:  
30. 3-amino-fenol, 3-anilino-fenol, 5-amino-2-cloro-fenol,

417082 - 8 -



- ácido 2-amino-fenol-sulfónico-6, ácido 3-amino-fenol-sulfónico-4,
- ácido 3-amino-fenol-disulfónico-4,6, 3-acetamino-fenol,
- Hidroxinaftalenos y aminonaftalenos, tales como:
5. 1- y 2-amino-naftaleno,  
1- y 2-hidroxi-naftaleno,  
1,5-, 1,6- y 1,7-dihidroxi-naftaleno,  
8-metanosulfonilamino-2-hidroxi-naftaleno,  
1-hidroxi-naftaleno-sulfonamido-4,
10. 1-amino-5-hidroxi-naftaleno,  
1-amino-7-hidroxi-naftaleno,  
2-amino-7-hidroxi-naftaleno,  
8-acetamino-2-hidroxi-naftaleno,  
8-metilsulfonilamino-2-hidroxi-naftaleno,
15. ácido 2-hidroxi-3-naftóico,  
amida y anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico,  
y las anilidas sustituidas en el núcleo de anilina por metilo, cloro, metoxi y sulfo; ácido 1-hidroxi-2-naftóico, amida y anilida de ácido 1-hidroxi-2-naftóico y las anilidas sustituidas en el núcleo de anilina por metilo, cloro, metoxi y sulfo,
20. Acidos hidroxi-naftaleno-mono-, -di- y trisulfónicos, tales como ácido 1-hidroxi-naftaleno-3-, -4- ó -5-mono-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftaleno-3,6-, 3,7-, -4,8- ó -5,7-di-sulfónico,
25. ácido 1-hidroxi-naftaleno-3,6,8-tri-sulfónico,  
ácido 2-hidroxi-naftaleno-4-, -5-, -6- ó -7-mono-sulfónico,  
ácido 2-hidroxi-naftaleno-3,6-, 3,7-, 4,8- ó -5,7-di-sulfónico,  
ácidos 1-amino-naftaleno-2- a -8-mono-sulfónicos,  
ácido 1-amino-naftaleno-5,7-, -4,8-, -3,8-, -4,6-, 3,7- ó
30. -3,6-disulfónico,



- ácidos 2-amino-naftaleno-1- y -5- a -8-mono-sulfónicos,  
 ácido 2-amino-naftaleno-5,7-, -4,7-, -3,7- ó -3,6-di-sulfónico,  
 ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-4- ó -5- ó -6-mono-sulfónico,  
 ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-2,4- ó -4,6-di-sulfónico, y  
 5. particularmente  
 ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-di-sulfónico (ácido H)  
 y sus derivados N-acílicos, por ejemplo los derivados N-ace-  
 tílico, N-cloroacetílico, N-propionílico, N-benzoílico, N-m/p-  
 aminobenzoílico, N-m/p-clorobenzoílico, N-m/p-nitrobenzoílico,  
 10. N-benceno- y toluensulfonílico, ácido 2-amino-5-hidroxi-nafta-  
 leno-7-sulfónico (ácido I) y sus derivados N-acílicos, parti-  
 cularmente también sus ácidos I-aminocarbonílico y N-fenil-  
 amino-carbonílico, por ejemplo ureido- o fenilureido-ácido I,  
 ácido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-1,7-disulfónico y sus deri-  
 15. vados N-acetílicos y N-benzoílicos,  
 ácido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-4,8-disulfónicos y sus deri-  
 vados N-acetílicos y N-benzoílicos,  
 ácido 2-amino-6-hidroxi-naftaleno-8-sulfónico y sus derivados  
 N-acetílicos y N-benzoílicos,  
 20. ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico (ácido gamma)  
 y sus derivados N-acílicos como arriba indicados, así como  
 sus derivados N,N-dimetílicos y N-fenílicos, tales como por  
 ejemplo ácido gamma-N-(2,6-dimetilfenílico), ácido 2-amino-  
 ó 2-acetilamino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, ácido  
 25. 1,7-dihidroxi-naftaleno-2,4- ó 3,6-disulfónico, ácido 1-hi-  
 droxi-8-metoxi- ó -etoxi- ó -hidroxietoxi-naftaleno-3,6-di-  
 sulfónico, ácido 1-hidroxi-8-cloro-naftaleno-3,6-disulfónico;  
 además; ácido 2-fenilazo-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6- ó  
 -4,6-disulfónico, ácido 2-(2-, 3- ó 4-cloro, carboxi, sulfo,  
 30. acetilamino o nitrofenilazo)- o (2,5- ó 3,4-dicloro-fenilazo)-

417082

- 10 -



- 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6- ó 4,6-disulfónico, ácido 6-  
ó 7-(2,4-diamino- ó -dihidroxi-fenilazo)-1-hidroxi-naftaleno-  
3-sulfónico,  
5. ácido 6- ó 7-N-aril-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico (arilo =  
fenilo,  
4-metil-fenilo, 4-metoxi-fenilo, 3-carboxi-fenilo ó 3-sulfo-  
fenilo),  
2-sulfo- ó 2,8-disulfo-4-hidroxi- , -naftofenacina;  
Arilidas acetoacéticas, tales como  
10. anilida de ácido acetoacético,  
orto-, meta- ó para-anisida de ácido acetoacético,  
orto-, meta- o para-toluidida de ácido acetoacético,  
2- ó 4-cloro-anilida de ácido acetoacético,  
2-cloro-2-metil-anilida de ácido acetoacético,  
15. 2,4- ó 2,5- ó 2,6-dimetil-anilida de ácido acetoacético,  
4-sulfo-anilida de ácido acetoacético,  
2-metoxi-4-sulfo-5-metil-anilida de ácido acetoacético,  
2,4- ó 2,5- ó 3,5-disulfo-anilida de ácido acetoacético,  
2,5-disulfo-4-acetilamino-anilida de ácido acetoacético,  
20. 2- ó 3-sulfo-4-etoxi-anilida de ácido acetoacético,  
3-sulfo-4-metil-anilida de ácido acetoacético,  
3,5-disulfo-4-amino-anilida de ácido acetoacético,  
2,5-dimetoxi-anilida de ácido acetoacético,  
4-cloro-2,5-dimetoxi-anilida de ácido acetoacético;  
25. Pirazolonas e Iminopirazolonas, tales como  
3-metil-pirazolona-5,  
1-fenil-3-metil-pirazolona-5,  
1-(2-cloro-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
1-(2,5-dicloro-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
30. 1-(3-carboxifenil)-3-metil-5-pirazolona y su éster etílico,



