

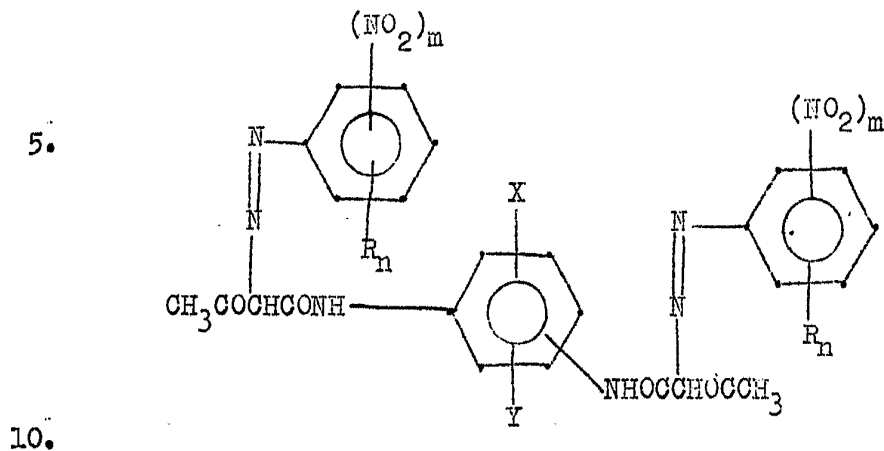
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DISAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

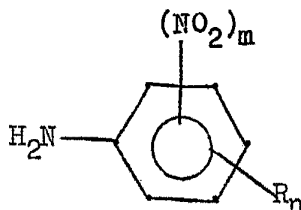
MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos pigmentos disazoicos de la fórmula

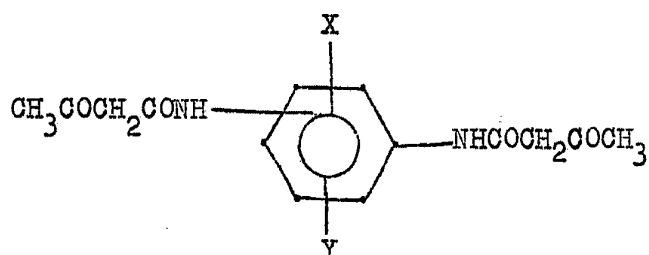


en la que

5. R significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un grupo trifluorometílico o un grupo (sustituido, por ejemplo, por átomos de halógeno o grupos alquílicos o alcoxílicos de 1 a 4 átomos de carbono) ariloxílico, fenilsulfoniloxílico o benzoílico;
10. m y n significan los números 1 ó 2;
15. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo nitro, ciano, trifluorometilo o éster de ácido carboxílico; e
- Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de nitro, ciano, trifluorometilo o éster de ácido carboxílico,
20. si se copula un compuesto diazoamínico de una amina de la fórmula

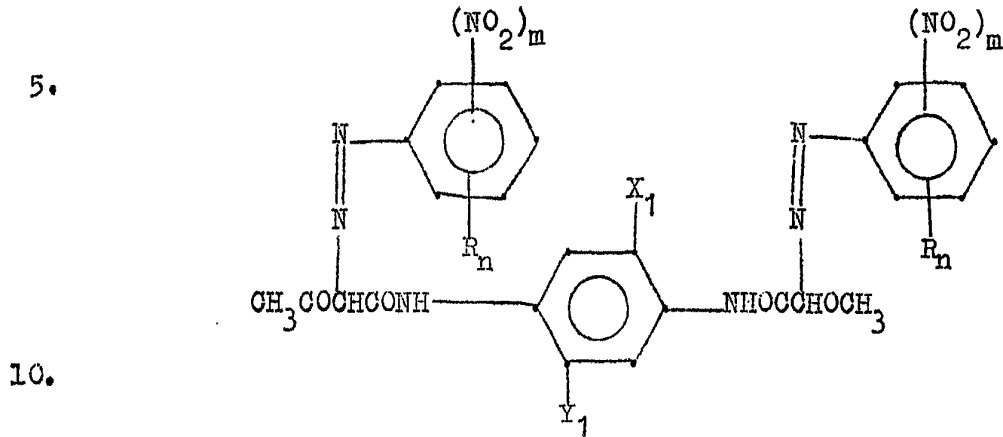


25. con una bis-acetoacetil-fenilendiamina de la fórmula



en la relación molar de 2:1.

