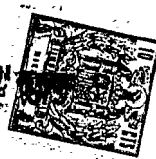


PATENTE DE INVENCIÓN



Case 150-3404/2.

3700/JK/Ce.

Int. Cl. CO9B

417381

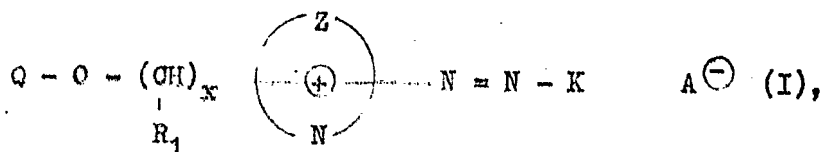
Memoria Descriptiva

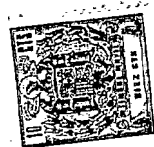
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS AZÓICOS
BÁSICOS, LIBRES DE GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO.

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

La presente invención se relaciona con la producción de compuestos azóicos básicos, libres de grupos ácido sulfónico, de fórmula:

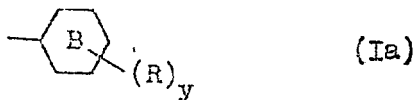




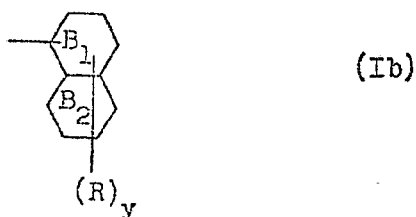
417381

- 2 -

en la que Q se elige entre los restos de fórmulas:



y



donde R se elige entre hidrógeno, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, trihalogenoalquilo, restos alquilo y alcoxi de bajo

5. peso molecular, tanto sustituidos como insustituidos, restos cicloalquilo y aralquilo, tanto sustituidos como insustituidos, un resto acilo, grupos acilamino, N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, N-alquil-N-aril-carbamoilo, N-alquil-sulfamoilo, N,N-dialquil-sulfamoilo, restos alquilsulfonilo y arilsulfonilo, restos arilo, aralcoxi, ariloxi y naftoxi, un
10. resto carbonato de alquilo, un resto ariloxialquilo y un resto arilazóico; R₁ se elige entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido; x se elige entre los números 1, 2 y 3; y se elige entre los números 1, 2, 4 y 5;
15. A[⊖] es un anión; K significa el resto de un componente de copulación libre de grupos que le hacen soluble en agua y de grupos ariloxialquilo; Z significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico conteniendo como mínimo cinco miembros, insaturado,

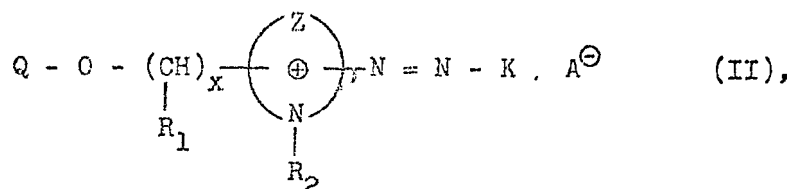


417381

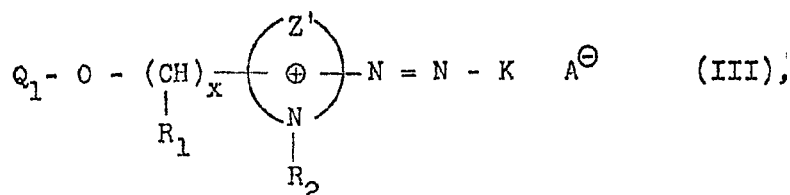
- 3 -

- tanto sustituido como insustituido, pero sin embargo libre de grupos que le hagan soluble en agua, y el anillo contiene como mínimo tanto un grupo cuaternario como ternario, con el cual pueden estar condensados tanto anillos aromáticos como heterocíclicos; y los anillos aromáticos B, y/o B₁, y/o B₂ pueden estar ulteriormente sustituidos tanto por anillos carbocíclicos como heterocíclicos condensados que están libres de grupos catiónicos y que los hagan solubles en agua.
- 5.

- La invención comprende especialmente los compuestos azóicos de fórmula:
- 10.



- en la que R₂ se elige entre restos alquilo y alquenoilo, tanto sustituidos como insustituidos, y un resto cicloalquilo, tanto sustituido como insustituido, y cuando Q significa un grupo de fórmula (Ib) R significa hidrógeno;
- 15.
- los compuestos azóicos de fórmula



en la que Z' significa el resto de los átomos o grupos de áto-



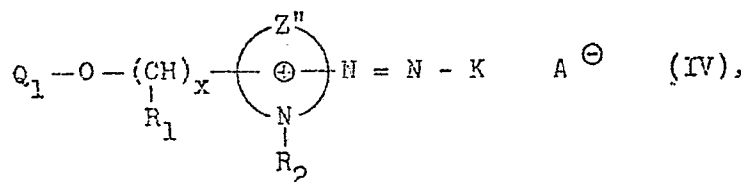
417381

- 4 -

mos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico tanto de cinco como de seis miembros, insaturado, en caso dado sustituido, pero sin embargo libre de grupos que le hagan soluble en agua, y el anillo contiene como mínimo un grupo

5. tanto cuaternario como ternario, con el cual pueden estar condensados en caso dado anillos tanto aromáticos como heterocíclicos, y Q_1 significa el resto de un compuesto tanto de fórmula (Ia) como (Ib), donde en el resto del compuesto de fórmula (Ib) R significa hidrógeno;

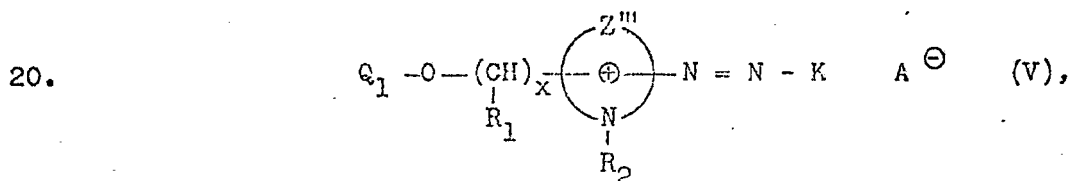
10. Los compuestos azóicos de fórmula



en la que Z'' significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico de cinco miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido,

15. pero libres de grupos que le hagan soluble en agua, y el anillo contiene como mínimo un grupo tanto cuaternario como ternario, y con el que, en caso dado, pueden estar condensados anillos tanto aromáticos como heterocíclicos;

los compuestos azóicos de fórmula





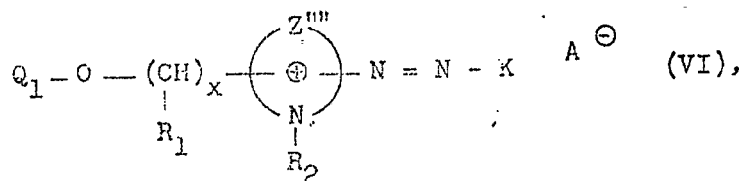
417381

en la que Z''' significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico de cinco miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido, pero libre de grupos que le hagan soluble en agua, mostrando tanto 2 como 3 átomos de nitrógeno, y el anillo contiene como mínimo un grupo cuaternario, y con el que pueden estar condensados en caso dado anillos tanto aromáticos como heterocíclicos;

5.

los compuestos azóicos de fórmula

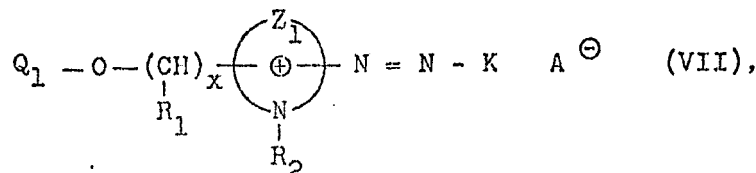
10.

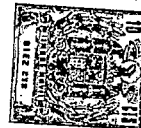


en la que Z''' significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico de cinco miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido, pero libre de grupos que le hagan soluble en agua, mostrando un átomo de azufre y/o un átomo de oxígeno y uno o dos átomos de nitrógeno, y el anillo contiene como mínimo un grupo cuaternario, y con el cual se pueden haber condensado en caso dado anillos tanto aromáticos como heterocíclicos; los compuestos azóicos de fórmula

15.

20.



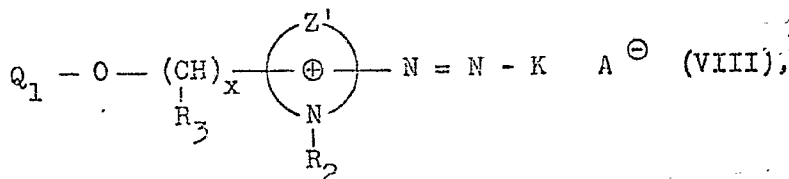


417381

- 6 -

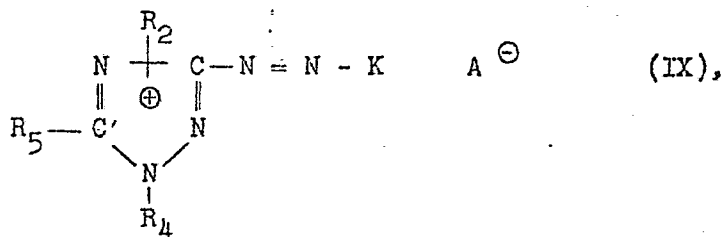
en la que Z_1 significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico, de seis miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido, pero libre de grupos que le hagan soluble en agua, mostrando de uno a tres átomos de nitrógeno, y el anillo contiene como mínimo un grupo cuaternario, y al que, en caso dado, se le pueden haber condensado anillos tanto aromáticos como heterocíclicos; los compuestos de fórmula

5.



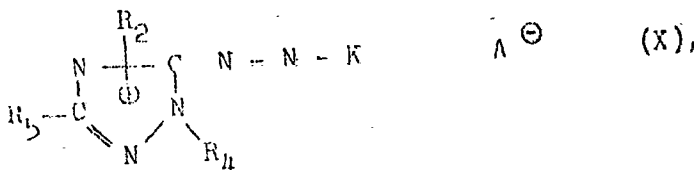
10.

en la que R_3 se elige entre hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular, tanto sustituido como insustituido, y restos arilo y ciclohexilo, tanto sustituidos como insustituidos; los compuestos azóicos de fórmula



15.

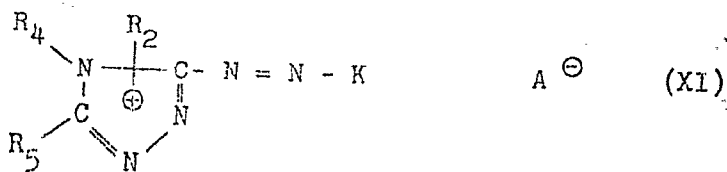
respectivamente una de las formas isómeras





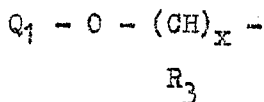
417381

- 7 -

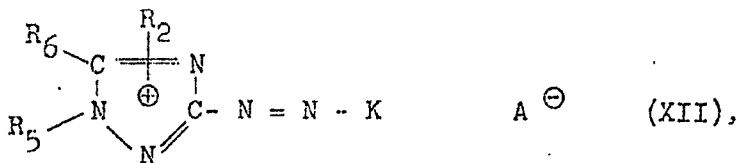


donde R_4 se elige entre un resto alquilo, alqueno, arilo y cicloalquilo, tanto sustituido como insustituido, y R_5 significa un grupo de fórmula

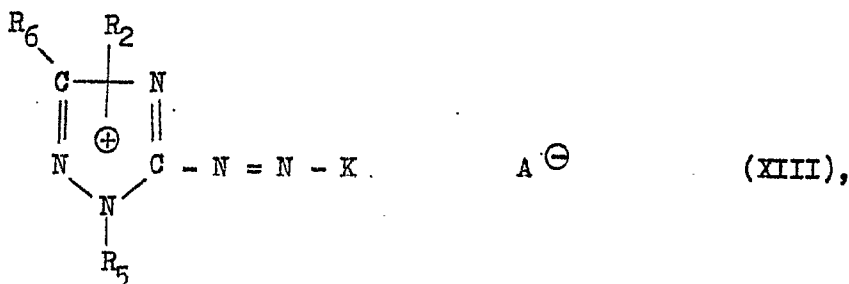
5.