- imida de 1-fenil-3-metil-pirazolona-5,  
 imida de 1-(2-cloro-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 imida de 1-o-tolil-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(2-, 3- ó 4-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 5. 1-(6-cloro-3-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(2,5-dicloro-4-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(4-sulfo-2-metil-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(6-cloro-4-sulfo-2-metil-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 imida de 1-(4-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 10. imida de 1- $\beta$ -sulfo-naftil-(2)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(6-sulfo-naftil-2)-3-metil-pirazolona-5,  
 ácido de 1-(4-sulfo-fenil)-5-pirazolona-3-carboxílico,  
 éster etílico de ácido 1-(6-cloro-4-sulfo-2-metil-fenil)-5-pirazolon-3-carboxílico  
 15. 1-(4-amino-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(3-amino-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(3-amino-5-sulfo-2-metil-fenil)-3-metil-pirazolona-5,  
 ácido 1-(3- ó 4-amino-fenil)-5-pirazolona-3-carboxílico,  
 ácido 1- $\beta$ -(3-nitro-benzoil-amino)-fenil-5-pirazolona-3-carboxílico,  
 20. carboxílico,  
 1-carboximetil-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(2-ciano-etil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-(2-cloroetil)-3-metil-pirazolona-5,  
 1-metil-, 1-etil- ó 1-propil-3-metil-pirazolona-5;  
 25. Piridonas y quinolonas, tales como  
 2-hidroxi-piridona-6,  
 2-hidroxi-4-metil-5-ciano-piridona-6,  
 1-metil-2-hidroxi-4-metil-5-ciano-piridona-6,  
 1-fenil-2-hidroxi-4-metil-5-ciano-piridona-6,  
 30. 1-etil-2-hidroxi-4-metil-5-ciano-piridona-6,

417002

- 12 -

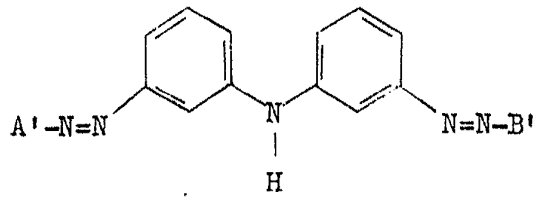


- 1-p-tolil-2-hidroxi-4-metil-5-ciano-piridona-6,  
1-bencil-2-hidroxi-4-metil-5-ciano-piridona-6,  
2-hidroxi-4-metil-5-carbetoxi- ó -5-carbonamido-piridona-6,  
2,4-dihidroxi-quinolina, 8-hidroxi-quinolina,  
5. 2-hidroxi-4-carboxi-piridona-6;  
Pirimidinas, tales como  
2,4,6-trihidroxi-pirimidina,  
2-metil-4,6-dihidroxi-pirimidina,  
2-fenil-4-amino-6-hidroxi-pirimidina,  
10. 2-fenil-4,6-dihidroxi-pirimidina;  
Indoles, tales como  
2-metil-indol,  
2-fenil-indol,  
1-metil-2-fenil-indol,  
15. 1,2-dimetil-indol,  
2-β-naftil-indol,  
2-p-bifenil-indol,  
2,5-dimetil-indol,  
1-etil-2-fenil-indol,  
20. ácido 2-metil-indol-5-sulfónico,  
ácido 2-etil-indol-5-sulfónico,  
ácido 2-fenil-indol-5-sulfónico,  
ácido 1-metil-2-fenil-indol-5-sulfónico,  
ácido 1,2-dimetil-indol-5-sulfónico,  
25. ácido 1-etil-2-metil-indol-5-sulfónico,  
ácido 1,2,5-trimetil-indol-5-sulfónico,  
ácido 2,5-dimetil-indol-5-sulfónico,  
2-metil-5-nitro-indol.

- Colorantes preferidos de la fórmula (I) son tales  
30. de la fórmula:



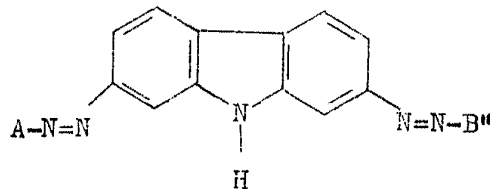
417082



(II)

5. en la cual A' y B' representan radicales distintos uno de otro eventualmente O-acilados de un componente de copulación de la serie de hidroxibenceno, de aminobenceno, de hidroxinaftalina, de aminonaftalina o de aminohidroxinaftalina con un grupo hidroxilo o amino en la posición orto o para con relación al grupo azo, preferiblemente tales con por lo menos un grupo ácido sulfónico.