Tienen particular interés los pigmentos diazoci-
cos de la fórmula



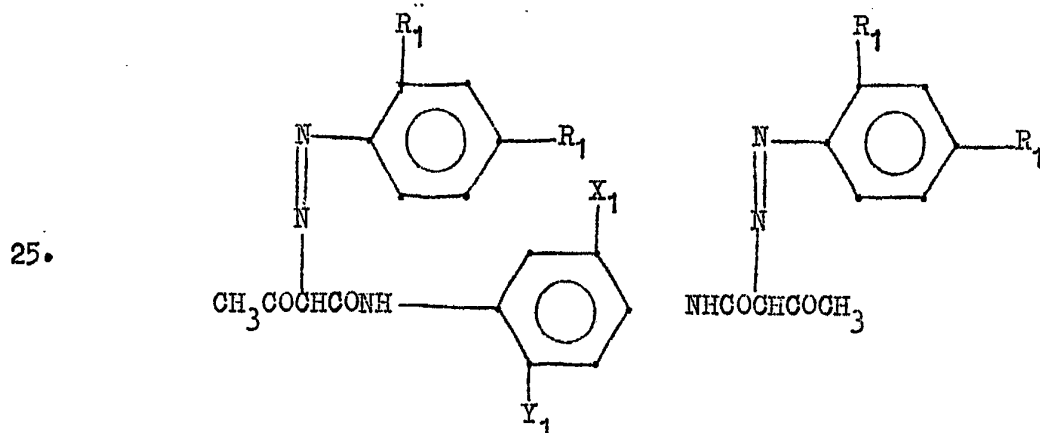
en la que

R, m y n tienen el significado ya expuesto;

15. X_1 significa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono; e

Y_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

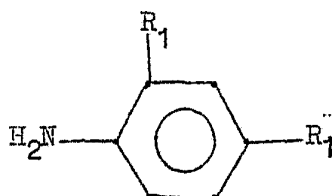
20. y en especial los de la fórmula



en la que uno de los símbolos

R_1 significa un grupo de nitro, mientras el otro significa un grupo de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

5. En concepto de componentes diazoicos se emplean con preferencia los de la fórmula



10.

en la que

R_1 tiene el significado ya expuesto.

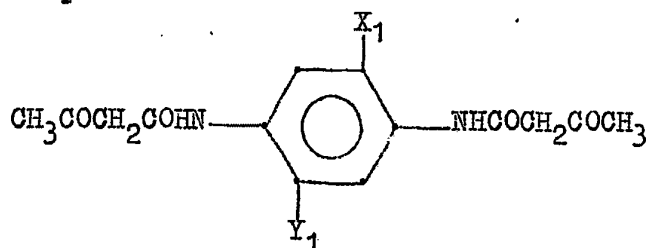
A título de ejemplos cabe señalar:

- la 2-nitro-anilina
- 15. la 2-nitro-4-cloro-anilina
- la 2-nitro-5-cloro-anilina
- la 2-nitro-6-cloro-anilina
- la 2-nitro-4-metil-anilina
- la 2-nitro-5-metil-anilina
- 20. la 2-nitro-4-metoxi-anilina
- la 2-nitro-5-metoxi-anilina
- la 2-nitro-5-etoxi-anilina
- la 2-nitro-4-trifluorometil-anilina
- la 2-nitro-4,5-dicloro-anilina
- 25. la 2-nitro-4-metoxi-5-cloro-anilina
- la 3-nitro-anilina
- la 3-nitro-4-metil-anilina
- la 3-nitro-4-metoxi-anilina
- la 3-nitro-4-etoxi-anilina