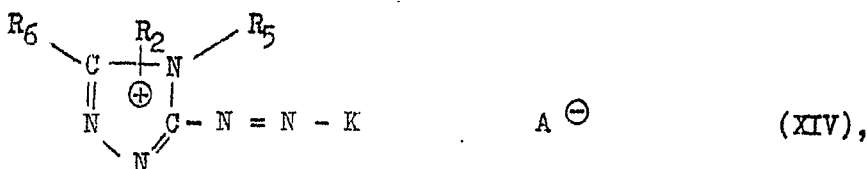
los compuestos azóicos de fórmula



respectivamente una de las formas isómeras



10.

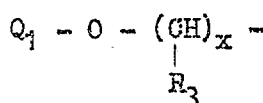




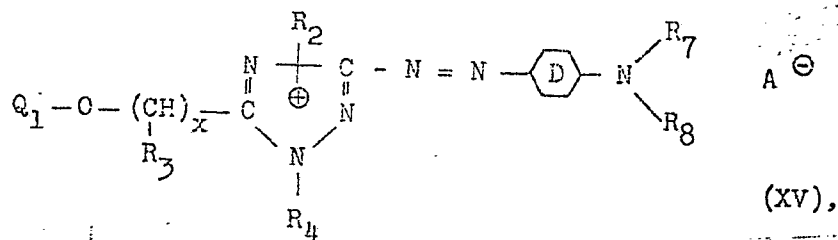
417381

- 8 -

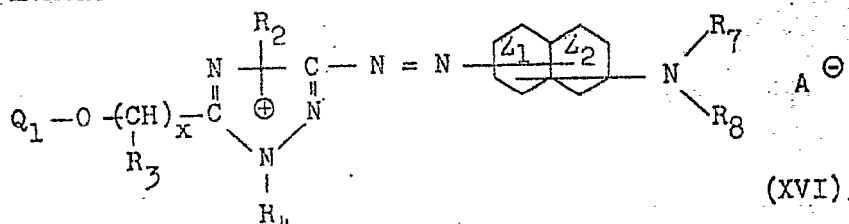
donde R_6 se elige entre hidrógeno y un resto alquilo, alqueni-
lo, arilo y cicloalquilo, tanto sustituido como insustituido,
y R_5 significa un grupo de fórmula



5. los compuestos azóicos de fórmula, o respectivamente de una de
las formas isómeras (IX) a (XI) antes mencionadas



10. donde los restos R_7 y R_8 , en cada caso, se eligen entre hi-
drógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insus-
tituido, el anillo aromático D, con excepción de con grupos
que le hagan soluble en agua, puede estar ulteriormente sus-
tituido por grupos catiónicos y grupos ariloxialquilo, y los
restos R_7 y R_8 , junto con el átomo de nitrógeno enlazado a
estos restos, pueden formar un heterociclo tanto saturado
15. como parcialmente saturado; los compuestos azóicos de fórmula,
respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI)
antes mencionadas



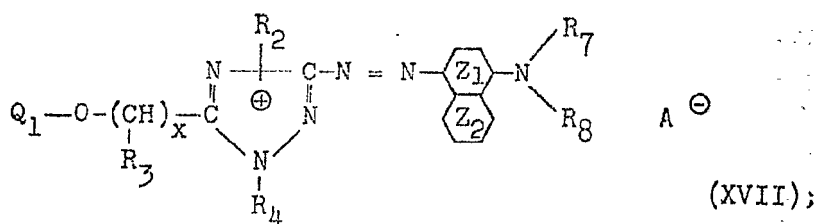


- 9 - 417381

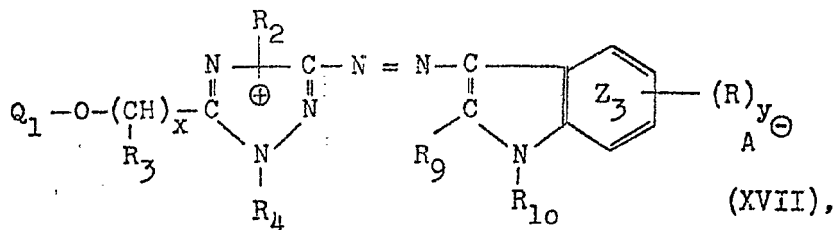
donde los restos R_7 y R_8 tienen los significados antes mencionados y los anillos aromáticos Z_1 , y/o Z_2 pueden estar ulteriormente sustituidos;

los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI) antes mencionadas,

5.



los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI) antes mencionadas,



10.

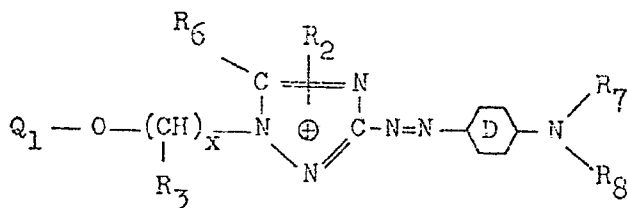
en la que R_9 significa un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, y R_{10} se elige entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, y el anillo aromático Z_3 , con excepción de con grupos que le hagan soluble en agua, puede estar ulteriormente sustituido por grupos estéricos y por grupos ariloalquilo;

15.

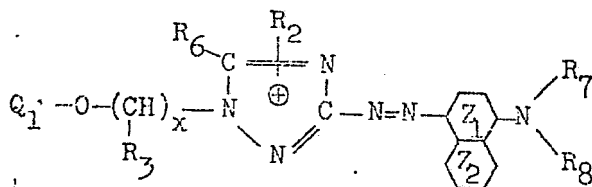
los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente una de las formas isómeras (XII) a (XIV) antes mencionadas,

417381

- 10 -

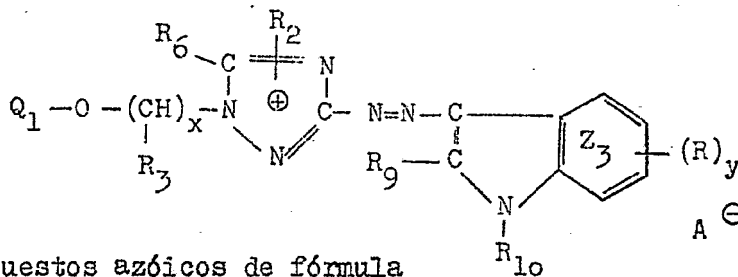


los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente una de las formas isómeras (XII) a (XIV) antes mencionadas,



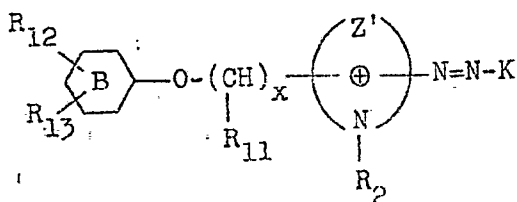
(XIX),

5. los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente una de las formas isómeras (XII) a (XIV) antes mencionadas,



los compuestos azóicos de fórmula

(XX);



(XXI),

10. en la que R_{11} se elige entre hidrógeno y un resto alquilo de



- 11 - 417381

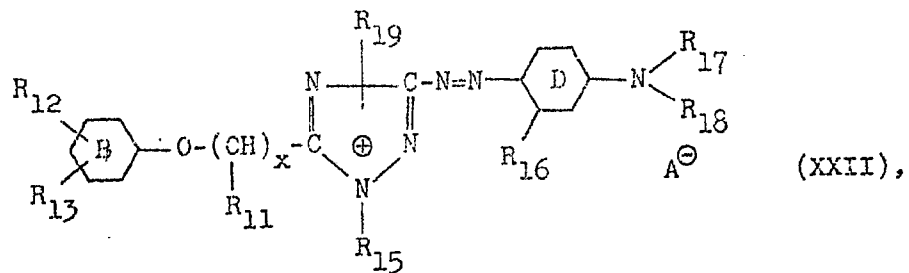
bajo peso molecular, R_{12} y R_{13} . en cada caso, se eligen entre hidrógeno, restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo, restos benciloxi y fenoxi, un grupo de fórmula $-\text{CO}-R_{14}$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R_{14}$, $-\text{SO}_2-R_{14}$.

5. $-\text{SO}_2-\text{NH}-R_{14}$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_{14})_2$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R_{14}$ y $-\text{CO}-\text{NH}-R_{14}$, R_{14} se eli-

ge entre un resto alquilo de bajo peso molecular y un resto arilo, tanto sustituido como insustituido;

los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI) antes mencionadas,

10.



en la que R_{15} se elige entre un resto alquilo de bajo peso molecular, y restos fenilo, bencilo y ciclohexilo, R_{16} se elige entre hidrógeno, halógeno y restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, R_{17} y R_{18} se eligen, en cada caso, entre hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular, un resto

15.

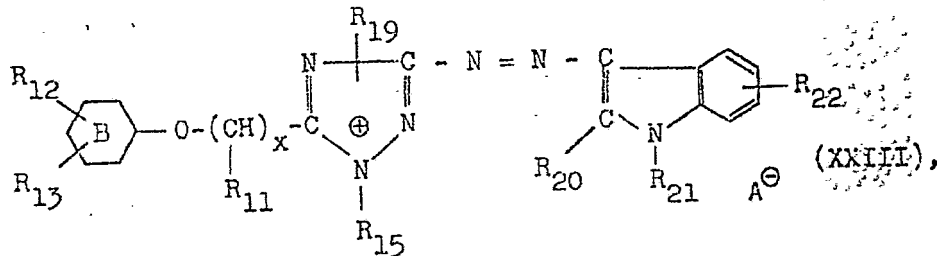
bencilo, 2-hidroxietilo, 2-cloroetilo, 2-alcoxietilo, 2-fenoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-benzoiloxietilo, 2-cianetilo, 2-carbalcoxietilo, 2-dialquilcarbamoiloxietilo y fenilo, R_{19} se elige entre un resto alquilo de bajo peso molecular, un resto ben-



- 12 - 417381

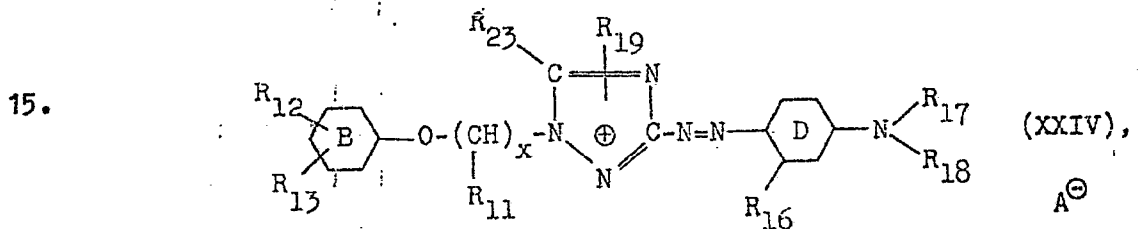
cilo, alqueno, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo y 2-carboxi-amidoetilo, y los restos R_{17} y R_{18} junto con el átomo de nitrógeno enlazado con R_{17} pueden formar un heterociclo, por ejemplo N-fenilmorfolina, N-fenilpiperazina y N-fenilpiperidina;