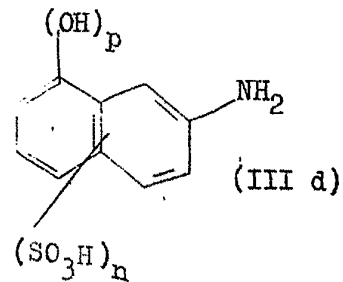
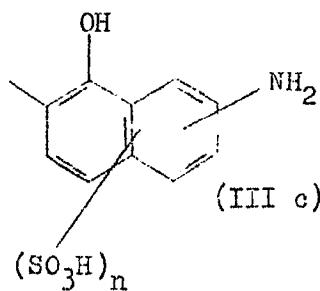
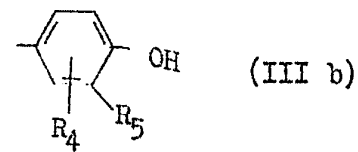
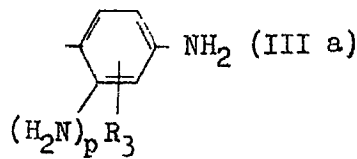
10. Colorantes preferidos posteriores son tales de la fórmula:



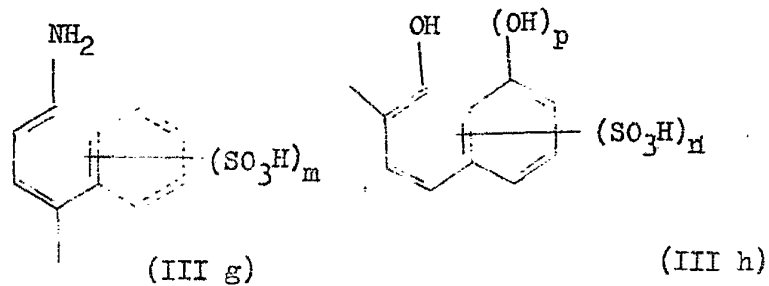
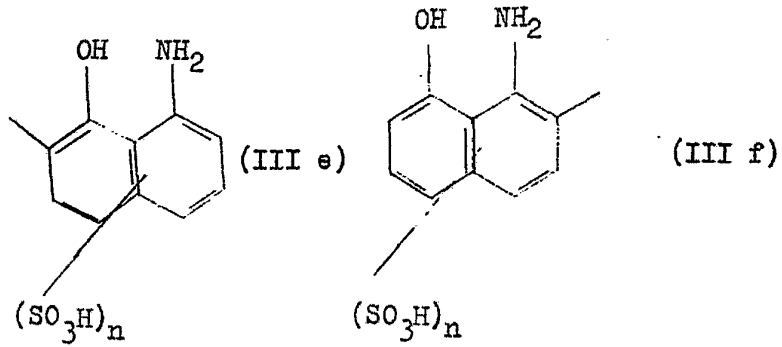
(III)

en la cual A tiene el significado arriba indicado y B'' representa un radical distinto de A de una de las siguientes fórmulas:

15.

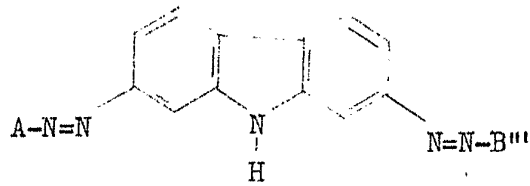


417082



5. en cuyas fórmulas representan:  $R_3$  un miembro del grupo consistente en hidrógeno, sulfo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo, nitro, acilamino, cloro, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono e hidroxil;  $R_4$  un miembro del grupo consistente en hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno;  $R_5$  un miembro del grupo consistente en hidrógeno, carboxil, sulfo y alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo; n uno de los números 1 y 2; m uno de los números 0, 1 y 2; p uno de los números 0 y 1.

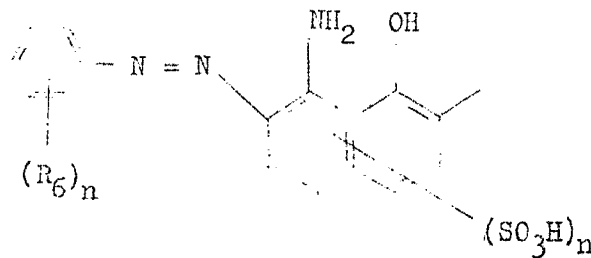
Además, son preferidos colorantes trisazóicos de la fórmula:



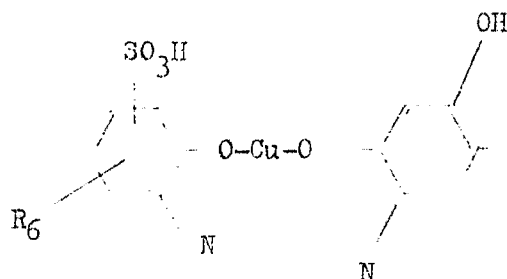
(IV)

en la cual A tiene el significado arriba definido y B''' re-  
 presenta un radical distinto de A de una de las siguientes  
 fórmulas:

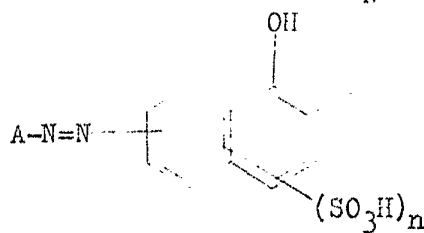
5.