- la 3-nitro-4-cloro-anilina
- la 3-nitro-6-cloro-anilina
- la 3-nitro-6-metil-anilina
- la 3-nitro-6-metoxi-anilina
- 5. la 4-nitro-anilina
- la 4-nitro-2-cloro-anilina
- la 4-nitro-2-metoxi-anilina
- la 4-nitro-2-etoxi-anilina
- la 4-nitro-3-etoxi-anilina
- 10. la 4-nitro-2-ciano-anilina
- la 4-nitro-2-metil-anilina
- la 4-nitro-2-trifluorometil-anilina
- la 4-nitro-2,5-dicloro-anilina
- 15. la 4-nitro-2,6-dicloro-anilina
- la 4-nitro-2-cloro-5-metil-anilina
- la 4-nitro-5-cloro-2-metil-anilina
- la 4-nitro-2-cloro-5-metoxi-anilina
- la 4-nitro-5-cloro-2-metoxi-anilina
- 20. la 4-nitro-2,5-dimetil-anilina
- la 4-nitro-2,5-dimetoxi-anilina
- la 4-nitro-2,5-dietoxi-anilina
- la 4-nitro-2-metoxi-5-metil-anilina
- la 2,4-dinitro-anilina
- 25. la 2,4-dinitro-6-cloro-anilina
- la 2,4-dinitro-6-ciano-anilina
- la 3-nitro-4-amino-difenilsulfona
- la 3-nitro-4-amino-4'-cloro-difenilsulfona

- la 3-nitro-4-amino-4'-metil-difenilsulfona
- la 3-nitro-4-amino-4'-metoxi-difenilsulfona
- la 3-nitro-4-amino-benzofenona
- la 3-nitro-4-amino-4'-cloro-benzofenona
- 5. la 3-nitro-4-amino-4'-metil-benzofenona
- la 3-nitro-4-amino-4'-metoxi-benzofenona
- la 3-nitro-6-amino-benzofenona
- la 3-nitro-6-amino-4'-cloro-benzofenona
- la 3-nitro-6-amino-4'-metil-benzofenona
- 10. la 3-nitro-6-amino-4'-metoxi-benzofenona
- la 2-amino-3-nitro-benzofenona
- la 2-amino-4-nitro-4'-metil-benzofenona y
- la 2-amino-5-nitro-4'-metil-difenilsulfona.

- En concepto de componentes de copulación se emplean con preferencia los de la fórmula
- 15.



20. en la que
- X₁ e Y₁ tienen el significado que ya se ha expuesto.

Se trata de compuestos conocidos, que se obtienen por acción de diceteno o de ésteres acetoacéticos sobre las

fenilendiaminas respectivas, como, por ejemplo:

- 25.
- la 1,4-fenilendiamina
 - la 2-cloro-1,4-fenilendiamina
 - la 2-bromo-1,4-fenilendiamina
 - la 2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina
 - la 2-ciano-1,4-fenilendiamina

- la 2-metil-1,4-fenilendi amina
- la 2-metoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-etoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-propoksi-1,4-fenilendi amina
- 5. la 2-izopropoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-butoxi-1,4-fenilendi amina
- la 2-fenoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-nitro-1,4-fenilendi amina
- la 2-metoksi karbonil-1,4-fenilendi amina
- la 2-etoksi karbonil-1,4-fenilendi amina
- 10. la 2,5-dietoksi karbonil-1,4-fenilendi amina
- la 2,3-dikloro-1,4-fenilendi amina
- la 2,5-dikloro-1,4-fenilendi amina
- la 2,6-dikloro-1,4-fenilendi amina
- la 2,6-bis-trifluorometil-1,4-fenilendi amina
- 15. la 2,6-dibromo-1,4-fenilendi amina
- la 2-kloro-5-metil-1,4-fenilendi amina
- la 2-kloro-5-metoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-kloro-5-etoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2,5-dimetil-1,4-fenilendi amina
- 20. la 2-metil-5-metoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-metil-5-etoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-metil-5-propoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-metil-5-izopropoksi-1,4-fenilendi amina
- la 2-metil-5-butoxi-1,4-fenilendi amina
- 25. la 2,3,5-trikloro-1,4-fenilendi amina
- la 2,3,5-tribromo-1,4-fenilendi amina
- la 2,3,5,6-tetracloro-1,4-fenilendi amina
- la 2,5-dimetil-3,6-dikloro-1,4-fenilendi amina
- la 1,3-fenilendi amina