5. los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI) antes mencionadas,



10. donde R_{20} se elige entre un resto alquilo de bajo peso molecular y restos fenilo y bencilo, R_{21} se elige entre hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular y un resto bencilo y R_{22} se elige entre hidrógeno, halógeno y restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular;

los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (XII) a (XIV) antes mencionadas,



en la que R_{23} se elige entre hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular y restos fenilo, bencilo y ciclohexilo;

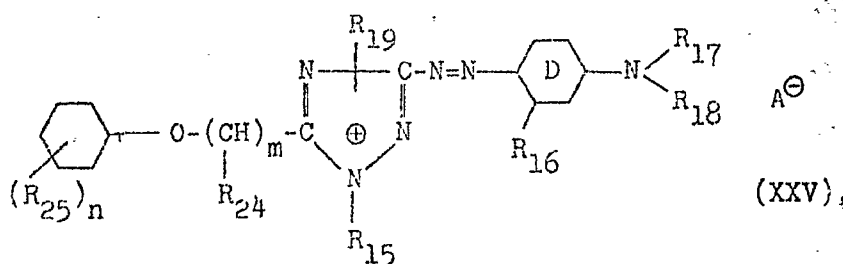
15. los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de



417381

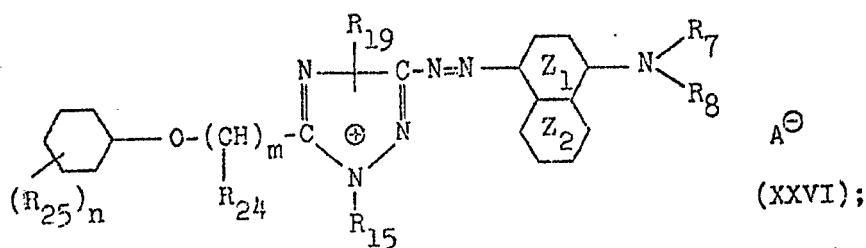
- 13 -

las formas isómeras (IX) a (XI) antes mencionadas,

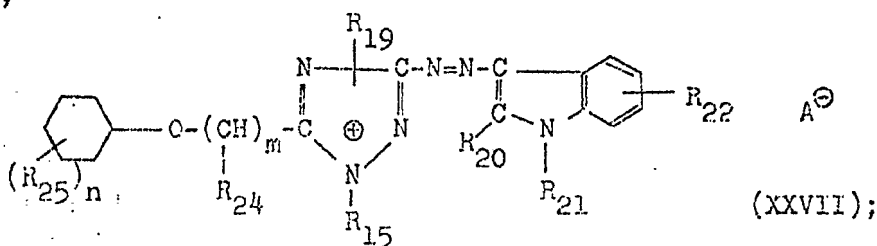


5. en la que R₂₄ se elige entre hidrógeno y metilo, R₂₅ se elige entre hidrógeno y halógeno, m se elige entre 1 y 2 y n se elige entre 1, 2, 3, 4 y 5;

los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI) correspondientes antes mencionadas,



10. los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (IX) a (XI) correspondientes antes mencionadas,

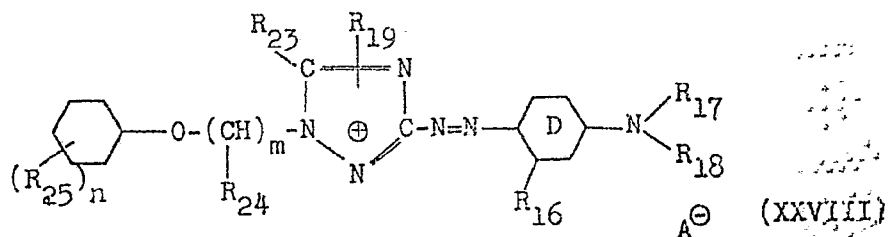




417381

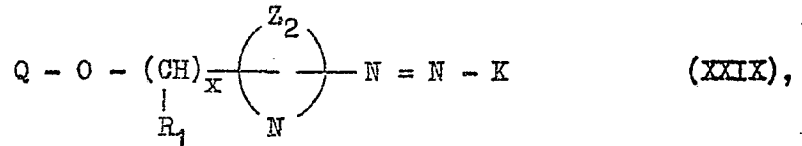
- 14 -

Los compuestos azóicos de fórmula, respectivamente de una de las formas isómeras (XII) a (XIV) correspondientes antes mencionadas,



5.

Los compuestos azóicos de fórmula (I) se obtienen si un compuesto azóico de fórmula



10.

en la que Z_2 significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo, conteniendo como mínimo cinco miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido, pero libre de grupos que le hagan soluble en agua, y el anillo contiene como mínimo un grupo tanto cuaternizable como ternizable, con el cual, en caso dado, pueden estar condensados anillos tanto aromáticos como heterocíclicos y el

15.

anillo B puede estar ulteriormente sustituido, por ejemplo, por anillos tanto carbocíclicos como heterocíclicos que estén libres de grupos catiónicos y que le hagan soluble en agua, se cuaterniza cuanto se terniza correspondiendo a cada grupo ca-



417381

- 15 -

tiónico un grupo aniónico, por ejemplo, con un compuesto de fórmula



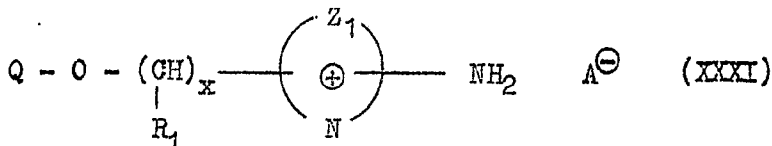
en la que A significa un resto transformable en un anión A^{\ominus} , por ejemplo, el resto ácido de un éster.

5.

Los compuestos azóicos de fórmula (XXIX) son conocidos o se pueden obtener según métodos en sí conocidos.

Los compuestos azóicos de fórmula (VII) se pueden obtener si el compuesto diazoico de una amina de fórmula

10.



se copula con un componente de copulación de fórmula

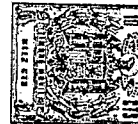


Los componentes de copulación pueden ser de las series bencénica, naftalénica y heterocíclica o, siempre que contengan un grupo metileno capaz de copulación, de la serie alifática.

15.

En los compuestos catiónicos se puede intercambiar el anión A^{\ominus} por otros aniones, por ejemplo, con ayuda de un intercambiador de iones, así como por reacción tanto con sales como con ácidos, en caso dado en varias etapas, por ejemplo,

20.



417381

- 16 -

tanto a través del hidróxido como a través del bicarbonato.

- Bajo aniones A^{\ominus} se han de entender tanto los iones orgánicos como los inorgánicos, tales como por ejemplo, los iones halogenuro, tales como cloruro, bromuro y yoduro, sulfato, disulfato, metilsulfato, aminosulfonato, perclorato, carbonato, bicarbonato, fosfato, fosforomolibdato, fosforotungstato, fosforotungstenmolibdato, bencenosulfonato, naftalensulfonato, 4-clorobencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succinato, cloroacetato, tartarato, malato, metanosulfonato y benzoato, así como los aniones complejos, tales como los de las sales dobles de clorozinc.
- 5.
- 10.

Los compuestos de fórmula (I) están libres de grupos aniónicos que le hagan soluble en agua, especialmente de grupos ácido sulfónico.

15. Bajo halógeno se ha de entender en todos los casos bromo, fluor y yodo, especialmente cloro.

Los restos hidrocarburo son especialmente los restos alquilo, cialcalquilo, fenilo y naftilo, tanto sustituidos como insustituidos.

20. Los restos alquilo, alqueno y alqueno pueden ser tanto de cadena recta como ramificada y contener 1 a 18, respectivamente 1 a 12, y preferentemente 1 a 6 átomos de carbono; los restos de alquilo de bajo peso molecular contienen, en la mayoría de los casos, de 1 a 4 átomos de carbono, los
25. restos alcoxi contienen principalmente de 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquilo.



- 17 - 417381

En caso de estar estos restos sustituidos, contendrán, especialmente, sustituyentes elegidos entre un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, el grupo ciano y un grupo arilo, y alquilo puede significar en tales casos un resto aralquilo, por ejemplo, un resto bencilo.

5.

Los restos cicloalquilo contienen, por ejemplo, 5 a 7 átomos de carbono y significan ventajosamente restos ciclohexilo que en la mayoría de los casos pueden estar sustituidos por grupos elegidos entre alquilo, alcoxi y halógeno. Los restos arilo significan principalmente restos fenilo en caso dado sustituidos; pero también pueden significar restos naftilo.

10.

Los restos R_7 y R_8 así como R_{17} y R_{18} , pueden formar, junto con los átomos de nitrógeno enlazados con estos restos, un heterociclo tanto de 5 como de 6 miembros, tanto saturado como parcialmente saturado, esto es, por ejemplo, anillos pirrolidino, piperidino, morfolino y piperazino.

15.

Los componentes de copulación pertenecen por ejemplo a la serie aromática, por ejemplo a las series bencénica y naftalénica que llevan un sustituyente que permita la sustitución, por ejemplo, amino e hidroxibencenos, amino- e hidroxinaftalenos; pero también los componentes de copulación de la serie heterocíclica, tales como los de las series pirazolona y aminopirazol, de la serie indol, tales como fenilindol y carbazol, de la serie del ácido barbitúrico, de la serie car-

20.
25.



417381

5. bazol, así como los componentes de copulación de la serie alifática, por ejemplo, de las series alcano, alqueno y alquino con un grupo metileno capaz de copulación, por ejemplo, acilacetarilamidas, acilacetoalquilamidas, derivados del ácido malónico, malononitrilo, etc.

10. Todos los restos de carácter aromático, por ejemplo, los restos carbocíclicos aromáticos, tales como los anillos B, y/o B₁, y/o B₂, y/o D, y/o Z₁, y/o Z₂, y/o Z₃ o los restos heterocíclicos, por ejemplo, los restos heterocíclicos aromáticos pueden llevar, en cada caso, sustituyentes, especialmente sustituyentes que no los hagan solubles en agua, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos nitro, amino, ciano, rodano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, trifluoroalquilo, tricloroalquilo, fenilo, feniloxi, alquilamino, dialquilamino, acilo, aciloxi, acilamino, tales como por ejemplo, los grupos uretano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, sulfonamida, alquilsulfonamida, dialquilsulfonamida, arilsulfonamida, arilazo, por ejemplo, fenilazo, difenilazo, naftilazo, etc.

15. Los heteroanillos, que por ejemplo corresponden al grupo $Z \begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ \oplus \\ \text{---} \\ | \end{array} N$, que contienen como mínimo cinco miembros, son, por ejemplo, tiazol, tiadiazol, triazol, imidazol, indazol, oxazol, piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, benzotiazol, oxadiazol, quinoxalina, quinazolina, quinolina, ftalazina, pirazol, indolenina, etc. y sus derivados.

20. La cuaternización se puede efectuar según métodos

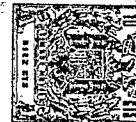
25.



