



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 602-Sp.

F.C. 28-11-75

Int. Cl. C09B

423478

Memoria Descriptiva

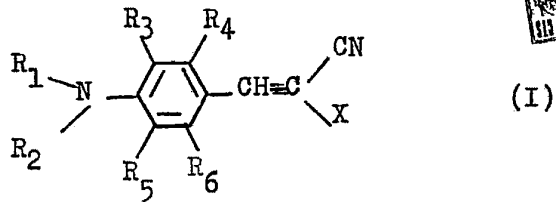
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DE ESTIRILO,
LIBRES DE GRUPOS IONOGENOS.-

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

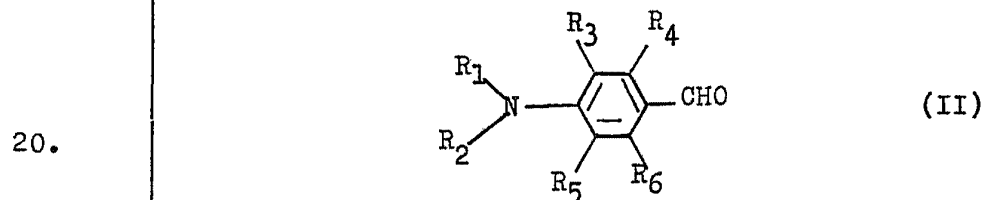
El objeto de la presente invención es un nuevo procedimiento para la obtención de colorantes de estirilo insolubles en agua, libres de grupos ionógenos, de fórmula general:

423478



5. en la que R₁ significa alquilo o arilo, R₂ significa hidrógeno, alquilo o arilo, R₃-R₆ significan hidrógeno o sustituyentes no ionógenos, preferentemente alquilo, alcoxi, nitro o halógeno, o R₁ con R₃, o bien R₅, juntos representan los miembros restantes de un sistema de anillo de 5 o de 6 miembros, conteniendo ulteriores heteroátomos, X significa un grupo ciano o acilo, y los mencionados restos alquilo, alcoxi, arilo y acilo, pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos.
- 10.

15. Los compuestos de estirilo de la fórmula indicada, que como es sabido, representan valiosos colorantes textiles, se obtenían hasta ahora exclusivamente haciendo reaccionar aldehídos, de fórmula:



con compuestos metilen-activos, de fórmula:



25. en presencia de catalizadores básicos bajo las condiciones de reacción según "Knoevenagel".

30. Este método de procedimiento tiene sin embargo la desventaja de que los aldehídos (II) a emplear, por regla general, son unos compuesto de obtención relativamente

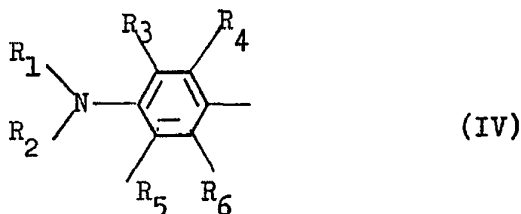
423478

- 3 -



dificil. En muchos casos se trata aquí de aceites muy viscosos o bién de compuestos de bajo punto de fusión que, por lo general, solamente se pueden purificar por destilación en alto vacio o bién por disolución y precipitación en disolventes orgánicos bajo elevadas pérdidas en rendimiento. Se ha descubierto ahora que en forma sencilla y con muy buenos rendimientos generales se pueden obtener colorantes de estirilo tratando, en una reacción en un solo recipiente, las aminas, de fórmula general:

10.



15.

en la que $R_1 - R_6$ tienen el significado de arriba, como mínimo con un equivalente de un reactivo de "Vilsmeier", el reactivo de "Vilsmeier" sin reaccionar se destruye, mediante adición de bases se ajusta un pH superior a 4 y, a continuación, y sin aislamiento intermedio, se deja actuar un compuesto metilen-activo, de fórmula

20.



25.

donde X tiene el significado arriba indicado.

Los aumentos en rendimiento que se pueden lograr con el nuevo procedimiento, en comparación con el procedimiento hasta ahora utilizado, se encuentra por lo general en un 20 a 50 %, referido a los productos de partida (III) y (IV).

30.

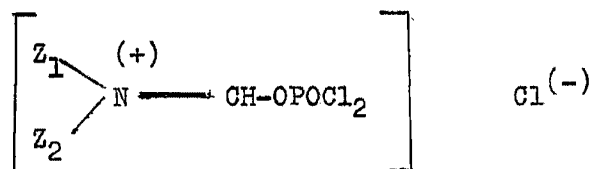


Bajo reactivos de Vilsmeier se han de entender, en el sentido más amplio, aquellos compuestos transmisores de grupos carbonilo tal y como se obtienen en forma conocida (véase por ejemplo Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie"; tomo VIII/1, páginas 29 y siguientes), mediante tratamiento de carbonamidas con haluros de ácidos especiales, tales como POCl_3 , SOCl_2 y COCl_2 .

5.

En especial se han de considerar como reactivos de Vilsmeier aquellos compuestos tal y como se definen con más detalles por Bossard y Zollinger en Helv. chim. acta 42, 1659 (1959) y que corresponden a la fórmula general:

10.



15.

en la que Z_1 significa hidrógeno, metilo o etilo, Z_2 significa Z_1 o fenilo, o Z_1 y Z_2 juntos forman los miembros restantes de un anillo piperidínico o morfolínico.

20.

Carbonamidas adecuadas para la obtención de reactivos son N-metil-formamida, N-etilformamida, di-N,N-butylformamida, N-metilformamida, N-benzil-N-metilformamida, N-formilpiperidina, N-formilmorfolina y ante todo, N,N-dimetilformamida.

25.

Han demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de un reactivo de Vilsmeier obtenido de dimetilformamida y POCl_3 . Como medio de reacción para la reacción de la presente invención entra especialmente en consideración carbonamida en exceso, así, por ejemplo, dimetilformamida.

30.

Las temperaturas de reacción pueden oscilar entre un amplio margen.



La reacción del componente amino IV con el reactivo de Vilsmeier se efectúa por lo general a temperaturas de 20 a 90°C, preferentemente de 50 a 70°C.

5. La descomposición del reactivo de Vilsmeier en exceso, así como la graduación del pH necesario, se efectúa a temperaturas de 10 a 80°C, preferentemente 30 a 60°C.