- la 4-cloro-1,3-fenilendiamina
- la 4-bromo-1,3-fenilendiamina
- la 2-metil-1,3-fenilendiamina
- la 4-metil-1,3-fenilendiamina
- 5. la 4-metoxi-1,3-fenilendiamina
- la 2,4-dicloro-1,3-fenilendiamina
- la 2,5-dicloro-1,3-fenilendiamina
- la 4,6-dicloro-1,3-fenilendiamina
- la 4,6-dimetil-1,3-fenilendiamina
- la 2,6-dimetil-1,3-fenilendiamina
- 10. la 1,4-naftilendiamina
- la 1,5-naftilendiamina
- la 2,6-naftilendiamina y
- la 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina.

- La copulación tiene lugar preferentemente en medio débilmente ácido, de conveniencia en presencia de agentes de los que son iguales para favorecer la copulación. Como tales cabe citar en especial los dispersantes; por ejemplo, sulfonatos de araquilo (como el sulfonato de dodecibenceno) o ácido 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico, o bien productos de policondensación de óxidos de alquileo.
15. La copulación puede efectuarse además en presencia de agentes mejoradores de la contextura. La dispersión de los componentes de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o pequeñas cantidades de disolventes orgánicos inertes, insolubles en agua o difícilmente solubles en agua; por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, el diclorobenceno o el nitrobenceno, lo mismo
- 20.
- 25.

que halohidrocarburos alifáticos, como, por ejemplo, el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno, y disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, metil-etilcelulosa, metanol, etanol o isopropanol.

5. La copulación puede efectuarse también con ventaja combinando de manera continua una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, en una tobera mezcladora, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes.
10. Hay que cuidar de que los componentes diazocicos y los componentes de copulación se hallen en la tobera mezcladora en cantidades equimoleculares, para lo cual resulta ventajoso emplear un pequeño exceso del componente diazocico. Esto se realiza de la manera más sencilla vigilando el
15. pH del líquido en la tobera mezcladora. También hay que cuidar de que en la tobera mezcladora se produzca fuerte turbulencia de las dos soluciones. La dispersión de colorante que se origina es extraída continuamente de la tobera mezcladora y el colorante es separado por filtración.
20. Mediante la presencia de diversos componentes diazocicos en proporción molar igual o desigual de unos a otros pueden copularse componentes diazocicos con el componente de copulación formando mezclas de varios colorantes.
25. La copulación puede efectuarse también calentando un compuesto diazoamínico de la amina que haya de emplearse como componente diazocico con la diacetoacetilfenilendiamina en un disolvente orgánico (eventualmente, en un disolvente orgánico-acuoso), de preferencia en presencia de un ácido.

Los compuestos diazoamínicos que se han de emplear según este procedimiento se obtienen por métodos conocidos, mediante copulación de una sal de diazonio de la amina que haya de servir de componente diazoico con una amina primaria o, de preferencia, secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas; por ejemplo :

5. aminas alifáticas, como la metilamina, la etilamina, la etanolamina, la propilamina, la butilamina, la hexilamina, y en particular la dimetilamina, la dietilamina, la dietanolamina, la metiletanolamina, la dipropilamina o la dibutilamina;
10. el ácido aminoacético, el ácido metilaminoacético, el ácido butilaminoacético, el ácido aminoetansulfónico, el ácido metilaminoetansulfónico, el ácido guaniletansulfónico y el ácido beta-aminoetilsulfónico;
15. aminas alicíclicas, como la ciclohexilamina, la N-metilciclohexilamina y la diciticlohexilamina;
20. aminas aromáticas, como el ácido 4-aminobenzoico, el ácido sulfanílico, el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico, la (4-sulfofenil)-guanidina, el ácido 4-N-metilaminobenzoico, el ácido 4-etilaminobenzoico, el ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico y el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;
25. aminas heterocíclicas, como la piperidina, la morfolina, la pirrolidina y el dihidroindol; y, por último, también la cianamida sódica o la dicianidamida.