417381

- 19 -

- usuales, por ejemplo, tanto en un disolvente inerte o, en caso dado, en suspensión acuosa, como sin disolvente en un exceso del agente de cuaternización, si es necesario a temperatura más elevada y, en caso dado, en medio amortiguado. Los agentes
5. de cuaternización son, por ejemplo, los alquilhaluros, por ejemplo, cloruro, bromuro y yoduro tanto de metilo como de etilo, los alquilsulfatos, tales como el dimetilsulfato, el cloruro bencílico, acrilamida/hidrohaluros, por ejemplo, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2/\text{HCl}$, cloroacetoamida, los epóxidos, tales como
10. óxido etilénico, óxido propilénico, epiclorohidrina, etc.
- Los agentes de cuaternización son, por ejemplo, los compuestos de fórmula $\text{R}_2 - \text{A}$, donde A significa un resto transformable en un anión \ominus .
- La reacción de copulación se puede efectuar según
15. métodos en sí conocidos, por ejemplo, en medio acuoso y a temperaturas de -10° a $+20^\circ\text{C}$, en caso dado en medio amortiguado, en medio ácido, neutro o alcalino.
- Los nuevos compuestos se pueden transformar en preparados para el tñido. La elaboración por ejemplo, a preparados de tñido estables, líquidos o sólidos, se puede efectuar
20. en forma en general conocida, por ejemplo, tanto por molienda como por granulación, así como también por disolución en disolventes adecuados, en caso dado, bajo adición de un agente auxiliar, por ejemplo, de un estabilizador.
25. Los nuevos compuestos sirven tanto para tñir como



417381

- 20 -

para estampar fibras, hilos y textiles preparados de ellos, que se componen o que contienen homo- y copolímeros del acrilonitrilo ó as.-dicianetileno.

- También se pueden teñir y estampar poliamidas sintéticas y poliésteres sintéticos que han sido modificados por grupos ácidos. Los compuestos sirven también para teñir masas de materiales sintéticos, cuero y papel. Con especial ventaja se tinte en medio acuoso, tanto neutro como ácido, a temperaturas desde 60°C a la temperatura de ebullición, así como a temperaturas superiores a 100°C bajo presión.
- 5.
- 10.

- Se obtienen unos tejidos igualados de buena solidez a la luz y buenas solideces al mojado, por ejemplo, buena solidez al mojado, al sudor, a la sublimación, al plisado, al decapado, al planchado, al vaporizado, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, al sobreteñido y a los disolventes; además muestran una buena compatibilidad con la sal y se disuelven bien, especialmente en agua, además, los colorantes poseen una buena solidez al hervor, una buena estabilidad de pH y reservan en parte fibras extrañas; asimismo poseen una buena estabilidad a la temperatura de ebullición y penetran con rapidez en combinación con otros colorantes básicos.
- 15.
- 20.

- Aquellos compuestos que poseen una buena solubilidad en disolventes orgánicos se pueden emplear también para teñir masas plásticas naturales y masas de material sintético, resinas sintéticas y resinas naturales tanto disueltas como
- 25.



417381

- 21 -

sin disolver. Algunos de los nuevos compuestos se pueden emplear, por ejemplo, para teñir el algodón tanizado y la celulosa regenerada.

5. Se ha demostrado que también se pueden emplear con ventaja mezclas de dos o más de los nuevos compuestos o mezclas con otros colorantes catiónicos.

En los ejemplos dados a continuación las partes significan partes en peso, los porcentajes son porcentajes en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

10. EJEMPLO 1

15. 19 partes de 3-fenoximetil-5-amino-1,2,4-triazol se disuelven, a 70°C, en 150 partes de ácido acético glacial y se diluye con 10 partes de ácido propiónico y 18 partes de ácido fosfórico. Se enfría a -5° a 0° y, gota a gota, se agregan 21 partes de solución de nitrito sódico 4-n. La solución diazótica se gotea, en el plazo de 30 minutos, a una solución compuesta de 15 partes de dietilanilina, 5 partes de ácido aminosulfónico, 50 partes de ácido acético glacial y 25 partes de agua.

20. Al mismo tiempo se agregan 100 partes de hielo para mantener la temperatura entre 0 y 5°C. La solución de colorante se diluye con 160 partes de isopropanol y 100 partes de hielo y el pH se ajusta a 5 mediante adición de 110 partes de acetato de sodio. Al seguir agitando cristaliza el colorante.

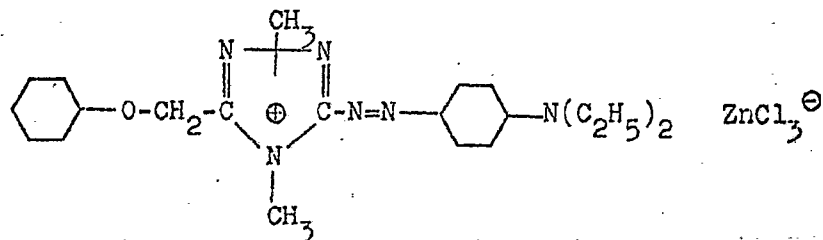
25. Este se separa por succión, se lava dos veces, cada un con



417381

- 22 -

- 100 partes de agua y se seca en vacío a 50°. 30,5 partes del colorante secado y molturado finamente se agitan en 300 partes de butanol, se mezcla con 3,5 partes de óxido de magnesio y 25 partes de sulfato dimetilico y la suspensión se agita durante 3 horas a 45-50°. Después de enfriar a temperatura ambiente se agita la solución del colorante dos veces, cada una con 150 partes de salmuera al 26 % y se concentra por evaporación en vacío a 50-60°C. El residuo se disuelve en 300 partes de agua de 80°, se mezcla con 15 partes de Hyflo y 10 partes de Norit Supra y después de 15 minutos se filtra a través de un filtro de talco. Se lava ulteriormente con 750 partes de agua de 50° y el colorante se precipita como sal con 15 partes de cloruro de zinc y 55 partes de cloruro sódico. Se sigue agitando durante la noche, el colorante cristalino se separa por succión y se lava con un total de 100 partes de solución de sal común al 5 %. Después de secar en vacío a 40° se obtienen 30,8 partes de colorante de fórmula



20. que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y poliéster, acidamente modificadas, en tonalidades rojas tirando a azul.

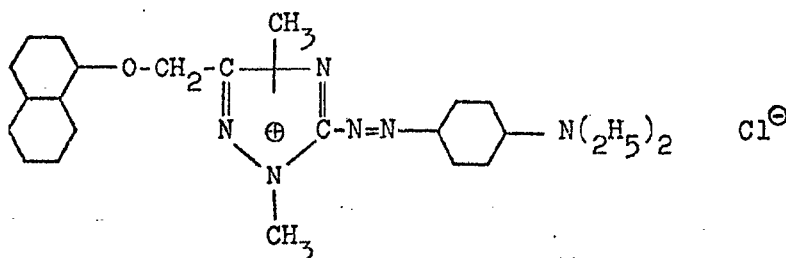
EJEMPLO 2

Sustituyendo el 3-fenoximetil-5-amino-1,2,4-triazol



- 23 - 417381

en el ejemplo 1 por 3- α -naftoximetil-5-amino-1,2,4-triazol y procediendo en igual forma se obtiene un colorante similarmente bueno de fórmula



5. que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y de poliéster, aciadamente modificadas, asimismo en tonalidades rojas tirando a azul.

El 3-fenoximetil-5-amino-1,2,4-triazol se puede obtener como sigue:

10. 69,5 partes de aminoguanidina-bicarbonato y 91,4 partes de ácido fenoxiacético se funden conjuntamente a 180-190° durante 2 horas. Después de enfriar a 130° se mezcla la masa de reacción con 400 partes de celosolve y 400 partes de ácido clorhídrico concentrado, la mezcla se hierve bajo reflujo durante 12 horas y se deja enfriar. El producto precipitado se separa por succión y se lava ulteriormente con un poco de celosolve.

15. Se obtienen 108 partes del producto deseado. Mediante recristalización en una solución de acetona y tetracloro-carbono se obtiene el 3-fenoximetil-5-amino-1,2,4-triazol con
- 20.

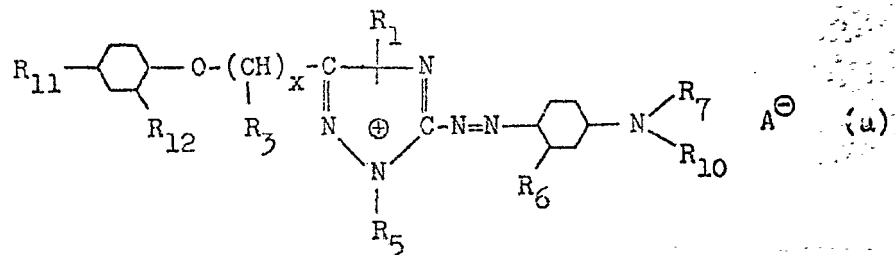


- 24 - 417381

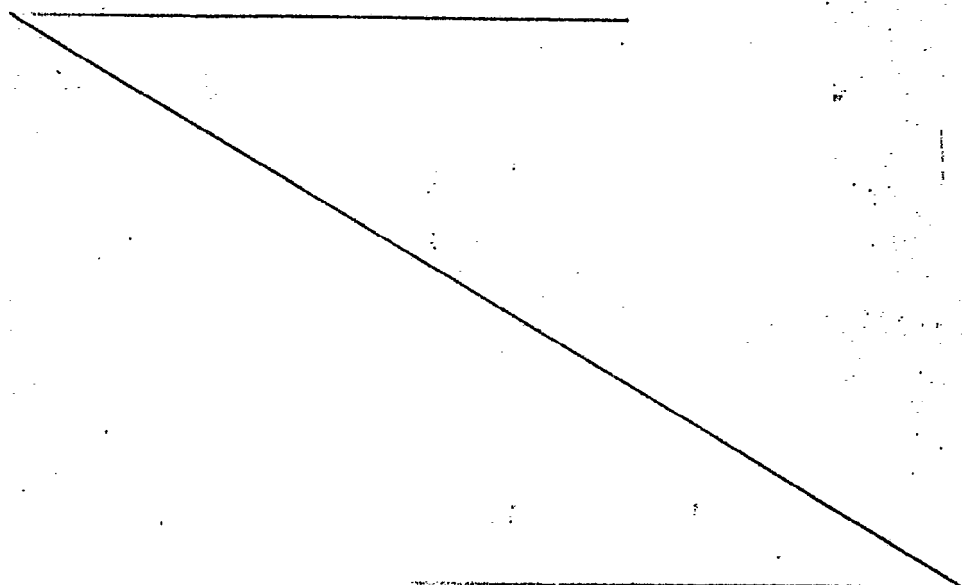
un punto de fusión de 185-186º.

En la tabla I, a continuación, se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes que se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 1 y 2. Estos corresponden a la fórmula

5.




donde $R_1, R_3, R_5-R_7, R_{10} - R_{12}$ y x tienen los significados indicados en la tabla. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.