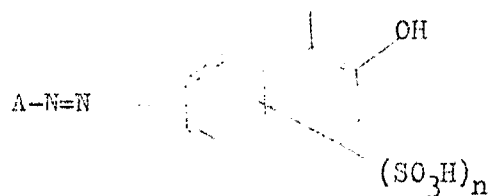
(IV a)



(IV b)

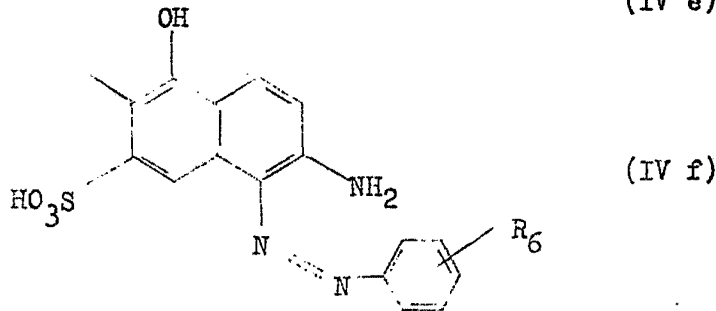
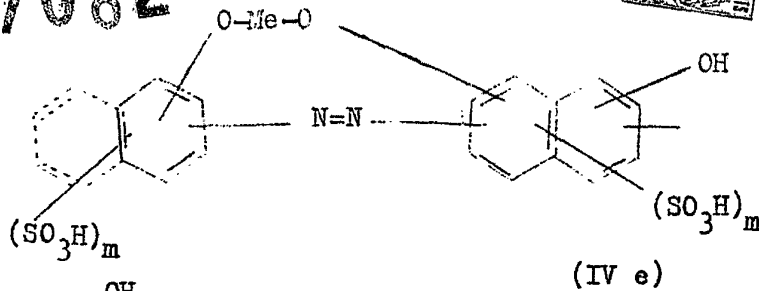


(IV c)



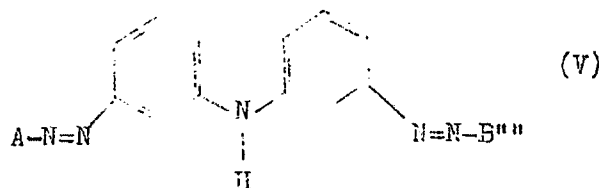
(IV d)

417082

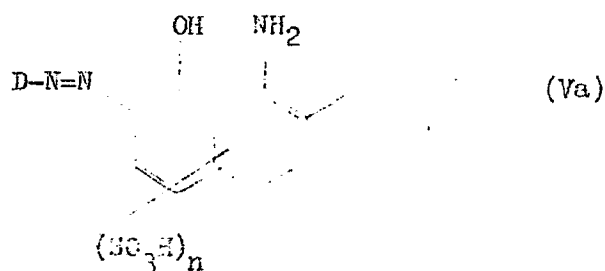


5. en las cuales n y m tienen los significados arriba especificados,  $R_6$  representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo, nitro, sulfo, halógeno, particularmente cloro, amino y acilamino y Me un metal pesado, tal como cobre, hierro, níquel, cobalto y cromo.

10. Además, son preferidos colorantes trisazóicos de la fórmula:

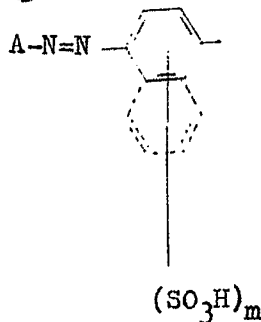


en la cual A tiene el significado arriba definido y B''' representa un radical distinto de A de una de las fórmulas:



417082

- 17 -



(V b)

en las cuales A, n y m tienen los significados arriba especificados y D representa el radical de un componente diazónico, preferiblemente de un componente diazónico aromático-carbocíclico.

5.

Además, constituyen el objeto de la solicitud de patente procedimientos para la producción de los nuevos colorantes poliazónicos de las fórmulas I a V y su aplicación para teñir y estampar materiales fibrosos naturales y sintéticos conteniendo grupos hidroxilo o amido, tales como celulosa, lana, superpoliamida, así como papel y cuero.

10.

Los nuevos colorantes asimétricos son obtenidos en forma en sí conocida por copulación de 1 mol de 2,7-diaminocarbazol tetrazotado con aproximadamente 1 mol de un componente de copulación A - H y aproximadamente 1 mol de un componente de copulación B - H que puede ser idéntico con A - H solamente si la copulación es realizada de tal modo que se forma un producto de reacción asimétrico, en un medio orgánico, acuoso-orgánico y preferiblemente acuoso dentro del margen pH ácido, neutro o alcalino a temperaturas entre 0° y 50°C, pudiendo facilitarse la reacción de copulación bajo ciertas circunstancias con conocidos agentes aceleradores de la copulación, y eventualmente por una subsiguiente alquilación, respectivamente una acilación, del grupo hidroxilo en la posición de núcleo. Como agentes aceleradores de la copulación,

15.

20.

25.



sirven por ejemplo:

- Amidas de ácidos carboxílicos, particularmente urea, formamida, dimetilformamida; además, piridina, pirrolidona, quinolina o bases de piridina o éteres glicólicos, poliglicólicos o alquílicos. En esto, los componentes de copulación A - H y B - H deben ser distintos. Componentes iguales de copulación pueden ser empleados, si la copulación en las dos etapas es realizada de tal modo que por ejemplo en el caso de componentes de doble copulación, la copulación procede en las dos etapas en distintos puntos.

- Los nuevos colorantes asimétricos de las fórmulas (I) a (IV) son obtenidos en forma usual por copulación semilateral del 2,7-diamino-carbazol tetrazotado con los componentes de copulación A - H, siendo llevada a cabo la copulación eventualmente en ausencia de agentes aceleradores de la copulación, tales como urea o dimetilformamida. La segunda copulación con los componentes de copulación B - H, B' - H, B'' - H y B''' - H es realizada generalmente sin aislamiento intermedio eventualmente en presencia de agentes aceleradores de la copulación, tales como urea, dimetilformamida, o bases de piridina. En algunos casos puede procederse para la producción de los colorantes también de tal manera que se invierte el orden de sucesión de las copulaciones. Los colorantes alquilados o acilados de la fórmula (I) son obtenidos en forma en sí conocida, de tal manera que colorantes de la fórmula (III), en los cuales B' corresponde a la fórmula (IIIb) son esterificados con agentes de acilación en el grupo OH o son esterificados con agentes de alquilación. Como agentes de acilación entran en consideración preferiblemente halogenuros acílicos, tales como cloruro de benzoilo, cloruro de acerilo,