10. La última etapa de reacción, la reacción con un compuesto metilénactivo, se efectúa ventajosamente entre 50 y 80°C. Para completar la reacción se recomienda aquí seguir agitando durante algún tiempo a esta temperatura, siendo suficiente por lo general 2 horas.

La presencia de una sustancia tensioactiva puede tener aquí una influencia favorable sobre la cristalización o bién la pureza del colorante que se forma.

15. Con preferencia se emplean compuestos no ionógenos, especialmente el producto de oxietilación del alcohol oleílico con aproximadamente 20 moles de óxido etilénico.

20. Al enfriar se precipita el colorante estirénico formado en rendimiento casi cuantitativo y se puede aislar en forma pura mediante succión.

La preparación del reactivo de Vilsmeier y la reacción del mismo con (IV) se efectúa en la forma usual. La secuencia de estas reacciones no tienen ninguna influencia sobre el desarrollo de la reacción.

25. La descomposición el reactivo de Vilsmeier en exceso se efectúa en forma en sí conocida con compuestos que con tienen grupos hidroxilo tales como agua, alcoholes alifáticos, de bajo peso molecular, ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, así como con aminas sencillas; como ejemplos sean mencionadas: metanol, etanol, n- e i-propanol,

30.



n-, i- y t-butanol, n- e i-pentanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico; amoniaco, dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dietanolamina, morfolina, piperidina, piridina, y otros más, así como mezclas de los mismos.

5. Sin embargo ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de alcoholes alifáticos, especialmente metanol y etanol.

10. La cantidad de compuestos, que contienen grupos OH, o bien de aminas, necesaria para la descomposición de reactivo de Vilsmeier sin reaccionar es en cada caso distinto y por lo tanto no se puede calcular con exactitud por adelantado. En la realización práctica de este procedimiento se procede por lo tanto, goteando cuidadosamente (debido a la reacción exotérmica) una cantidad tal del compuesto que contiene grupos OH, o bien de la amina, hasta que la reacción exotérmica haya cesado y el medio de reacción se pueda agitar bien.
- 15.

20. Por lo general son suficientes para esta finalidad 0,5 a 5,0 equivalentes del correspondiente compuesto de descomposición (por ejemplo metanol) referido al haluro de ácido necesario para la sintetización del complejo de Vilsmeier (por ejemplo, oxiclорuro de fósforo).

25. El margen pH preferente para la condensación con los compuestos metilen-activos (III) se encuentra entre 6,5 y 9.

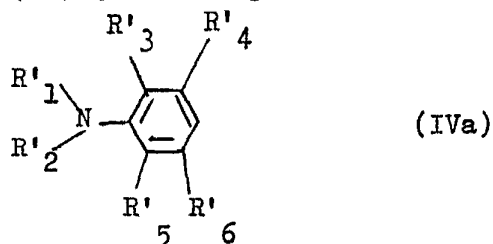
30. Las bases adecuadas para ajustar este pH son las bases inorgánicas, tales como NaOH, KOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, CH₃COONa, MgO o amoniaco, así como las bases orgánicas, tales como piridina, piperidina, quinolina, trietilamina, dimetilamina, dietanolamina, hexahidrodimetilanilina y otras, así como las mezclas de los mismos. Las bases orgánicas se



pueden emplear aquí en forma de sus sales, preferentemente acetatos.

Como productos de partida para la reacción de la presente invención entran preferentemente en consideración aquellas aminas (IV) que corresponden a la fórmula (IVa):

5.

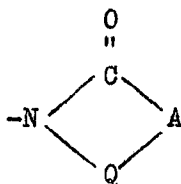


10.

en la que R'_1 significa un resto $C_1 - C_6$ alquilo de cadena recta, ramificado, cíclico, saturado o insaturado, que puede llevar ulteriores sustituyentes, tales como por ejemplo, arilo, alcoxi, alquilmercapto, ariloxi, arilmercapto, heterilmercapto, alquilcarboniloxi, arilcarboniloxi, alquiloxicarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, arilaminocarboniloxi, alcoxicarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, halógeno, ciano, el resto:

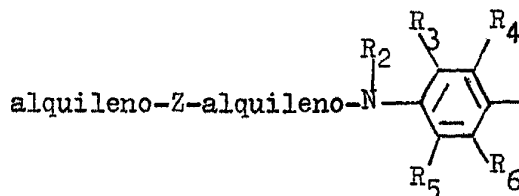
15.

20.



donde Q significa CO, SO₂ o CH₂ y A significa orto-arileno o C₂ - C₃-alquileno, o en la que R'_1 significa el resto:

25.



donde Z significa un enlace directo o un miembro de puente, tal como: O, S, SO, SO₂, NR, -O-CO-O-,

30.



Los restos fenilo con fenileno o bien fenoxi en caso dado sustituidos llevan preferentemente los siguientes sustituyentes: C₁-C₃-alquilo, C₁-C₃-alcoxi, C₂-C₅-alcoxicarbonilo, halógeno, nitro, ciano y fenoxi.

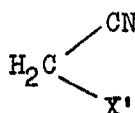
5. Las aminas (IV) se conocen por la siguiente literatura de patentes, o bien se obtienen según los métodos allí descritos:

Patentes americanas: 2.226.054, 2.583.551, 2.583.614, 2.849.447, 2.850.520, 2.936.319, 3.247.211, 3.260.737, 3.326.960, 3.349.098, 3.390.168, 3.422.133, 3.453.270, 3.453.280, 3.483.218, 3.555.016, 3.597.434, 3.631.049, 3.635.957, 2.909.561, patentes británicas:

10. 1.110.714, 1.124.866, 1.138.582, 1.147.125, 1.212.204, 1.049.315.

15. así como de las patentes belgas 771.797, 773.313.

Compuestos metilen-activos (III) adecuados son preferentemente aquellos de fórmula



20.

donde X' significa un grupo ciano o uno de los siguientes restos acilo: alquylcarbonilo, arylcarbonilo, alcoxicarbonilo, heterylcarbonilo, ariloxycarbonilo, alquylsulfonilo, arilsulfonilo, carbamoilo, aralcoxicarbonilo, N-alquylcarbamoilo, y N,N-dialquylcarbamoilo.

25.

Bajo "alquilo" o bien "alcoxi" - mencionados en relación arbitraria - se han de entender aquí aquellos restos de alquilo o bien de alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y que pueden estar sustituidos por OH, F, Cl, Br, CN, C₁-C₃-alcoxi, o C₂-C₄-alquylcarboniloxi, mientras ba-

30.



jo "arilo" o bién "ariloxi" se han de entender preferente-
mente restos fenilo o bién fenoxi, que pueden estar sustitui-
dos por Cl, F, Cl, C₁-C₄-alcoxi, NO₂, CN, C₁-C₄-alquilo, fe-
noxi, y otros.