417381

- 25 -

T A B L A I

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	R ₁₀
3	-CH ₃	-CH ₃	H	H	Cl	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
4	"	"	H	H	-CH ₃	H	"	"
5	"	"	H	H	-OCH ₃	H	"	"
6	"	"	H	H	-NO ₂	H	"	"
7	"	"	H	H	-CF ₃	H	"	"
8	"	"	H	H	-COCH ₃	H	"	"
9	"	"	H	H	-CN	H	"	"
10	"	"	H	H	$\begin{array}{c} \text{-C-OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	"	"
11	"	"	H	H	$\begin{array}{c} \text{-OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 	H	"	"
12	"	"	H	H	-SO ₂ -CH ₃	H	"	"



417381

- 26 -

417381









T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	R ₁₀	x	(I)
13	-CH ₃	-CH ₃	H	H	-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
14	"	"	H	H	-OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	"	"	1	"
15	"	"	H	H	-NH-C ₆ H ₄ -C(=O)-	H	"	"	1	"
16	"	"	H	H	-CONH-C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	"
17	"	"	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	"
18	"	"	H	H	-C(=O)-C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	"
19	"	"	H	H	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	"
20	"	"	H	H	-C ₆ H ₅ -	H	"	"	1	"
21	"	"	H	H	-O-C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	"
22	"	"	H	H	-OC(=O)-NH-C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	"

417381

- 26 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇
13	-CH ₃	-CH ₃	H	H	-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-C ₂ H ₅
14	"	"	H	H	-OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	"
15	"	"	H	H	-NHC(=O)- 	H	"
16	"	"	H	H	-CONH- 	H	"
17	"	"	H	H	-SO ₂ - 	H	"
18	"	"	H	H	-C(=O)- 	H	"
19	"	"	H	H	-CH ₂ - 	H	"
20	"	"	H	H	- 	H	"
21	"	"	H	H	-O- 	H	"
22	"	"	H	H	-OC(=O)-NH- 	H	"



417381

417381

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	R ₁₀	x	(I)
23	-CH ₃	-CH ₃	H	H	-OC-NH-C ₆ H ₅	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
24	"	"	H	H	-OC-N-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	"	"	1	"
25	"	"	H	H	-O-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	H	"	"	1	"
26	"	"	H	H	-N=N-C ₆ H ₄ -	H	"	"	1	escarlata
27	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	1	rojo
28	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₄ -	1	rojo tirando a azul
29	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ O-C ₆ H ₄ -	1	"
30	"	"	H	H	H	H	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ Cl	1	"
31	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ -OH	1	"
32	"	"	H	H	H	H	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	1	rojo tirando a azul
33	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ CN	1	rojo

417381

- 27 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	R ₁₀
23	-CH ₃	-CH ₃	H	H	$-\text{OC}(=\text{O})\text{-NH-C}_4\text{H}_9$	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
24	"	"	H	H	$-\text{OC}(=\text{O})\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_{11}$	H	"	"
25	"	"	H	H	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-O-CH}_2\text{-}$	H	"	"
26	"	"	H	H	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N=N-}$	H	"	"
27	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ COC
28	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ OC(=O)-
29	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ O-
30	"	"	H	H	H	H	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ C
31	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ -
32	"	"	H	H	H	H	-CH ₃	-CH ₂ -
33	"	"	H	H	H	H	"	-C ₂ H ₄ Cl



417381




R ₇	R ₁₀	x	(I)
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
"	"	1	"
"	"	1	"
"	"	1	escarlata
"	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	1	rojo
"	-C ₂ H ₄ OC(=O)-C ₆ H ₁₁	1	rojo tirando a azul
"	-C ₂ H ₄ O-C ₆ H ₁₁	1	"
-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ Cl	1	"
"	-C ₂ H ₄ -OH	1	"
-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₁₁	1	rojo tirando a azul
"	-C ₂ H ₄ CN	1	rojo

417381

417381




T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	R ₁₀	X	(I)
34	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	-CH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	1	rojo tirando a azul
35	"	"	H	H	H	H	"		1	rubi
36	"	"	H	H	H	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -OC-CH ₃ 	1	rojo tirando a azul
37	"	"	-CH ₃	H	Cl	-Cl	"	-C ₂ H ₅	1	"
38	"	"	-OCH ₃	H	H	H	-CH ₃	-CH ₃	1	"
39	"	"	-Cl	H	H	H	"	"	1	escarlata
40	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
41	-CH ₂ -CH ₂ OH	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	H	"	"	1	rojo tirando fuertemente a azul
42	-CH ₂ -CH-OH OH	-CH ₂ -CH-OH CH ₃	H	H	H	H	"	"	1	"
43	-C ₂ H ₄ CONH ₂	-C ₂ H ₄ CONH ₂	H	H	H	H	"	"	1	rojo tirando a azul
44	-CH ₃		H	H	H	H	"	"	1	"


417381

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇
34	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	-CH ₃
35	"	"	H	H	H	H	"
36	"	"	H	H	H	H	-C ₂ H ₅
37	"	"	-CH ₃	H	Cl	-Cl	"
38	"	"	-OCH ₃	H	H	H	-CH ₃
39	"	"	-Cl	H	H	H	"
40	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	-C ₂ H ₅
41	-CH ₂ -CH ₂ OH	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	H	"
42	-CH ₂ -CH(OH) CH ₃	-CH ₂ -CH(OH) CH ₃	H	H	H	H	"
43	-C ₂ H ₄ CONH ₂	-C ₂ H ₄ CONH ₂	H	H	H	H	"
44	-CH ₃		H	H	H	H	"

417381







I	R ₁₂	R ₇	R ₁₀	x	(I)
	H	-CH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	1	rojo tirando a azul
	H	"			rubí
	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -OC-CH ₃	1	rojo tirando a azul
	-Cl	"	-C ₂ H ₅	1	"
	H	-CH ₃	-CH ₃	1	"
	H	"	"	1	escarlata
	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
	H	"	"	1	rojo tirando fuertemente a azul
	H	"	"	1	"
	H	"	"	1	rojo tirando a azul
	H	"	"	1	"



417381

417381


T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	P ₁₀	x	(I)
45	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	H	H	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
46	"	-CH ₃	H	-CH ₃	H	H	-CH ₃	-CH ₃	1	"
47	"	"	H	"	H	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	"
48	"	"	H	"	H	H	"	-CH ₂ - 	1	"
49	"	"	H	"	H	H	-CH ₃	"	1	"
50	"	"	H	H	-Cl	-Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	"
51	"	"	H	-CH ₃	H	H	-CH ₃		1	rubi
52	"	"	H	"	H	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -O- 	1	rojo tirando a azul
53	"	"	H	"	H	H	"	-C ₂ H ₄ Cl	1	"
54	"	"	-CH ₃	-CH ₃	H	H	"	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando fuertemente a azul
55	"	"	H	H	H	H	"	"	2	rojo tirando a azul

417381




417381

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇
45	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	H	H	H	-C ₂ H ₅
46	"	-CH ₃	H	-CH ₃	H	H	-CH ₃
47	"	"	H	"	H	H	-C ₂ H ₅
48	"	"	H	"	H	H	"
49	"	"	H	"	H	H	-CH ₃
50	"	"	H	H	-Cl	-Cl	-C ₂ H ₅
51	"	"	H	-CH ₃	H	H	-CH ₃
52	"	"	H	"	H	H	-C ₂ H ₅
53	"	"	H	"	H	H	"
54	"	"	-CH ₃	-CH ₃	H	H	"
55	"	"	H	H	H	H	"



417381

R ₁₂	R ₇	R ₁₀	x	(I)
H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando a azul
H	-CH ₃	-CH ₃	1	"
H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	"
H	"	-CH ₂ - 	1	"
H	-CH ₃	"	1	"
-Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	"
H	-CH ₃		1	rubí
H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ -O- 	1	rojo tirando a azul
H	"	-C ₂ H ₄ Cl	1	"
H	"	-C ₂ H ₅	1	rojo tirando fuertemente a azul
H	"	"	2	rojo tirando a azul







417381

-- 30 --

417381

T A B L A I (Continuación)

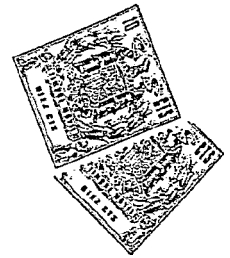
Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇	R ₁₀	x	(I)
56	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	-CH ₃	-CH ₃	2	rojo tirando fuertemente a azul
57	"	"	H	H	H	H	"	-CH ₂ - 	2	"
58	"	"	H	H	H	H	-C ₂ H ₅	"	2	"
59	"	"	H	H	H	H	-CH ₃	- 	2	rubí
60	"	"	H	H	-Cl	-Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2	rojo tirando a azul
61	"	"	-CH ₃	H	H	H	"	"	2	"
62	"	"	H	H	H	H	"	"	3	"
63	"	"	H	H	H	H	-CH ₃	-CH ₂ - 	3	"
64	"	"	H	H	H	H	junto con R ₁₀ -C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	"	1	"
65	"	"	H	H	H	H	"	"	2	"
66	"	"	H	H	H	H	-C ₂ H ₄ -N-  -CH ₃	"	1	"

417381




- 30 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₇
56	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	-CH ₃
57	"	"	H	H	H	H	"
58	"	"	H	H	H	H	-C ₂ F
59	"	"	H	H	H	H	-CH ₃
60	"	"	H	H	-Cl	-Cl	-C ₂ F
61	"	"	-CH ₃	H	H	H	"
62	"	"	H	H	H	H	"
63	"	"	H	H	H	H	-CH ₃
64	"	"	H	H	H	H	junt -C ₂ H ₄
65	"	"	H	H	H	H	
66	"	"	H	H	H	H	-C ₂ H ₄

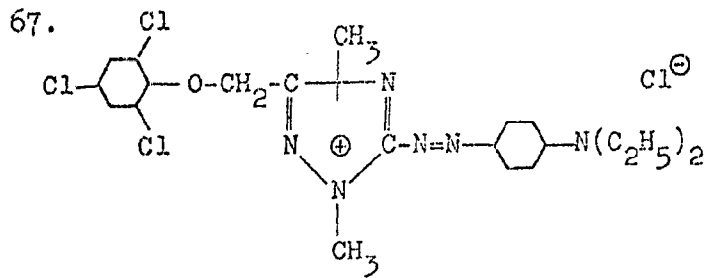


417381

R ₁₂	R ₇	R ₁₀	x	(I)
H	-CH ₃	-CH ₃	2	rojo tirando fuertemente a azul
H	"	-CH ₂ - 	2	"
H	-C ₂ H ₅	"	2	"
H	-CH ₃		2	rubí
-Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2	rojo tirando a azul
H	"	"	2	"
H	"	"	3	"
H	-CH ₃	-CH ₂ - 	3	"
H	R ₇ junto con R ₁₀ -C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		1	"
H	"	"	2	"
H	-C ₂ H ₄ -N(CH ₃)-C ₂ H ₄ -		1	"

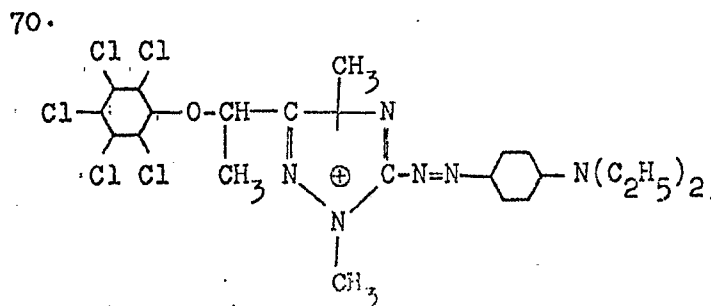
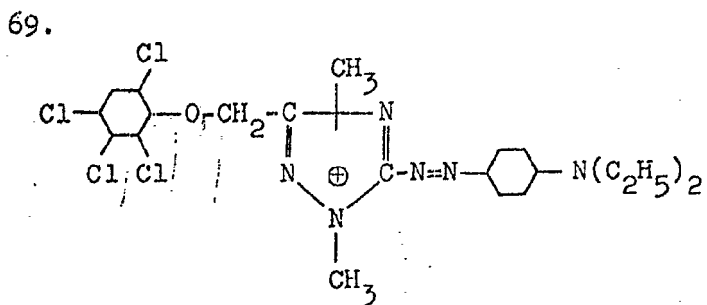
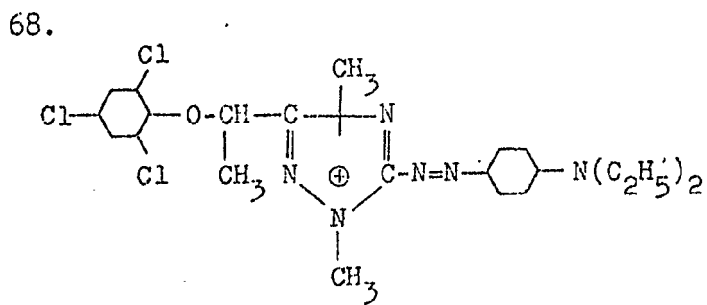
417381