417082



- cloruro de cloroacetilo, cloruro de propionilo, sulfocloruro de benceno, sulfocloruro de tolueno, sulfocloruro de clorobenceno, sulfocloruros de  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftilo, cloruro de difenilsulfonilo y sulfocloruro de metano. Como agentes de alquilación sean mencionados: halogenuros alquílicos, tales como cloruro o bromuro o yoduro de metilo o de etilo, ácido cloro- o bromo-acético o ácido cloro- o bromo-propiónico, sulfatos dialquílicos, tales como sulfato de dimetilo o de dietilo, éster metílico o etílico de ácido benceno- o toluensulfónico.
- 5.
10. Colorantes de la fórmula (I) conteniendo grupos amino pueden ser transformados eventualmente con agentes de acilación como arriba indicados en los compuestos N-acílicos o pueden ser alquilados parcial o totalmente con agentes de alquilación como arriba mencionados.
15. Colorantes de la fórmula (V), en los cuales el radical B''' corresponde a la fórmula (Va), son obtenidos de tal manera que colorantes de la fórmula (III), en los cuales B'' corresponde a la fórmula (III f), son sometidos a la copulación con aminas diazotadas D-NH<sub>2</sub> y reunidos subsiguientemente con un componente de copulación A - H, preferiblemente (III a).
20. Los mismos colorantes son obtenidos, sometiéndose 2,7-diaminocarbazol tetrazotado a una copulación semi-lateral con componentes de copulación de la fórmula (III f), subsiguientemente a la copulación con AH, preferiblemente (III a) y reuniéndose el segundo punto de copulación libre en (III f) con una amina diazotada D-NH<sub>2</sub>.
25. Colorantes de la fórmula (V), en los cuales el radical B''' corresponde a la fórmula (V b), son obtenidos, sometiéndose 2,7-diaminocarbazol tetrazotado a la copulación con componentes de copulación amino de la fórmula (III g) en la posición para, volviendo a diazotarse el
- 30.



grupo amino y reuniéndose el compuesto tetrazo con compuestos de copulación A - H.

- Los nuevos colorantes dis- y poliazóicos, respectivamente, se prestan en forma sobresaliente para teñir y estampar materiales fibrosos naturales o sintéticos conteniendo hidroxilo y nitrógeno, por ejemplo fibras de celulosa en todos los estados de elaboración, particularmente de algodón y celulosa regenerada. Los colorantes son bien apropiados también para masas y materiales de papel, así como para lana, semilana, seda, superpoliamida y cuero. Las teñiduras muestran buenas propiedades de resistencia (resistencias a la mojadura y a la luz). Mediante agentes de tratamiento posterior para teñiduras de algodón, tales como por ejemplo sustancias auxiliares cation-activas, las resistencias a la mojadura de las teñiduras son ventajosamente mejoradas. En el alto ennoblecimiento (apresto inarrugable), las teñiduras con los nuevos colorantes dis- y poliazóicos, respectivamente, se comportan de un modo ventajoso particularmente con respecto a la constancia del matiz y a la resistencia a la luz.
5. materiales fibrosos naturales o sintéticos conteniendo hidroxilo y nitrógeno, por ejemplo fibras de celulosa en todos los estados de elaboración, particularmente de algodón y celulosa regenerada. Los colorantes son bien apropiados también para masas y materiales de papel, así como para lana, semilana, seda, superpoliamida y cuero. Las teñiduras muestran buenas propiedades de resistencia (resistencias a la mojadura y a la luz). Mediante agentes de tratamiento posterior para teñiduras de algodón, tales como por ejemplo sustancias auxiliares cation-activas, las resistencias a la mojadura de las teñiduras son ventajosamente mejoradas. En el alto ennoblecimiento (apresto inarrugable), las teñiduras con los nuevos colorantes dis- y poliazóicos, respectivamente, se comportan de un modo ventajoso particularmente con respecto a la constancia del matiz y a la resistencia a la luz.
10. En la producción de los nuevos colorantes, por ejemplo para el mejoramiento de la solubilidad, puede ser ventajoso emplear mezclas de componentes de copulación. Constituyen el objeto de la invención también mezclas de los colorantes preparables según el procedimiento.
15. Las fórmulas indicadas se refieren a los ácidos libres. Sin embargo, los colorantes encuentran aplicación preferiblemente en forma de sus sales, de preferencia, sales alcalinas, particularmente sales de sodio, potasio o amonio, que también constituyen un objeto de la invención.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 1

- 19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol se disuelven en 375 partes de agua y 110 partes en volúmen de ácido clorhídrico (D 1,14) a 60°C y subsiguientemente se someten a la tetrazotación en forma usual a 0-5°C con 46 partes de una solución acuosa al 30 % de nitrito de sodio. Se agita todavía durante unos 15 minutos, eventualmente se clarifica removiendo pequeñas impurezas y eventualmente se elimina ácido nitroso en exceso con ácido amidosulfónico. La solución de sal de tetrazonio es neutralizada a 0-5°C hasta un valor pH de 4 y es reunido con la solución de 31,9 partes (0,1 mol) de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico (ácido H) en 1240 partes de agua y 22 partes de hidróxido de sodio. Terminada la copulación semilateral, se agrega una solución de 22,4 partes (0,1 mol) de ácido 1-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico en 165 partes de agua y 11 partes de hidróxido de sodio y se efectúa la copulación con una solución de sosa a un pH de 8 - 8,5. Terminada la copulación, se separa el colorante en forma usual con cloruro de sodio, se lo aísla y se lo seca. El colorante tiñe algodón en color azul.