5. Restos aralcoxicarbonilo adecuados son los restos
fenilo-C₁-C₄-alcoxicarbonilo.

Para la expresión "heterilo" vale la definición da-
da más arriba.

10. Como ejemplos sean mencionados los siguientes com-
puestos metilenactivos: dinitrilo de ácido malóico, cianace-
tato de metilo, cianacetato de etilo, cianacetato de n-propi-
lo, cianacetato de n-butilo, cianacetato de n-amilo, benzoil-
acetónitrilo, 4-cloro-benzoilacetónitrilo, 4-toluilacetoni-
trilo, 2-fenilacetónitrilo, 2-furoilacetónitrilo, metilsulfo-
nilacetónitrilo, etilsulfonilacetónitrilo, fenilsulfonilace-
15. tonitrilo, 4-tolilsulfonilacetónitrilo, benzilsulfonilaceto-
nitrilo, cianacetamida, cianacetometilamida, cianacetodi-
metilamida, cianacetodietilamida, cianacetato de fenileti-
lo, de benzilo, de fenilpropilo.

20. Además, se pueden emplear los compuestos metilen-
activos mencionados en la literatura de patentes arriba
señalada.

El procedimiento de la presente invención se expli-
ca con más detalle en base de los siguientes ejemplos de
ejecución característicos:

25. Las partes mencionadas son partes en peso siempre
que no se indique lo contrario. Los rendimientos señalados
se refieren a la amina empleada (IV), si falta una indica-
ción de cantidad, entonces se refiere el cálculo a la eta-
pa previa mencionada cuantitativamente.

30. Las indicaciones de temperatura se entienden co-

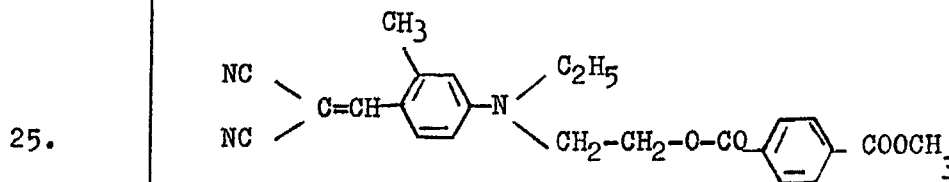


mo grados centígrados. La palabra "emulsionante" representa el producto de reacción de alcohol oleílico con unos 20 moles de óxido etilénico.

Ejemplo 1

5. Se hacen reaccionar 39,5 partes de N-cloroetil-N-etil-m-toluidina en 49 partes de dimetilformamida con 45 partes de la sal potásica del ácido 4-carbometoxibenzoico calentando durante 4 horas a 130 - 140°C a la N-etil-N-β-(4'-carbometoxibenzoiloxi)-etil-m-toluidina. Después se enfría el preparado
10. a 50°C y a 50 - 60°C, se mezcla en el plazo de media hora con 34 partes de oxicloloruro de fósforo. La fusión se sigue agitando durante unas 15 horas a 60 - 65°C. A continuación se enfría a 40 - 45°C y en el transcurso de 1/2 hora se gotean, a 40 - 50°C, 120 partes de metanol a este preparado. Mediante adición
15. de unas 50 partes de amoniaco concentrado se ajusta a continuación a un pH de aproximadamente 8.

- Después se le agrega al preparado 13,8 partes de dinitrilo de ácido málico y el preparado de sigue condensando aún durante 2 horas a 50 - 60°C con lo que el colorante se separa en forma cristalina. Después de enfriar a temperatura
20. ambiente se separa por succión el colorante precipitado, de fórmula:



y se lava ulteriormente con 120 partes en peso de metanol.

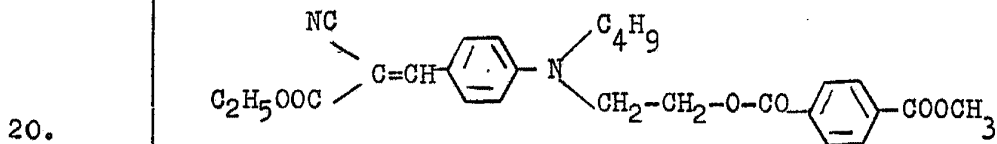
- Se obtienen 71 partes (85 % de teórico) de un colorante que tiñe las fibras de poliéster y poliamida así como
30. la seda de triacetato en tonalidades claras amarillas, tiran-



do a verde, de muy buena solidez a la luz, al mojado y a la sublimación.

Ejemplo 2

5. Se mezclan 42,3 partes de N-butil-N-cloroetilánilina con 49 partes de dimetilformamida y 45 partes de la sal potásica del ácido 4-carbometoxibenzoico y se calienta durante 30 horas a 130 - 140°C. La N-butil-N-β-(4'-carbometoxibenzoilo-
10. xi)-etilánilina, formada en rendimiento prácticamente cuantitativo, se mezcla entonces sin aislamiento intermedio a 50 - 60°C en el plazo de 1/2 hora con 34 partes de oxiclóruo de fósforo y se sigue agitando durante 10 - 15 horas a esta temperatura. La fusión se vierte a continuación, a temperatura ambiente, en 120 partes de etanol. Mediante adición de unas 40 partes de lejía sódica al 50 % se ajusta el pH a aproximadamente 5.
15. Después se agregan 24,5 partes de cianacetato de etilo y el preparado se hierve durante 2 horas bajo reflujo. Al enfriar cristaliza el colorante estirilico, de fórmula:



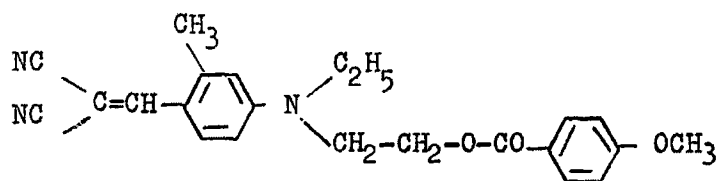
- en rendimiento casi cuantitativo. Este se separa por succión y se lava con 150 partes de etanol. Se obtienen 85 partes (89 % del teórico) de un colorante amarillo del punto de fusión 119 - 121°C. Resultados similarmente buenos se obtienen
25. si bajo las condiciones de reacción mencionadas en el ejemplo anterior, al emplear correspondientes compuestos de partida, se preparan aquellos colorantes que se describen en las patentes británicas 1.027.026 y 1.049.315.