- 31 -



Tonalidad del
teñido sobre
poliacrilo-
nitrilo

rojo tirando
a azul



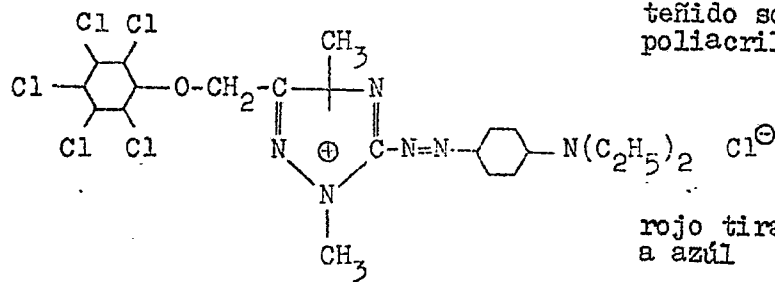
"

Cl^-

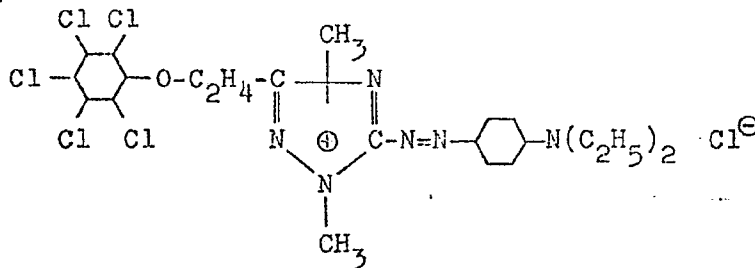
417381

- 32 -

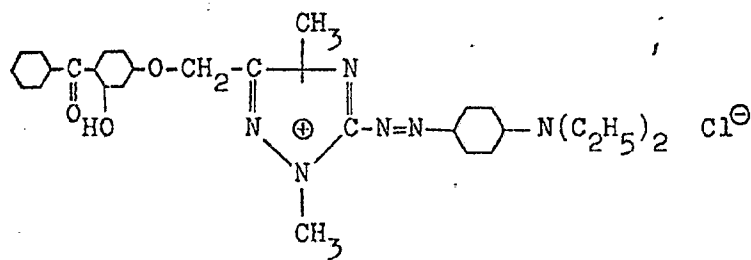
71.



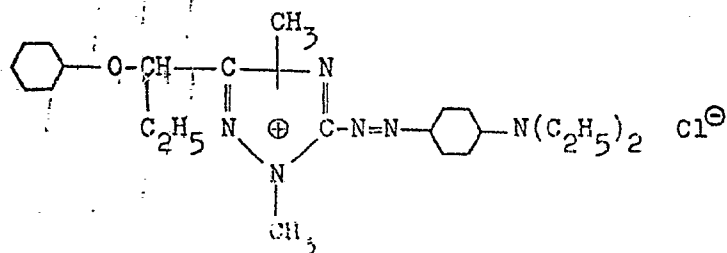
72.



73.

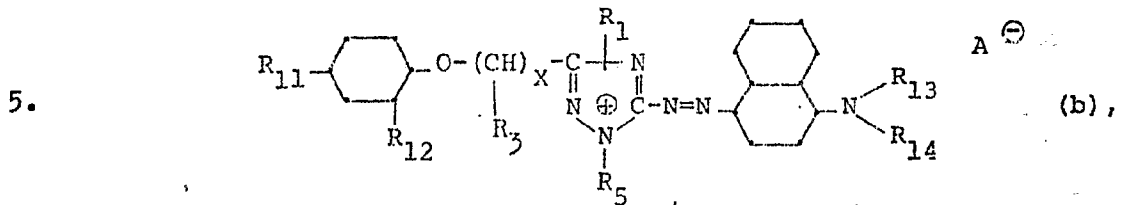


74.





En la tabla II, a continuación, se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes, que se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 1 y 2. Estos corresponden a la fórmula



10. donde R_1 , R_3 , R_5 , R_{11} - R_{14} y X tienen los significados indicados en la tabla II. En la ulterior columna I se indica la tonalidad de color del teñido sobre poliacrilonitrilo, fibras de poliéster y poliamida sintéticas, acidamente modificadas. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.

T a b l a I I

Ejemplo No.	R_1	R_5	R_{11}	R_{12}	X	R_3	R_{13}	R_{14}	I
75	-CH ₃	-CH ₃	H	H	1	H	-CH ₃	-CH ₃	violeta tirando a azul
76	"	"	H	H	1	H	"	-C ₂ H ₅	"
77	"	"	H	H	1	H	"	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	"
78	"	"	H	H	1	H	"	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₉	"
79	"	"	H	H	1	-CH ₃	"	"	"

417381

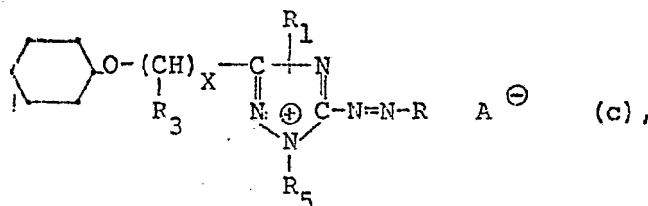


- 34 -

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₁₁	R ₁₂	X	R ₃	R ₁₃	R ₁₄	I
80	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	1	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	violeta tirando a azul
81	"	"	H	H	1	H	"	-C ₂ H ₄ COOC ₄ H ₉	"
82	-CH ₃	"	-Cl	H	1	-CH ₃	-CH ₃	"	"
83	"	"	"	Cl	1	"	"	"	"
84	"	-CH ₃	H	H	2	H	"	-CH ₃	violeta tirando a rojo
85	"	"	H	H	2	H	"	-C ₂ H ₅	"
86	-CH ₃	-CH ₃	H	H	2	H	-CH ₃	-C ₂ H ₄ COOC ₄ H ₉	"
87	"	"	-Cl	-Cl	1	H	"	"	violeta tirando a azul
88	"	"	"	"	2	H	"	"	"

En la tabla III, a continuación, se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes que se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 1 y 2. Estos corresponden a la fórmula

5.



en la que R, R₁, R₃, R₅ y X tienen los significados indicados en la tabla III.



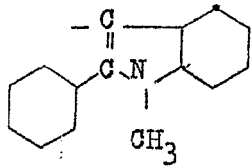
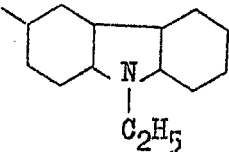
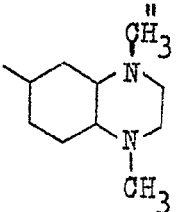
417381

- 35 -

En la ulterior columna I se menciona la tonalidad del color del tejido sobre poliacrilonitrilo, fibras de poliéster y poliamida sintéticas, acidamente modificadas. Como anión A[⊖] entren en consideración los mencionados en la descripción.

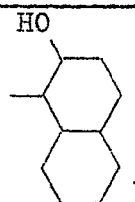
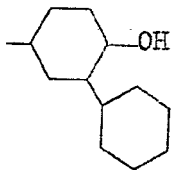
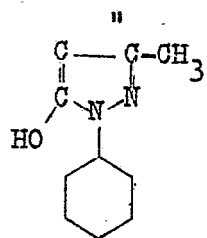
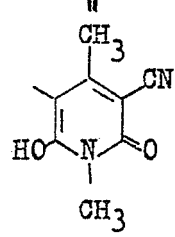
5.

Tabla III

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	X	R	R ₃	I
89	-CH ₃	-CH ₃	1		H	amarillo tirando a rojo
90	"	"	2	"	H	"
91	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1	"	H	"
92	"	"	2	"	H	"
93	-CH ₃	-CH ₃	1		-CH ₃	rojo tirando a marrón
94	"	"	2	"	H	"
95	"	"	1		H	rojo tirando a azul
96	"	"	2	"	H	"



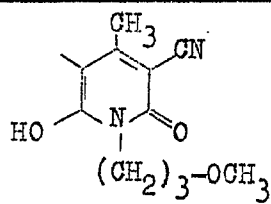
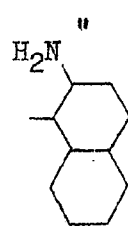
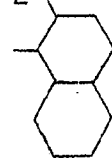
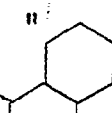
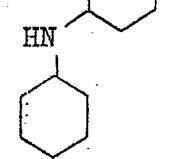
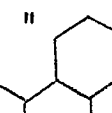
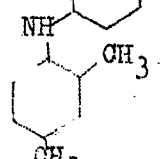
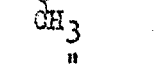
417381

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	X	R	R ₃	I
97	-CH ₃	-CH ₃	1		H	escarlata
98	"	"	2	"	H	"
99	"	"	1		H	naranja
100	"	"	2	"	H	"
101	"	"	1		H	amarillo tirando a verde
102	"	"	2	"	H	"
103	"	"	1		H	amarillo tirando a rojo
104	"	"	2	"	H	"



417381

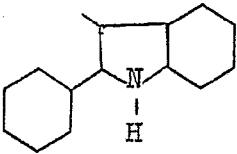
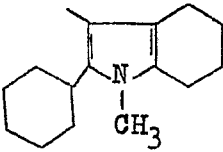
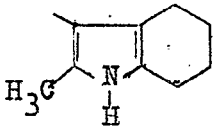
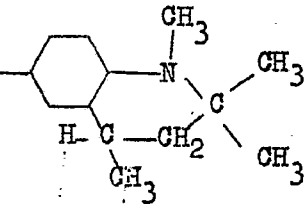
- 37 -

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	X	R	R ₃	I
105	-CH ₃	-CH ₃	1		CH ₃	amarillo tirando a rojo
106	"	"	2		H	"
107	"	"	1		-CH ₃	escarlata
108	"	"	2		H	"
109	"	"	1		H	rojo tirando a azul
110	"	"	2		H	"
111	"	"	1		H	"
112	"	"	2		H	"

417381

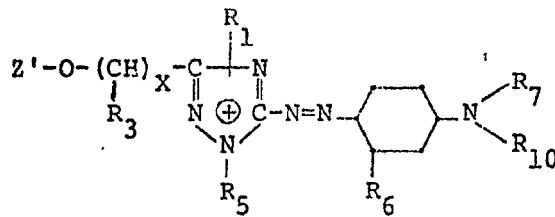


- 38 -

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	X	R	R ₃	I
112a.	-CH ₃	-CH ₃	1		H	rojo tirando a azul
112b	"	"	1		H	"
112c	"	"	1		H	"
112d	"	"	1		H	"