- Si, en lugar de ácido 1-hidroxinaftaleno-4-sulfónico, como segundo componente de copulación alcalino, se emplean los siguientes, agregándose eventualmente piridina para acelerar la copulación, se obtienen colorantes de matices azules tirando a rojo hasta tirando a verde:

- ácido H-N-acetilico, ácido H-N-benzoílico, ácido H-N-4-nitrobenzoílico, ácido H-N-3- ó N-4-aminobenzoílico, ácido K, ácido K-N-acetilico, ácido K-N-bencenosulfonílico, ácido gamma-N-acetilico, ácido gamma-N-benzoílico, ácido gamma-N-cloracetilico, ácido gamma-N-4-nitro-benzoílico,

417082

- 22 -



- ácido gamma-N-benceno- ó N-toluensulfonílico, ácido 1-naftol-5-sulfónico, ácido 1-naftol-5,7-disulfónico, ácido 2-naftol-4- o -5- o -6-sulfónico, ácido 2-naftol-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico (ácido I), ácido
5. I-N-acetilico, ácido I-N-benzoílico, N-carbonilamino-ácido I, N-carbonil-fenilamino-ácido I, ácido 2-hidroxi-naftóico-3, anilida de ácido 2-hidroxi-naftóico, 4-sulfanilida de ácido 2-hidroxi-naftóico, ácido 2-(2,4-diaminofenilazo)-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico, 2-(fenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-
10. 3,6-disulfónico, ácido 2-(4-cloro- ó -nitro- ó sulfofenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6- ó -4,6-disulfónico, ácido 2-(2,5-diclorofenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6- ó -4,6-disulfónico, ácido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-1,7-disulfónico, ácido I- ó ácido gamma-N-fenílico, ácido I- ó
15. ácido gamma-N-3-carbofenílico, ácido gamma-N-3-sulfofenílico, ácido 2-hidroxi-8-amino-naftaleno-5- ó -6-sulfónico, ácido 2-hidroxi-6-amino-naftaleno-4-sulfónico, 2,8-disulfo-4-hidroxi-naftofenacina.

EJEMPLO 2

20. Si, en lugar de ácido 1-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico, como segundo componente de copulación, se emplea ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico (ácido gamma), se obtiene un colorante que tiñe algodón en matices azules.

EJEMPLO 3

25. Si en el ejemplo 1, en lugar de ácido 1-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico, como segundo componente de copulación se emplea orto- o para-cresol, fenol, ácido 2- o 4-fenol-sulfónico o ácido salicílico, se obtienen colorantes negros azulados hasta negros grisáceos.

30. Si, en lugar de ácido 1-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico,



5. se emplea, 1,3-diamino-benceno, 1-amino-3-hidroxi-benceno, 3-acetilaminodietil-anilina, ácido 1,3-diamino-benceno-4-sulfónico, 1,3-diamino-4-nitro- o -clorobenceno, 3-metil-anilina, 2,4-diamino-tolueno, 3-β-hidroxi-etil-amino-anilina o 3-amino-fenil-urea, se obtienen colorantes de matices violeta rojizo hasta violeta azulado.

EJEMPLO 4

10. Si, en lugar de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico del ejemplo 1, como primer componente de copulación, se emplea la cantidad equivalente de ácido gamma, se obtienen con los componentes de copulación de naftol del ejemplo 1, colorantes de matiz azul.

15. Con los componentes de copulación bencénicos del ejemplo 3 como segundo componente de copulación, se obtienen colorantes de matices negro grisáceo hasta violeta.

EJEMPLO 5

20. 19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol son tetrazotadas como se ha descrito y reunidas con la solución ácida de 23,9 partes (0,1 mol) de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico (ácido gamma) en 250 partes de agua y 280 partes de urea. Se agita la terminación de la copulación ácida semilateral, entonces se agrega la solución de 23,9 partes (0,1 mol) de ácido gamma en 300 partes de agua y 140 partes de una solución al 20 % de sosa, así como 150 partes
25. de piridina. Se agita hasta la terminación de la copulación alcalina, se aísla el colorante en la forma usual y se lo seca. El colorante tiñe algodón en matices azules.

30. Si se emplean los componentes de copulación indicados en el ejemplo 1 como segundo componente de copulación alcalina, se obtienen colorantes azules.

417082

- 24 -



Si se emplean los componentes de copulación fenólicos indicados en el ejemplo 3, como segundo componente de copulación alcalina, se obtienen colorantes de matices rojo tirando a azul hasta pardo.

5.

EJEMPLO 6

- 19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol son tetrazotadas como se ha descrito y reunidas a la temperatura ambiente con la solución de 31,9 partes (0,1 mol) de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico (ácido H) en 250 partes de agua y 320 partes de urea. Primeramente se agita a un pH de 1 a 2 hasta la terminación de la copulación ácida semilateral, entonces se neutraliza a 0-5°C con una solución de sosa, se agrega la solución de sal de diazonio de 9,3 partes (0,1 mol) de anilina y se efectúa la copulación al pH de 9.
10. Subsiguientemente se agrega la solución de 10,8 partes (0,1 mol) de 1,3-diamino-benceno en 13 partes de agua y se efectúa la copulación alcalina. Terminada la copulación, en forma usual, se separa el colorante con cloruro de sodio, se lo aísla y se lo seca. El colorante tiñe algodón, poliamida, papel y cuero en matices negros tirando a verde.
15. Si en lugar de anilina como componente diazótico
20. D-NH<sub>2</sub>, se emplea la cantidad equivalente de 2-, 3- ó 4-nitro-anilina, 2-, 3- ó 4-cloro ó 2,4-, 2,5- ó 3,4-dicloroanilina, 4-metil-anilina, ácido 2- ó 4-amino-benzóico, 4-amino-anisol,
25. benzoil- ó acetyl-p-fenilendiamina, ácido anilino-2,4- ó -2,5- ó 3,5-disulfónico, ácido anilino-2-, -3- ó -4-sulfónico, 4-cloro- o 4-metil-2- ó -3-sulfo-anilina, ácido 4-nitroanilino-2-sulfónico, ácido 2- ó 3-metoxi-anilino-sulfónico, ácido 1-amino-naftaleno-4-sulfónico, ácido 2-amino-naftaleno-5- ó
30. -6-sulfónico, ácido 1-amino-naftaleno-4,6- ó -4,7-disulfónico,