Ejemplo 3

5. Se calienta una mezcla de 39,5 partes de N-cloroetil-N-etil-m-toluidina y 52 partes de dimetilformamida con 40,5 partes de la sal potásica del ácido 4-metoxibenzoico durante 4 horas a 130 - 140°C. Después de enfriar a 50°C se le gotean al preparado 35 partes de oxocloruro de fosforo. La fusión se sigue agitando durante 10 - 15 horas a 70 - 80°C, se enfría a 40°C y lentamente se mezcla con 140 partes de isopropanol. El preparado se ajusta a continuación con 11 partes de piperidina y 48 partes de amoníaco concentrado a un pH de aproximadamente 8, y después se mezcla con 14 partes de dinitrilo de ácido maloico. El preparado se sigue agitando durante algunas horas a 60 - 65°C, se enfría a temperatura ambiente, con lo que se precipita el colorante estirílico, de fórmula:

15.



20. en forma de cristales amarillos. El colorante se separa por succión y se lava con 150 partes de metanol. Se obtienen 67,5 partes (87 % del teórico) de un colorante del punto de fusión 145 - 148°C.

25. Resultados similares de buenos se obtienen si bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo anterior 3, al emplear los materiales de partida correspondientes, se preparan aquellos colorantes que se describen en la patente británica nº 1.138.582.

Ejemplo 4

30. A la solución de 10,15 partes en sodio en 200 partes de etanol absoluto se agregan consecutivamente 73,5 par-



tes de 2-mercaptobenzotiazol y 79,0 partes de N-etil-N-(β -cloroetil)-m-toluidina y la mezcla se calienta durante 6 horas bajo reflujo.

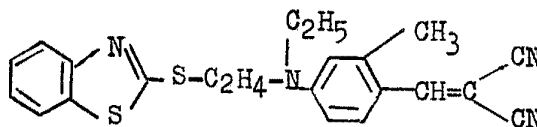
5. Después de enfriar se vierte la solución en 1.000 partes de agua, se ajusta a un pH de 9 - 10 y el aceite precipitado se recoge en cloroformo. La solución clorofórmica se lava en la forma usual con agua, se seca sobre cloruro de calcio y se evapora.

10. Se obtienen 127,2 partes de N-etil-N-(β -benzotiazolilmercaptoetil)-m-toluidina en bruto como residuo oleaginoso. Se disuelven 65,6 partes de esta base de toluidina en 43,8 partes de dimetilformamida, en el plazo de una hora y por debajo de 50°C se gotean 34 partes de oxiclорuro de fósforo y la mezcla se agita durante unas 15 horas a 60 - 65°C. Se deja enfriar entonces a unos 40°C y se mezcla - al principio gota a gota y refrigerando desde el exterior a 40 - 50°C hasta

15. terminar la reacción exotérmica - con un total de 150 partes el volumen de metanol, se introducen 7 partes de emulsionante y mediante goteado de unas 55 partes en peso de amoniacо acuoso concentrado bajo enfriamiento con agua se ajusta un pH de

20. 7 - 8. Seguidamente se agrega la solución de 13,8 partes de malodinitrilo en 15 partes de metanol, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 50 - 60°C y después de enfriar se separa por succión el colorante precipitado, de fórmula:

25.



30. El producto se lava con 150 partes del volumen de metanol, después con 750 partes de agua caliente y, después

423478

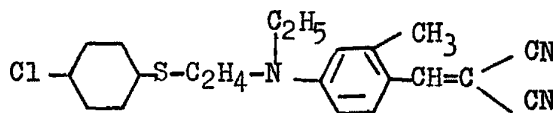
- 15 -



de secar a 70°C en el armario secador de vacío, se obtienen 70,6 partes de colorante (87,5 % de la teoría) de punto de fusión 190 - 192°C.

Ejemplo 5

5. Se hacen reaccionar 27,5 partes de N-etil-N-β-(4'-clorofenilmercapto)-etil-m-toluidina, obtenida de N-etil-N-(β-cloroetil)-m-toluidina y 4-clorotiofenol análogo al ejemplo 4, como producto en bruto - al igual que allí descrito -, con 19,7 partes de dimetilformamida y 15,3 partes de oxiclóruo de fósforo, después de enfriar la mezcla a 40°C se descompone en el plazo de 30 minutos como máximo a 40 - 50° con 68 partes el volumen de metanol, se agregan 3,15 partes de emulsionante y goteando 25,5 partes el volumen de metanol, se agregan 3,15 partes de emulsionante y goteando 25,5 partes el volumen de amoníaco concentrado acuoso se ajusta a un pH de 8. Seguidamente se agrega la solución de 6,28 partes de malodinitrilo en 10 partes de metanol, se agita durante 3 horas a 50 - 55°C, después de enfriar se separa por succión el colorante amarillo obtenido, se lava con unas 100 partes de volumen de metanol y después con agua. Después de secar a 50°C en vacío asciende el rendimiento a 29,8 partes de colorante (86,9 % del teórico) de la constitución:



25.

con un p.f. de 118 - 120°C.

Rendimientos excelentemente comparables de colorantes amarillos correspondientes se obtienen también al emplear otros compuestos de mercapto o bien tiofenoles, tal y como se emplean en la patente americana 3.635.957 y en la publi-

30.

423478



cación alemana DOS 1.569.698, cuando se realiza el procedimiento de la presente invención como descritos en los ejemplos 4 y 5. No es imprescindible elaborar las bases de toluidina antes de su formilación con agua, pues es suficiente para la realización del procedimiento liberar por lo general las bases previamente lo más posible de etanol por evacuación.

5.

Ejemplo 6

10.

Se disuelven 76,5 partes de la mezcla de isómero de la reacción de óxido estirénico con N-etil-m-toluidina en 100 partes de dimetil formamida, se agregan 39,3 partes de fenilisocianato y se calienta durante 3 horas a 60 - 65°C.

15.

Bajo enfriamiento a menos de 50°C se gotean a continuación 60 partes de oxiclорuro de fósforo y se sigue agitando a 50°C durante otras 15 horas. La mezcla se descompone dejando fluir 264 partes en volumen de metanol (en el plazo de unos 20 minutos; máximo 40 - 50°C de temperatura interior), se agregan 10,5 partes emulsionante, mediante adición de

20.