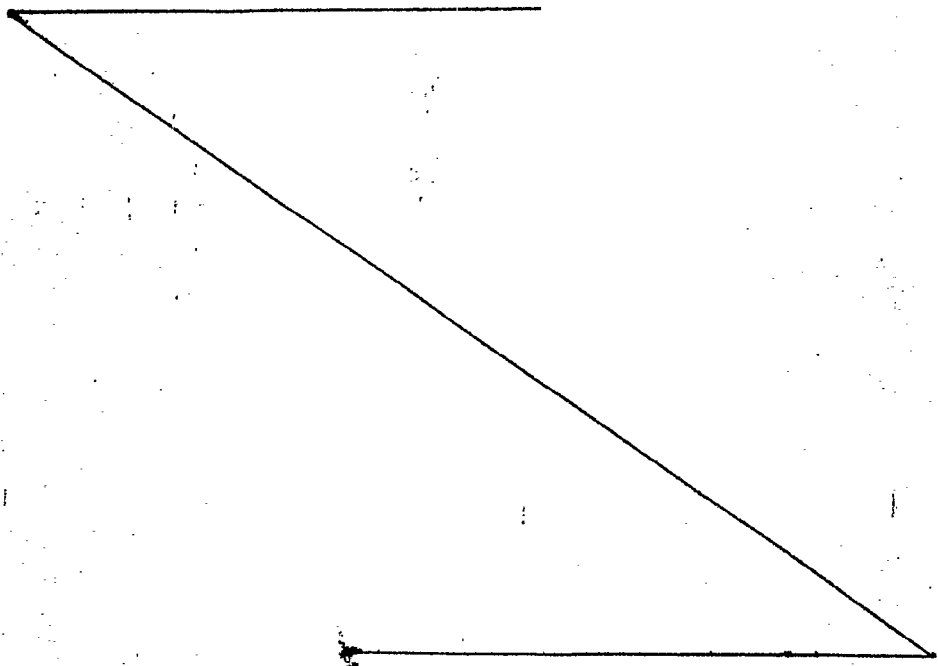
En la tabla IV, a continuación, se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes que se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 1 y 2. Estos corresponden a la fórmula

5.

A[⊖]

(d),

5. donde Z', R₁, R₃, R₅, R₆, R₇, R₁₀ y X tienen los significados indicados en la tabla IV. En la ulterior columna I se indica la tonalidad de color del tejido sobre poliacrilonitrilo, fibras de poliéster y poliamida, acidamente modificadas. Como anión A[⊖] entran en consideración los mencionados en la descripción.





417381

417381

- 40 -

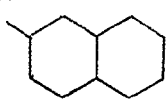
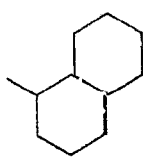
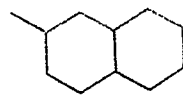
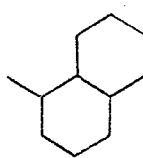
T A B L A IV

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z'	R ₇	R ₁₀	I
113	-CH ₃	-CH ₃	H	H	1		-CH ₃	-CH ₃	rojo tirando fuertemente a azul
114	"	"	H	H	1		"	"	"
115	"	"	H	H	1	"	"	-CH ₂	"
116	"	"	H	H	1		"	"	"
117	"	"	H	H	1	"	-C ₂ H ₅	"	"
118	"	"	H	H	1		"	"	"
119	"	"	H	H	1	"	"	-C ₂ H ₅	"

417381


- 40 -

T A B L A IV

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z'	R ₇
113	-CH ₃	-CH ₃	H	H	1		-CH ₃
114	"	"	H	H	1		"
115	"	"	H	H	1	"	"
116	"	"	H	H	1		"
117	"	"	H	H	1	"	-C ₂ H ₅
118	"	"	H	H	1		"
119	"	"	H	H	1	"	"



417381

R ₇	R ₁₀	I
-CH ₃	-CH ₃	rojo tirando fuertemente a azul
"	"	"
"	-CH ₂ 	"
"	"	"
-C ₂ H ₅	"	"
"	"	"
"	-C ₂ H ₅	"



417381

417381

- 41 -

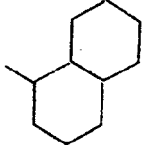
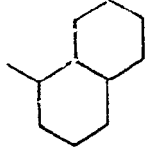
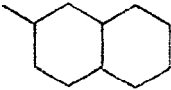
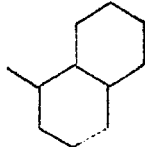
T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z:	R ₇	R ₁₀	I
120	-CH ₃	-CH ₃	H	H	1		-CH ₃		rubí
121	"	"	CH ₃	H	1		"	"	"
122	"	"	H	-CH ₃	1	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	rojo tirando fuertemente a azul
123	"	"	H	"	1		"	"	"
124	"	"	-CH ₃	H	1	"	"	"	"
125	"	"	"	H	1		"	"	"
126	"	"	"	H	1	"	"	-CH ₂ -	"

417381

- 41 -

T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z:	R ₇
120	-CH ₃	-CH ₃	H	H	1		-CH ₃
121	"	"	CH ₃	H	1		"
122	"	"	H	-CH ₃	1	"	-C ₂ H ₅
123	"	"	H	"	1		"
124	"	"	-CH ₃	H	1	"	"
125	"	"	"	H	1		"
126	"	"	"	H	1	"	"



417381

	R ₇	R ₁₀	I
	-CH ₃		rubí
	"	"	"
	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	rojo tirando fuertemente a azul
	"	"	"
	"	"	"
	"	"	"
	"	-CH ₂ -	"



417381

417381

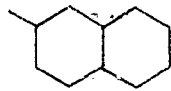
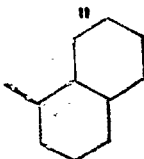

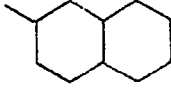
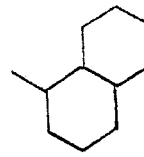
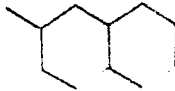
T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z'	R ₇	R ₁₀	I
127	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	1		-C ₂ H ₅		rojo tirando fuertemente a azul
128	"	"	"	H	1		-CH ₃	"	"
129	"	"	"	H	1		"	"	"
130	"	"	H	H	2		-CH ₃	-CH ₃	rojo tirando a azul
131	"	"	H	H	2		"	"	"
132	"	"	H	H	2	"	"		"
133	"	"	H	H	2		"	"	"

417381

- 42 -

T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z'	R ₇
127	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	1		-C ₂ H ₅
128	"	"	"	H	1		-CH ₃
129	"	"	"	H	1		"
130	"	"	H	H	2		-CH ₃
131	"	"	H	H	2		"
132	"	"	H	H	2	"	"
133	"	"	H	H	2		"

417381



in)

Z'	R ₇	R ₁₀	I
	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -	rojo tirando fuertemente a azul
	-CH ₃	"	"
	"	"	"
	-CH ₃	-CH ₃	rojo tirando a azul
	"	"	"
"	"	-CH ₂ -	"
	"	"	"



417381

- 43 -

417381

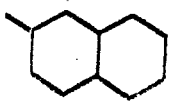
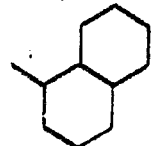
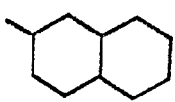
T A B L A IV (Continuación)

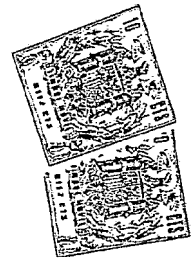
Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z:	R ₇	R ₁₀	I
134	-OH ₃	-OH ₃	H	H	2		-C ₂ H ₅		rojo tiran- do a azul
135	-OH ₃	-OH ₃	H	H	2		-C ₂ H ₅		"
136	"	"	H	H	2	"	"	-C ₂ H ₅	"
137	"	"	H	H	2		"	"	"
138	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	2	"	"	"	"
139	-C ₂ H ₄ CONH ₂	"	H	H	2	"	"	"	"
140	-C ₂ H ₅	"	H	H	1	"	"	"	"

417381



- 43 -

T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z'	R ₇
134	-CH ₃	-CH ₃	H	H	2		-C ₂ H ₅
135	-CH ₃	-CH ₃	H	H	2		-C ₂ H ₅
136	"	"	H	H	2	"	"
137	"	"	H	H	2		"
138	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	2	"	"
139	-C ₂ H ₄ CONH ₂	"	H	H	2	"	"
140	-C ₂ H ₅	"	H	H	1	"	"



417381

R ₇	R ₁₀	I
-C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	rojo tirando a azul
-C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	"
"	-C ₂ H ₅	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"



417381

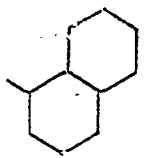
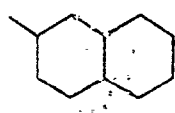
417381

T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₃	R ₅	R ₆	X	Z	R ₇	R ₁₀	I
141	-C ₂ H ₅	H	-C ₂ H ₅	H	1		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	rojo tirando a azul
142	"	-CH ₃	"	H	1	"	"	"	"
143	"	"	"	H	1		"	"	"
144	-C ₂ H ₄ CONH ₂	"	"	H	1	"	"	"	"
145	"	H	"	H	1	"	"	"	"
146	-CH ₂ -CH ₂ OH	H	"	H	1	"	"	"	"
147	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	H	"	H	1	"	"	"	"



417381

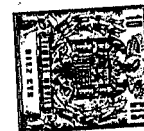
T A B L A IV (Continuación)

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	R ₆	X	Z'	R ₇
141	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	1		-C ₂ H ₅
142	"	"	-CH ₃	H	1	"	"
143	"	"	"	H	1		"
144	-C ₂ H ₄ CONH ₂	"	"	H	1	"	"
145	"	"	H	H	1	"	"
146	-CH ₂ -CH ₂ OH	"	H	H	1	"	"
147	-CH ₂ CH(OH) CH ₃	"	H	H	1	"	"



417381

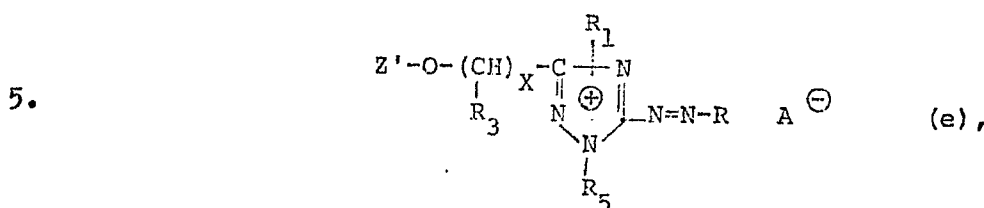
	R ₇	R ₁₀	I
	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	rojo tirando a azul
"	"	"	"
	"	"	"
"	"	"	"
"	"	"	"
"	"	"	"
"	"	"	"



417381

- 45 -

En la tabla V, a continuación, se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes que se obtienen según las indicaciones en los ejemplos 1 y 2. Estos corresponden a la fórmula



donde Z', R, R₁, R₃, R₅ y X tienen los significados indicados en la tabla V. En una ulterior columna I se indica la tonalidad de color del tejido sobre poliacrilonitrilo, fibras de poliéster y poliamida sintéticas, acidamente modificadas.