417082



ácido 2-amino-naftaleno-4,8- ó 6,8-dísulfónico, ácido 2-amino-naftaleno-3,6,8- ó 4,6,8-trisulfónico, ácido 4-amino-azobenceno-4'-sulfónico ó -3,4'-disulfónico ó 4-amino-etoxi-benceno, se obtienen colorantes de matiz verde negruzco hasta negro.

5. Si, en lugar de 1,3-diamino-benceno como componente de copulación A - H, se emplea la cantidad equivalente de 1-amino-3-hidroxi-benceno, dietilanilina, 3-aminodietilanilina, 3-acetilamino-dietilanilina, ácido 1,3-diamino-benceno-4-sulfónico, 1,3-diamino-4-nitro- ó 4-cloro-benceno, 2,4-diaminotolueno, 3-amino-fenilglicina, 3-hidroxi-2'- ó -4'-metil-difenilamina, 5-amino-2-toluilenglicina, 3-amino-fenilurea, 3-β-hidroxi-etilamino-anilina, 1,8-diamino-naftalina, 1-amino-naftalina, acetoni-1,8-diamino-naftalina, ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, ácido H-N-acético, ácido gamma, ácido gamma-N-acético, ácido H-N-benzoílico y los componentes diazóticos D-NH<sub>2</sub> arriba mencionados, se obtienen colorantes negros tirando a rojo, a azul o a verde.
- 10.
- 15.

- Si, por otra parte, en lugar de 1,3-diamino-benceno, se emplea la cantidad equivalente de fenol, orto- o meta-cresol, 2-cloro-fenol, resordina, ácido salicílico, ácido metilsalicílico o ácido sulfosalicílico, se obtienen colorantes que tiñen algodón en matices verdes.
- 20.

#### Prescripción para teñir algodón

- En un vaso para teñir que se encuentra en un baño de agua calentado, se ponen 260 partes de agua de 50 a 60°C y se agregan 10 partes de una solución al 10 % de sulfato de sodio y 1 parte de una solución de carbonato de sodio al 10 %. Se amasan bien 0,25 partes del colorante obtenido en el ejemplo 6, primer párrafo, con 2 partes de agua fría y se agregan 30 partes de agua caliente (50 a 60°C), disolviéndose el colo-
- 25.
- 30.

417082

- 26 -



- rente. La solución de colorante es agregada al baño separadamente preparado y en este baño de teñir se mantienen en constante movimiento 10 partes de tejido de algodón. Dentro de 30 minutos se aumenta la temperatura del baño de teñir a
5. 85-90°C y se sigue tñiendo durante 60 minutos a esta temperatura. Se saca del baño el material teñido, se remueve el baño adherido por escurrimiento, se enjuaga el material durante 5 a 10 minutos con agua fría y se lo seca a 60-70°C. Se obtiene una teñidura de color verde negruzco.
10. Prescripción para teñir papel
- 200 partes de una pasta de papel que consta de celulosa de sulfito y de agua (correspondientes a aproximadamente 5 partes de masa seca) son mezclados con 500 partes de agua, reunidas con la solución de colorante de 1 parte del colorante según el ejemplo precedente y de 100 partes de agua, y agitadas.
15. Al cabo de unos 10 minutos se efectúan en la forma usual el encolado y la fijación. Subsiguientemente se recoge por succión sobre la formadora de hoja, entonces se prensa y se seca y se obtiene una hoja de papel teñida en un matiz verde negruzco.
- 20.

EJEMPLO 7

- 19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol son tetrazotadas en la forma descrita y a la temperatura ambiente son reunidas con la solución ácida de 31,9 partes (0,1 mol) de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico (ácido II) en 250 partes de agua y 320 partes de urea como en el ejemplo 6, y son sometidas a la copulación. Terminada la copulación semilateral ácida, se agrega la solución de 22,4 partes (0,1 mol) de ácido 1-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico en 200 partes
25. de agua y se efectúa la copulación sosa-alcalina al pH de 9,5
- 30.



a 10. El colorante aislado como usualmente tinte algodón en un matiz azul.

Si, en lugar de ácido 1-hidroxinaftaleno-4-sulfónico, como segundo componente de copulación alcalina, se emplea

5. ácido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico (ácido I), ácido I-N-acético, ácido gamma, ácido H-N-acético ó N-benzóilico, ácido H-N-3- ó -4-amino-benzóilico, ácido gamma-N-fenílico, ácido I-N-fenílico ó 2-sulfo-4-hidroxi- $\alpha$ ,  $\beta$ -naf-to-fenacina, se obtienen colorantes azules.

10. EJEMPLO 8

19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol son tetrazotadas en la forma descrita, reunidas con una solución neutra de 30,4 partes (0,1 mol) de ácido 2-hidroxinaftaleno-6,8-disulfónico en 300 partes de agua y sometidas a la copula-

15. ción al pH de 7 a 8. Terminada la copulación semilateral, se agrega la solución de 9,4 partes (0,1 mol) de fenol en 100 partes de agua y de 17 partes de carbonato de sodio y se efectúa la copulación durante la noche. Luego se mezcla la solución de colorante a 40°C con 21,9 partes (0,12 moles) de cloruro de p-toluensulfonilo y se mantiene el valor pH con lejía sódica a 10. Terminada la esterificación, se aísla el colorante y se lo seca como usualmente. El colorante tinte algodón, poliamida y lana en matices rojos.