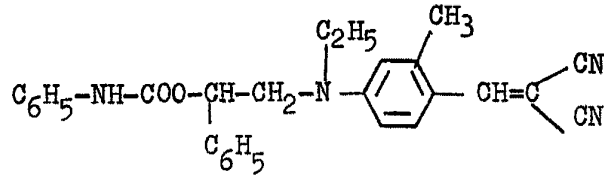
99,4 partes en volumen de amoniaco acuoso concentrado (refrigeración exterior) a un pH de 7,5 - 8 y después de mezclar con una solución de 20,7 partes de malodinitrilo en 30 partes en volumen de metanol, se calienta durante 3 horas a unos 70°C. El colorante cristalizado se separa por succión

25.

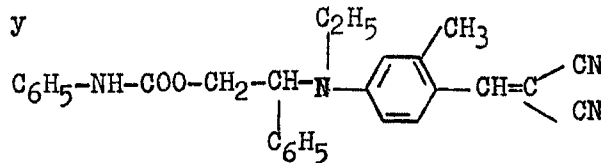
después de enfriar el preparado, se lava con 250 partes en volumen de metanol y a continuación bien con agua caliente. Después de secar en vacío a 50°C se obtienen 96,8 partes de colorante (71,5 % del teórico) del punto de fusión 164 - 168, que representa una mezcla de los siguientes isómeros:

423478

- 17 -



5.



10.

Rendimientos superiores similares en colorantes se obtienen también al emplear el procedimiento de la presente invención en otros productos de reacción de óxido de estireno con bases de anilina, tal y como se emplean en la publicación alemana DOS 2.147.811 para la obtención de colorantes.

15.

Ejemplo 7

Se recogen 23,2 partes de N-etil-N-β-(4'-fenilfenoxi)-etil-m-toluidina (p.f. 90 - 92°C; obtenida análogo al ejemplo 4 de 4-hidroxi-bifenilo) en 30,6 partes de dimetilformamida y, en la forma anteriormente descrita, se hacen

20.

reaccionar con 13 partes de oxiclorigo de fósforo durante 15 horas a 50°C y la mezcla se descompone a continuación mediante goteado de 60 partes en volumen de metanol. Se mezcla con 3,5 partes de emulsionante, en la forma usual se ajusta con 22 partes en volumen de amoníaco acuoso concentrado

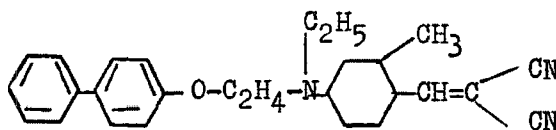
25.

a un pH de 7,5 - 8, se agregan 4,85 partes de malodinitrilo, disueltos en 10 partes en volumen de metanol, y mediante agitación durante 3 horas a 70°C se hace reaccionar al colorante estirilico. Después de la elaboración usual del producto pulverulento precipitado se obtienen 25,4 partes de colorante (89,0 % del teórico) del punto de fusión 125 -

30.



127°C, y de la estructura:



5.

Con rendimientos similarmente excelentes permite el procedimiento de la presente invención también la obtención de ulteriores colorantes según la patente británica 1.110.714, evitándose el aislamiento intermediario de los aldehídos correspondientes.

10.

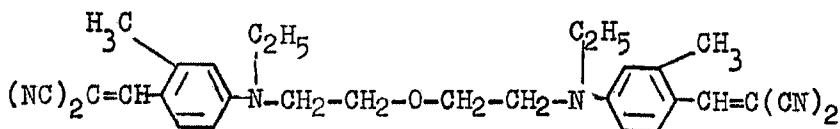
Ejemplo 8

15.

Se disuelven 17,0 partes de β, β' -bis-(3-metil-N-etil-anilino)-dietiléter, en 21,9 partes de dimetilformamida y en la forma usual se hacen reaccionar con 18,4 partes de oxidloruro de fósforo durante 15 horas a 50°C. Después se introducen, bajo enfriamiento, 81 partes en volumen de metanol, 3,5 partes de emulsionante, con aproximadamente 31 partes en volumen de amoniaco acuoso concentrado se ajusta a un pH de 7,5 - 8 y finalmente se agrega la solución de 6,9 partes de malodinitrilo en 10 partes en volumen de metanol y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas a 70°C. El colorante cristaliza ya bajo calor y, después de enfriar, el preparado se separa por succión y se lava en la forma usual con metanol y agua y se seca en vacio a 50°C. Rendimiento 22,0 partes (89,4 % de la teoría) de polvo cristalino amarillo amarronado de p.f. 161 - 164,5°C, de fórmula:

20.

25.



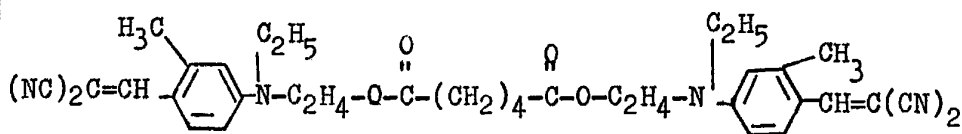
30.



5. Muy buenos rendimientos en colorantes se obtienen también al hacer reaccionar otras bases de anilina de la patente suiza 492.758 y 516.628 según el procedimiento de la presente invención análogo a este ejemplo. Esto se confirma mediante el siguiente ejemplo.

Ejemplo 9

10. Se agitan 46,8 partes del éster de ácido adípico de N-etil-N-(β-hidroxiethyl)-m-toluidina del p.f. 72 - 73°C en 44 partes de dimetilformamida y en la forma detallada al principio se hace reaccionar con 36,8 partes de oxiclorigo de fósforo agitando durante 15 horas a 50°C. Para la descomposición de la mezcla se vierten bajo enfriamiento 162 partes en volumen de metanol, se agregan 7 partes de emulsionante y con 62 partes en volumen de amoniacu acuoso concentrado, se
 15. ajusta a un pH de 7,5 - 8. Después de agregar 13,8 partes de malodinitrilo, disueltos en 20 partes en volumen de metanol se deja reaccionar durante 2 horas a 70°C. Después de enfriar se separa por succión el colorante amarillo precipitado y se seca en la forma usual. Rendimiento 53,9 partes (87,0% del
 20. teórico) del colorante de la constitución:



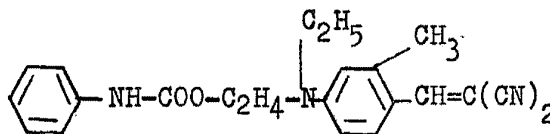
25. con p.f. 123 - 128°C.