10. Como anión A[⊖] entren en consideración los mencionados en la descripción.

T a b l a V

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	X	Z'	R	I
148	-CH ₃	-CH ₃	H	1			amarillo tiendo a rojo
149	"	"	H	2	"		"
150	"	"	H	1	"		"



417381

- 46 -

Ejemplo No.	R ₁	R ₅	R ₃	X	Z'	R	I
151	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	1			amarillo tirando a rojo
152	"	"	H	2	"	"	"
153	"	"	H	1		"	"
154	"	"	-CH ₃	1	"	"	amarillo tirando a rojo
155	"	"	H	2	"	"	"
156	"	"	H	1	"		violeta tirando a azul
157	"	"	H	1		"	"
158	"	"	H	1	"		"
159	"	"	-CH ₃	1	"	"	"
160	"	"	H	2	"	"	"



417381

- 47 -

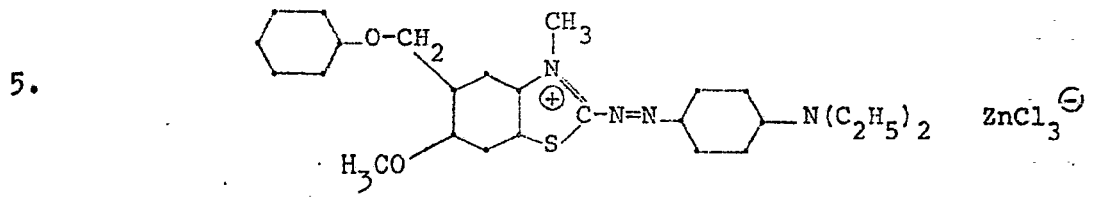
EJEMPLO 161

- 27 partes de 2-amino-5-fenoximetil-6-metoxi-benzotiazol se disuelven en 100 partes de ácido acético glacial y bajo enfriamiento con hielo se mezcla con 90 partes de ácido sulfúrico de manera que la temperatura no sobrepase los 35 -
5. 40°C. A continuación se agregan 100 partes de hielo y a -5 a 0° se gotea una solución compuesta de 7,3 partes de nitrito sódico y 25 partes de agua. La mezcla se sigue agitando bajo enfriamiento durante 1 hora y seguidamente se mezcla con una
10. solución compuesta de 14,9 partes de dietilanilina en 25 partes de ácido acético glacial. La masa de reacción se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y después se ajusta con 170 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico a un pH de 3, manteniéndose la temperatura mediante enfriamiento en 35°. El colorante precipitado se filtra y se
15. lava bien con 100 partes de agua y se seca a 50°C en vacío.
- El componente diazótico de arriba se puede obtener, por ejemplo, de 3-fenoximetil-p-anisidina según la síntesis de benzotiazol de Hegershoff, 21,5 partes del colorante seco y molido se agitan en 200 partes de ácido acético glacial y se mezcla con 2,2 partes de óxido de magnesio. La mezcla se calienta a 60-70°C. En el transcurso de 15 minutos se
20. gotean 13,9 partes de sulfato dimetilico y a continuación se agita durante 3 horas a 70-75°. La mezcla de reacción se diluye con 2000 partes de agua y el colorante se precipita como
- 25.



417381

sal mediante adición de 14 partes de cloruro de zinc y 100 partes de cloruro de sodio. El colorante se filtra, se lava con una solución al 5 % de cloruro de sodio y se seca en vacío a 50°C. Se obtienen 25,6 partes de colorante de fórmula



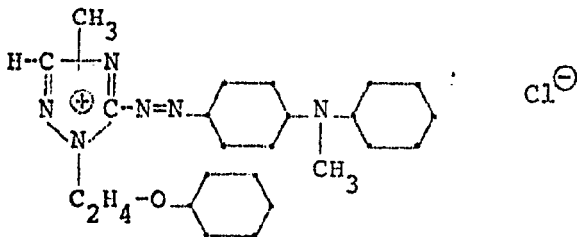
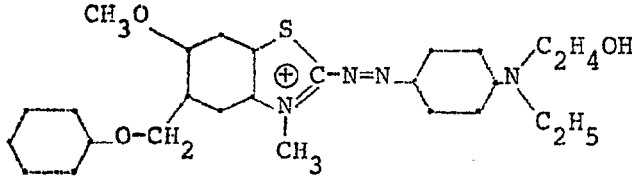
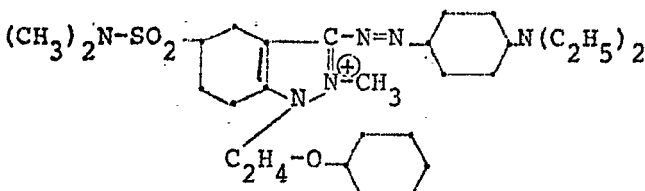
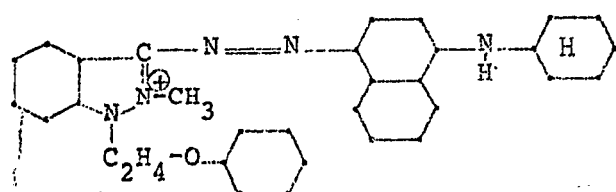
que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y poliéster, acidamente modificadas, en tonalidades azules.

Ejemplo		Tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo
162	<p style="text-align: right;">Cl^-</p>	Rojo tirando a azul
163	<p style="text-align: right;">Cl^-</p>	"



417381

- 49 -

Ejemplo		Tonalidad del tefido sobre poliacrilonitrilo
164		Rubí
165		Azul tirando a verde.
166		Violeta
167		Azúl

Instrucciones de tefido A

20 partes de la sal de colorante descrita en el ejemplo 1 y 80 partes de dextrina se molturan durante 4 horas en un molino de polvo. La misma mezcla de colorante se puede

5.



417381

- 50 -

- obtener mediante amasamiento en 100 partes de agua y secado por pulverización a continuación. 1 parte del preparado, así obtenido, se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y se
5. hierve brevemente. Se diluye con 7000 partes de agua desmineralizada, se agregan 2 partes de ácido acético glacial y a 60°C se introducen en el baño 100 partes de tejido de poli-acrilonitrilo. El material se puede tratar previamente durante 10-15 minutos a 60° en un baño compuesto de 8000 partes de
10. agua y 2 partes de ácido acético glacial.

Se calienta en el plazo de 30 minutos a 98-100°, se hierve durante 1½ hora y se enjuaga. Se obtiene un tejido rojo tirando a azul con buena solidez a la luz y buenas solideces al mojado.

15. 10 partes del colorante mencionado en el ejemplo 1 se disuelven en 60 partes de ácido acético glacial y 30 partes de agua. Se obtiene una solución concentrada, estable, del colorante con un contenido en colorante de aproximadamente un 10 % que, según las instrucciones de teñido de arriba, se puede emplear para teñir poliacrilonitrilo.
- 20.

Instrucciones de teñido B

- 20 partes del colorante del ejemplo 1 se mezclan con 80 partes de dextrina en un molino de bolas durante 48 horas; una parte del preparado así obtenido se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recubre con 200 partes
- 25.

417381

- 51 -

de agua desmineralizada y se hierve brevemente. Con esta solución básica se tinte como sigue:

5. a) Se diluye con 7000 partes de agua desmineralizada, se agregan 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato amónico, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un carrier a base de productos de reacción de óxido etilénico con diclorofenoles y a 60°C se introducen en el baño 100 partes de tejido de poliéster que se ha modificado por grupos ácidos. El material se puede tratar previamente durante 10 - 15 minutos a 60°C en un baño compuesto de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial.

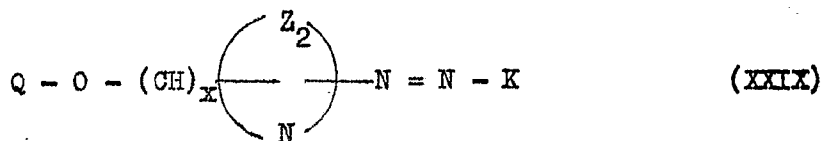
Se calienta en el plazo de 30 minutos a 98-100°C, se hierve durante una hora y se enjuaga. Se obtiene un tejido rojo tirando a azul, igualado, con buenas solideces al mojado.

15. b) Se diluye con 3000 partes de agua desmineralizada, se agregan 18 partes de sulfato de sodio calcinado así como, en cada caso, 6 partes de sulfato amónico y ácido fórmico y a 60°C se introducen en el baño 100 partes de tejido de poliéster que se ha modificado por grupos ácidos. Se calienta en un recipiente cerrado en el plazo de 45 minutos a 110°, la temperatura se mantiene bajo agitación durante una hora, se enfría después en el plazo de 25 minutos a 60°C y el material teñido se enjuaga. Se obtiene un tejido rojo tirando a azul, igualado con buenas solideces al mojado.

20. c) Se procede como bajo b) pero el recipiente cerrado se calienta durante 1 hora a 120°.



- donde R se elige entre hidrógeno, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, trihalogenoalquilo, restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, tanto sustituidos como insustituidos, un resto acilo, grupos acilamino, N-alquilcarbamoilo, N,N-dialquilcarbamoilo, N-alquil-N-aril-carbamoilo, N-alquil-sulfamoilo, N,N-dialquil-sulfamoilo, restos alquilsulfonilo y arilsulfonilo, restos arilo, aralcoxi, ariloxi y naftoxi, un resto carbonato de alquilo, un resto ariloxialquilo y un resto arilazoico; R₁ se elige entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido; x se elige entre los números 1, 2 y 3; y se elige entre los números 1, 2, 4 y 5; A[⊖] es un anión; K significa el resto de un componente de copulación libre de grupos que le hacen soluble en agua y de grupos ariloxialquilo; Z significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo heterocíclico conteniendo como mínimo cinco miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido, pero sin embargo libre de grupos que le hagan soluble en agua, y el anillo contiene como mínimo tanto un grupo cuaternario como ternario, con el cual pueden estar condensados, tanto anillos aromáticos como heterocíclicos; y los anillos aromáticos B, y/o B₁, y/o B₂ pueden estar ulteriormente sustituidos tanto por anillos carbocíclicos como heterocíclicos condensados que están libres de grupos catiónicos y que los hagan solubles en agua, caracterizado porque un compuesto azóico de fórmula



417381

- 54 -



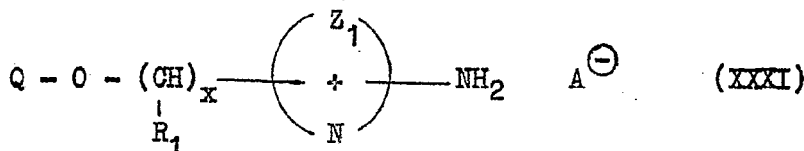
- en la que Z_2 significa el resto de los átomos o grupos de átomos necesarios para la formación de un anillo, conteniendo como mínimo cinco miembros, insaturado, tanto sustituido como insustituido, pero libre de grupos que le hagan soluble en agua, y el anillo contiene como mínimo un grupo tanto cuaternizable como ternizable, con el cual, en caso dado, pueden estar condensados anillos tanto aromáticos como heterocíclicos y el anillo B puede estar ulteriormente sustituido, por ejemplo, por anillos tanto carbocíclicos como heterocíclicos que estén libres de grupos catiónicos y que le hagan soluble en agua, se cuaterniza cuanto se terniza correspondiendo a cada grupo catiónico un grupo aniónico.
- 5.
- 10.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un compuesto de fórmula (XXIX) se cuaterniza con un compuesto de fórmula



donde A significa un resto transformable en un anión A^- .

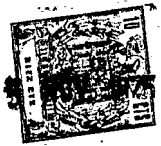
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto diazónico de una amina de fórmula



se copula con un componente de copulación de fórmula



- 55 - 41738 1^a



4.- Procedimiento para la obtención de compuestos azóicos básicos, libres de grupos ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 55 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 NOV. 1975
SANDOZ A.G.

J. GÓMEZ ACEBO Y CAJUELO
Ingeniero Químico L. García Fernández