25. Se para la esterificación, en lugar de cloruro de p-toluensulfonilo, se emplea cloruro de bencenosulfenilo o una mezcla de los dos compuestos, se obtienen también colorantes rojos.

30. Si, en lugar de fenol, como componente de copulación, se aplica orto- o meta-cresol y se esterifica como arriba se ha descrito, se obtienen también colorantes rojos.

417082

- 28 -



EJEMPLO 9

- 19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol son tetrazotadas en la forma descrita y reunidas a 0-5°C con la solución de 13,8 partes (0,1 mol) de ácido salicílico, de 150 partes de agua y de 16 partes de carbonato de sodio. Para acelerar la copulación se agregan eventualmente 50 partes de urea. Con una solución de sosa se ajusta un valor pH de 9,5 y, terminada la copulación semilateral, se agrega la solución preparada de 42,9 partes (0,1 mol) de ácido 2-(fenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, de 150 partes de agua y 20 partes de carbonato de sodio. Para acelerar la copulación, se agregan eventualmente, 100 partes de piridina. El colorante aislado en la forma usual, una vez terminada la copulación, tiñe algodón en matices verdes.
- 5.
- 10.
15. Si, en lugar de ácido 2-(fenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, como segundo componente de copulación, se emplea la cantidad equivalente de ácido 2-(2'-cloro- ó 4'-nitro- ó 2',5'-dicloro- ó 4'-sulfo- ó 4'-nitro-2'-sulfo-fenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico
20. o de ácido 2-(2',5'-dicloro-4'-sulfo- ó 2',4'-disulfo-fenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico, se obtienen colorantes que tiñen algodón en matices verdes. Si, en lugar de ácido salicílico, como primer componente de copulación, se emplea la cantidad equivalente de fenol u orto- o meta-cresol
25. como componente de copulación, se obtienen también colorantes que tiñen algodón en matices verdes.
30. Si, por otra parte, en lugar de ácido 2-(fenilazo)-1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico en este ejemplo, como segundo componente de copulación, se emplea ácido gamma, ácido 2-amino-8-hidroxi-3,6-disulfónico, ácido gamma-N-fenili-



co ó -N-4-sulfofenilico ó -N-4-carboxifenilico, ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-5-sulfónico o -5,7-disulfónico o el complejo de cobre de ácido 2,2',4-trihidroxi-azobenceno-5'-sulfónico, se obtienen colorantes pardos rojizos hasta pardos.

5.

EJEMPLO 10

19,7 partes (0,1 mol) de 2,7-diamino-carbazol son tetrazotadas en la forma descrita y sometidas, como en el ejemplo 9 a la copulación con 13,8 partes (0,1 mol) de ácido salicílico. Terminada la copulación semilateral, en la solución se ajusta el valor pH de 1 a 2 y subsiguientemente se la reune con la solución ácida de 23,9 partes (0,1 mol) de ácido gamma, de 300 partes de agua y 320 partes de urea. Terminada la copulación, el colorante es aislado y secado como usualmente. El colorante tiñe algodón, lana y poliamida en matices rojos tirando a azul.

10.

15.

EJEMPLO 11

Si se somete la solución descrita de la sal de tetrazonio del 2,7-diamino-carbazol a la copulación semilateral sobre 1-(3-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5 y subsiguientemente sobre imida de 1-(3-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5, se obtiene un colorante que tiñe algodón, lana y poliamida en matices anaranjados.

20.

25.

Si, en lugar de imida de 1-(3-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-5, como segundo componente de copulación, se emplea ácido 1-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico, ácido gamma o ácido H (copulación ácida o alcalina), ácido gamma-N-acetilico o el complejo de cobre de ácido 2,2',4-trihidroxi-azobenzol-5'-sulfónico, se obtienen colorantes de matiz pardo rojizo hasta rojizo.

417082

- 30 -



EJEMPLO 12

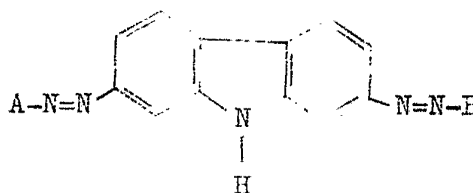
Si se somete la solución descrita de la sal de tetrazonio de 2,7-diamino-carbazol a la copulación semilateral sobre ácido 7-(2,4-diamino-5-sulfo-fenilazo)-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico y subsiguientemente sobre fenol, orto- o meta-cresol, resorcina, 1,3-diamino-benceno o ácido 1,3-diamino-benceno-4-sulfónico, se obtienen colorantes de matices negros.

N O T A

10. 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
15. Alemania con el nº P 22 35 815.2 de 21 de julio de 1.972, acogándose 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
20. de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

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

25.



417082



- en la cual A y B representan radicales aromático-carbocíclicos, aromático-carbocíclicos, aromático-heterocíclicos o alifáticos distintos uno de otro, caracterizado porque 1 mol de 2,7-diaminocarbazoltetrazotado se somete a la copulación, en cualquier orden de sucesión, con aproximadamente 1 mol de un componente de copulación A - H y aproximadamente 1 mol de un componente de copulación B - H que puede ser idéntico con A - H, solamente si la copulación es efectuada de tal modo que se forma un producto de reacción asimétrico, y en el caso dado subsiguientemente grupos hidroxilo en la posición nuclear se transforman en grupos O-alquilo u O-acilo.
- 5.
- 10.

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

15. Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUL 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ AGERO Y CRUJEI  
p. p. Firmados L. Costa Ferañades