Ejemplo 10

30. Se disuelven 28,3 partes de N-etil-N-β-(fenil-carbamoiloxi)-etil-n-toluidina (de p.f. 93 - 95°C) en 45 partes de dimetilformamida y en la forma usual se hace reaccionar con 18,4 partes de oxiclorigo de fósforo durante 15 horas



- a 50°C. Después de la metanólisis mediante adición de 81 partes en volumen de metanol se agregan 3,5 partes de emulsionante y la mezcla se ajusta a unas 31 partes el volumen de amoníaco acuoso concentrado bajo enfriamiento a un pH 7,5 - 8. A continuación se mezcla con la solución de 6,7 partes de malodinitrilo en 10 partes el volumen de metanol, se agita durante 3 horas a 70°C y dejando fluir 200 partes de metanol acuoso al 50% se precipita el colorante en forma cristalina. Después de la elaboración usual asciende el rendimiento a 31,1 partes de colorante (87,3 % de la teoría) del p.f. 141- 142 y de fórmula:



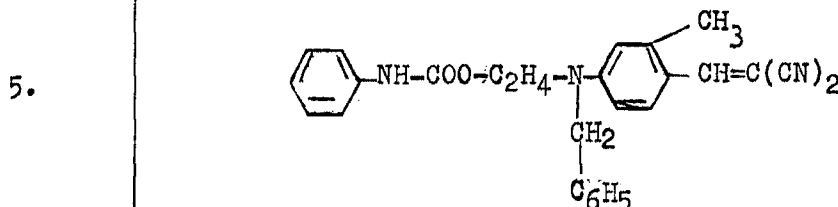
15. Con rendimientos similarmente excelentes se pueden obtener según el procedimiento de la presente invención también los demás colorantes de la publicación alemana DAS 1.067.156 y de la patente japonesa 70 28026.
20. Ejemplo 11
Se disuelven 24,1 partes de N-benzil-N-β-hidroxi-etil-m-toluidina en 32,0 partes de dimetilformamida, se agregan 13,1 partes de fenilisocianato y calentando durante 3 horas a 60 - 65°C se logra la formación completa de uretano.
25. Se gotean entonces en la forma usual 20,0 partes de oxiclórico de fósforo y se agita durante 15 horas a 50 - 55°C. Después de descomponer la mezcla de Vilsmeier con 81 partes en volumen de metanol se agregan 3,5 partes de emulsionante y el pH se ajusta a 7,5 - 8 mediante goteado de unas
30. 31 partes el volumen de amoníaco acuoso concentrado. Se agre-

423478

- 21 -



gangan entonces 6,9 partes de malodinitrilo, disueltos en 10 partes en volumen de metanol, y el preparado se agita durante 3 horas a 70°C. Se precipita así el colorante de fórmula



en forma de cristales naranja y se aísla en la forma usual.

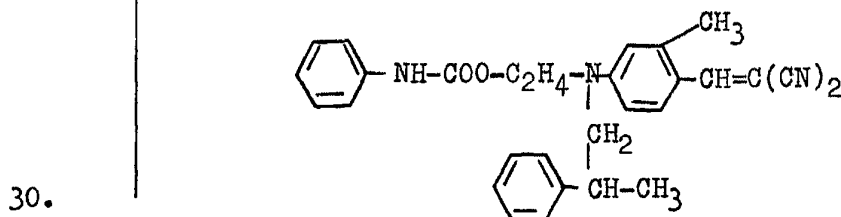
10. Este funde a 143 - 144°C siendo, su rendimiento de 34,9 partes (80,1 % del teórico).

Análogo al ejemplo comunicado se obtienen, según el procedimiento de la presente invención, también los demás colorantes de las publicaciones alemanas DOS 2.042.498 y 2.147.810 con muy buenos rendimientos.

15. Ejemplo 12

20. Se hacen reaccionar 26,9 partes de N-(β-fenilpropil)-N-(β-hidroxietil)-m-toluidina en 22,0 partes de dimetilformamida, análogo al ejemplo 11, con 13,1 partes de fenilsocianato, a continuación se agregan 20,0 partes de oxiclورو de fósforo para completar la formilación de Vilsmeier y a continuación se procede como descrito en el ejemplo 11 con la diferencia de que el colorante se precipita como resina mediante adición de 250 partes de agua.

25. Se separa, se lava con agua y se seca en vacío a 50°C. Se obtienen 45 partes del colorante amarillo (97 % en la teoría), de fórmula:





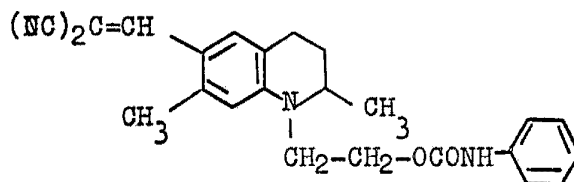
en forma de una resina frágil, marró amarilla.

En igual forma se pueden obtener según el procedimiento de la presente invención, en excelentes rendimientos, los ulteriores ejemplos de la publicación alemana DOS 2.058.405.

Ejemplo 13

5. Se disuelven 20,5 partes de 2,7-dimetil-N-(β -hidroxietil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina de 22,0 partes de dimetilformamida, después de mezclar con 13,1 partes de fenilisocianato se completa la formación de feniluretano mediante calentamiento durante 3 horas a 60 - 65°C y después se formula, según Vilsmeier, goteando 20 partes de oxiclóruo de fósforo y agitando a continuación durante 15 horas a unos 50°C. La mezcla se descompone, como descrito en los ejemplos anteriores, con 81 partes de volumen de metanol y después de introducir 3,5 partes de emulsionante, ajustar el pH a 7,5 - 8 mediante goteado de 31 partes en volumen de amoníaco acuoso concentrado y agregar la solución de 6,9 partes de malodinitrilo en 10 partes el volumen de metanol, se hace reaccionar al colorante durante 3 horas a 70°C. El producto se obtiene primeramente en forma oleaginosa, pero después de un largo agitado cristaliza totalmente. Mediante la elaboración usual se obtienen 35,4 partes de (88,5 % del teórico) del colorante, de estructura:

25.



30.

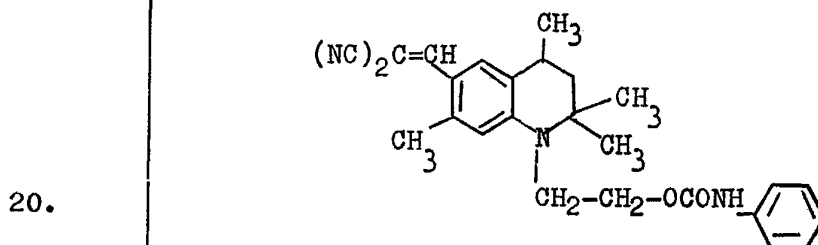
del p.f. 120 - 122°C.

423478

- 23 -

Ejemplo 14

5. Análogo al ejemplo 13, se hacen reaccionar 23,3 partes de 2,2,4,7-tetrametil-N-(β -hidroxietil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina en 55 partes de dimetilformamida con 13,1 partes de fenilisocianato durante 3,5 horas a 60 - 65°C, se agrega entonces el preparado de 20 partes de oxiclورو de fósforo y se agita durante 15 horas a 50°C. Según la presente invención se mezcla entonces con 81 partes en volumen de metanol, se agregan 3,5 partes de emulsionante y a continuación, hasta un pH
10. de 7,5- 8 unos 31 partes de amoniaco acuoso concentrado, seguido de una solución de 6,9 partes de malodinitrilo en 10 partes el volumen de metanol. Durante la reacción de 3 horas de duración a 70°C se precipita el colorante amarillo y se separa, como descrito en los ejemplos anteriores. Se obtienen
15. 36,4 partes del producto (85,1 % del teórico), de fórmula:



con un p.f. de 171 - 174°C.

25. Como los colorantes de los ejemplos 13 y 14 se pueden preparar según el procedimiento aquí indicado también los demás colorantes de la publicación alemana DAS 1.292.280, así como los colorantes de las patentes US 3.597.434 y 3.631.049, con excelentes rendimientos.

30. En forma correspondiente y con resultados no menos excelentes se obtienen, según el procedimiento de la presente



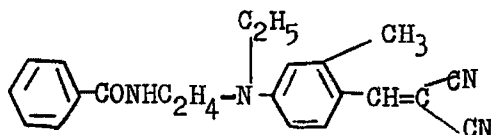
invención, también los colorantes similares estirílicos del tipo 1,2,3,4-tetrahidrobenzo(b)-1,4-oxazina, que se describen en la patente americana 3.453.270 y del tipo 2,3-dihidroindol, conocidos por la publicación alemana DOS 1.959.706.

5.

Ejemplo 15

Se gotean 30 partes de oxiclóruo de fosfórico a menos de 50°C en una solución de 28,2 partes de N-etil-N-(β-benzamidoetil)-m-toluidina en 40 partes de dimetilformamida y, agitando a continuación durante 15 horas, se deja terminar de reaccionar a 50°C. Después de enfriar se mezcla en la forma usual la mezcla con 90 partes en volumen de metanol, se agregan 3,5 partes de emulsionante y el pH se ajusta a 7,5 - 8 mediante goteado de unas 55 partes en volumen de amoníaco acuoso concentrado. Después de agregar 6,9 partes de malodinitrilo, disueltos en 10 partes en volumen de metanol, se calienta durante 3 horas a 70°C. El colorante se cristaliza mientras tanto y después de enfriarse la mezcla se separa por succión y se lava y seca en la forma usual. El rendimiento asciende a 30,8 partes (86,0 % del teórico) del colorante de la estructura:

20.



25.

del punto de fusión 166 - 167°C.

En rendimientos similares de buenos suministra el procedimiento de la presente invención, también los demás colorantes de este tipo descrito en la patente británica 1.263.257.

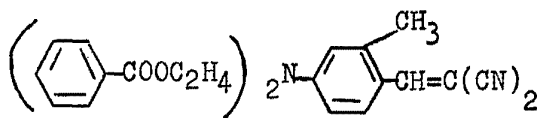
30.



Ejemplo 16

5. En la solución de 23,2 partes de N,N-bis-(β -cloroetil)-m-toluidina en 100 partes de dimetilformamida se introducen, bajo agitación, 34,0 partes de monohidrato de benzoato sódico, la mezcla se calienta en 30 minutos a 135 - 140°C y se agita durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de enfriar a 30 - 40°C se gotean, por debajo de 50°C, 27,6 partes de oxiclорuro de fósforo y se deja terminar de reaccionar agitando aún durante 15 horas a 50°C. La mezcla de Vilsmeier se
10. descompone entonces en la forma según la presente invención mediante goteado de 85 partes en volumen de metanol, se agregan 3,5 partes de emulsionante y el preparado se ajusta a un pH de 7,5 - 8 con 46 partes en volumen de amoníaco acuoso concentrado, en cada caso evitando un aumento de la temperatura
15. esencialmente por encima de 50°C. Después de agregar 6,9 partes de malodinitrilo, disueltos en 10 partes en volumen de metanol, se calienta la mezcla de reacción durante 3 horas a 70°C con lo que el colorante se separa en forma cristalina. Este se separa por succión después de enfriar el preparado,
20. se lava 2 veces, cada una con 50 partes en volumen de metanol, después con un total de 1.000 partes en agua y se seca en vacío a 50°C. Se obtienen 43,6 partes (91,0 % del teórico) de polvo de colorante naranja del p.f. 148 - 149°C, y de la constitución:

25.



30.



De igual forma sencilla y con rendimiento similarmente excelentes se obtienen por el procedimiento de la presente invención los demás colorantes estirílicos mencionados en la publicación alemana DOS 2.114.574 y aquellos de la patente belga 660.762 y de las patentes US 2.583.551 y 2.583.614.

5.

Ejemplo 17

28,5 partes de N-etil-N-(β -hidroxi- γ -fenoxipropil)-m-toluidina al 94,6 % se recogen 22,0 partes de dimetilformamida y mediante adición de 13,0 partes de fenilisocianato y calentando durante 3 horas a 60 - 65°C se hacen reaccionar al feniluretano.

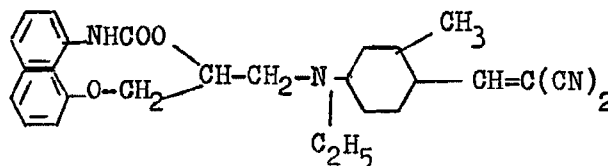
10.

Después se gotean, a menos de 50°C, 20 partes de oxiclорuro de fósforo a la mezcla y se completa la reacción continuando la agitación durante 15 horas a 50°C. En la forma según la presente invención se mezcla a continuación con 80 partes el volumen de metanol (enfriamiento), se agregan 3,5 partes de emulsionante y mediante goteado de 31 partes en volumen de amoníaco acuoso concentrado se ajusta a un pH ligeramente básico de 7,5 - 8. La solución de 6,9 partes de malodinitrilo en 10 partes en volumen de metanol es agregada, lo que produce en el plazo de 3 horas a 70°C la condensación al colorante, de fórmula:

15.

20.

25.



El colorante que se obtiene primeramente en forma oleaginosa cristaliza después de agitar durante largo tiempo y se aísla, lava y seca en la forma usual. El rendimiento asciende a 39,5 partes de cristales amarillentos rojizos, (67,0 % del

30.

423478

- 27 -



teórico) del p.f. 148 - 151°C.

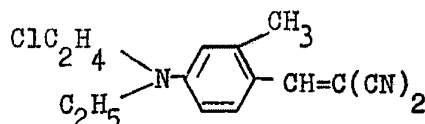
5. En forma correspondiente se pueden obtener, según el procedimiento de la presente invención otros colorantes del mismo tipo tal y como se describen en las patentes japonesas 28026/70 y 29466/71 en excelentes rendimientos.

Ejemplo 18

10. A 61,2 partes de oxiclорuro de fósforo se gotean, bajo agitación a 80°C, en el plazo de 40 minutos, 35,8 partes de N-etil-N-(β-hidroxietil)-3-amino-tolueno, se sigue agitando durante 1 hora a 80°C y después de enfriar a 50°C se vierten 44 partes de dimetilformamida de manera que la temperatura no sobrepase los 60°C.

15. Se agita después durante otras 15 horas a 50°C, la mezcla se descompone con 162 partes en volumen de metanol, se agregan 7 partes de emulsionante y la mezcla de reacción se neutraliza en el plazo de unos 30 minutos mediante goteado de 85 partes en volumen de amoníaco concentrado acuoso. Después de agregar una solución de 13,8 partes de malodinitrilo en 20 partes en volumen de metanol se agita durante 3 horas a 20. 60 - 70°C y después de enfriar se separa por succión el colorante cristalizado. Después de lavar en la forma usual en producto con metanol, y después con agua abundante, se seca el colorante amarillo a 50°C en vacío. Se obtienen 47,5 partes (86,8 % del teórico) de colorante, de fórmula:

25.



de p.f. 131 - 133°C.

30.

En forma análoga se obtienen otros colorantes N-clo-

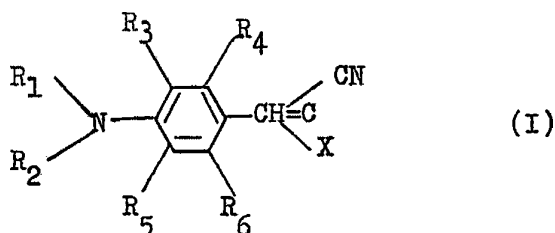


5. roalquílicos y N,N-bis-(cloroalquílicos) arbitrarios en excelentes rendimientos de las correspondientes bases de hidroxialquilamina. Estos colorantes tienen una especial importancia debido a que se pueden emplear como valiosos productos intermedios para la obtención de otros colorantes de estirilo.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 Alemania, con fecha 22 de febrero de 1.973, bajo el número P 23 08 706.1; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DE ESTIRILO, LIBRES DE GRUPOS IONOGENOS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes de estirilo, libres de grupos ionógenos, de fórmula general:

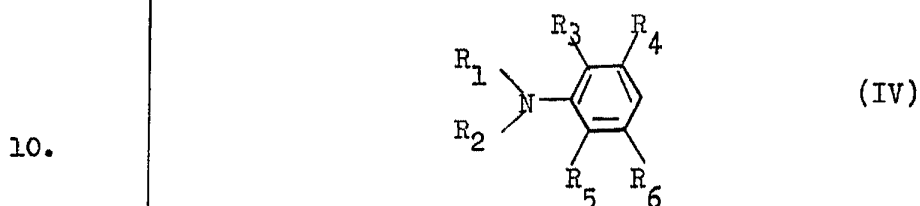


30. en la que R₁ significa alquilo o arilo, R₂ significa hidrógeno, alquilo o arilo, R₃ - R₆ significa hidrógeno o sustituyentes no ionógenos, preferentemente alquilo, alcoxi, nitro, o halógeno, o R₁ con R₃, o bien R₅, juntos, representan los

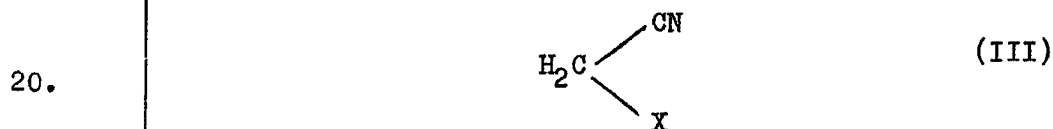
[Handwritten signature]



5. miembros restantes de un sistema de anillo de 5 ó de 6 miembros conteniendo ulteriores heteroátomos, X significa un grupo ciano o acilo y los mencionados restos alquilo, alcoxi, arilo, acilo, pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos, caracterizado porque, en una reacción en un solo recipiente, aminas de fórmula general:



15. donde $R_1 - R_6$ tiene el significado arriba mencionado, se tratan con, como mínimo un equivalente de un reactivo de Vilsmeier el reactivo de Vilsmeier sin reaccionar se descompone, mediante adición de bases se ajusta a un pH superior a 4 y a continuación, sin ningún aislamiento intermedio, se deja actuar el compuesto metilen-activo de fórmula,



donde X tiene el significado arriba indicado.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un reactivo de Vilsmeier preparado de oxiclóruo de fósforo y dimetilformamida.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactivo de Vilsmeier en exceso se destruye mediante alcoholes alifáticos inferiores, preferentemente metanol.

30. 4.- Procedimiento para la obtención de colorantes

423478

- 30 -

21



de estirilo, libres de grupos ionógenos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 21 FEB, 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GONZALEZ ACEVEDO Y MUÑOZ
p. p. Firmados L. Goñiz Fernández