Por lo general, los compuestos diazoamínicos resultantes son difícilmente solubles en agua fría y pueden ser

separados en forma cristalizada del medio reaccional, eventualmente después de salificación. En muchos casos, las tortas húmedas de prensa pueden emplearse para la elaboración ulterior. En algunas circunstancias puede ser conveniente deshidratar las diazoamidas antes de la reacción, por secamiento en vacío, o bien, después de suspender en un disolvente la torta húmeda de prensa, excluir el agua por destilación azeotrópica.

La copulación de los compuestos diazoamínicos con el nafteno se efectúa en un disolvente orgánico; por ejemplo, en clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenzeno, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetilico de etilenglicol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, ácido fórmico o ácido acético. Cuando se emplean disolventes que son miscibles con el agua, no hay necesidad de emplear en forma anhidra el compuesto diazoamínico; pueden utilizarse, por ejemplo, las tortas del filtro de succión, húmedas de agua. El desdoblamiento del compuesto diazoamínico que precede a la copulación se realiza en medio ácido. Si se emplean disolventes neutros, es precisa la adición de un ácido; por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético o ácido cloroacético.

La copulación se realiza de conveniencia de caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180° C, y por lo general transcurre de manera muy rápida y completa. Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden ser aislados de las mezclas reaccionales por filtración. Resulta ventajoso someter los pigmentos resultantes a un tratamiento ulterior por calentamiento con agua, bajo pre-

- sión, o con un disolvente orgánico, preferentemente de punto de ebullición superior a 100° C. Demuestran ser especialmente apropiados los bencenos substituídos por átomos de halógeno o grupos de alquilo o nitro, como los xilenos, el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el nitrobenceno, lo mismo que las bases piridínicas, como la piridina, la picolina o la quinolina, y también las cetonas, como la ciclohexanona, los éteres, como el éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, las amidas, como la dimetilformamida o la N-metil-pirrolidona, y la sulfoxona.

- El tratamiento ulterior se realiza preferentemente por calentamiento del pigmento en el disolvente (como benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, diclorobencenos, nitrobenceno, dimetilformamida o N-metilpirrolidona, lo mismo que Cellosolve y otros) a temperaturas de 100 a 180° C, con lo cual se produce en muchos casos un engrosamiento del grano que repercute favorablemente en la resistencia de los pigmentos obtenidos frente a la luz y a la migración.

- Por último, la copulación puede realizarse también suspendiendo la amina para diazoar con el componente de copulación, en la relación molar de 2:1, en un disolvente orgánico y tratando la suspensión con un agente diazoante; en particular, con un éster del ácido nítrico, como el nitrito de metilo, etilo, butilo, amilo u octilo.

- Los nuevos colorantes constituyen pigmentos variados, que en forma finamente dividida pueden emplearse para la pigmentación de material orgánico de peso molecular elevado; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, su-

- perpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres, acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación (por ejemplo, aminoplastos), en particular resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas (como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, éster de ácido poliacrílico), resinas acrílicas termoplásticas o endurecibles, goma, caseína, silicona y resinas de silicona, por separado o en mezclas. Para ello es indiferente que dichos compuestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilar, lacas o pinturas. Los nuevos pigmentos resultan especialmente aptos para teñir por estampación. Según la finalidad de empleo, es ventajoso emplear los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados. Los preparados, además del pigmento puro, pueden contener todavía, por ejemplo, resinas naturales (como el ácido abietínico y sus ésteres), etilcelulosa, acetobutiralcelulosa, sales alcalinotérreas de ácidos grasos superiores, aminas grasas, (como la estearilamina o la rosinamina), copolimerizados de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, poliacrilonitrilo, resinas politerpénicas o colorantes solubles en agua (por ejemplo, ácidos sulfónicos de colorante o sus sales alcalinotérreas).

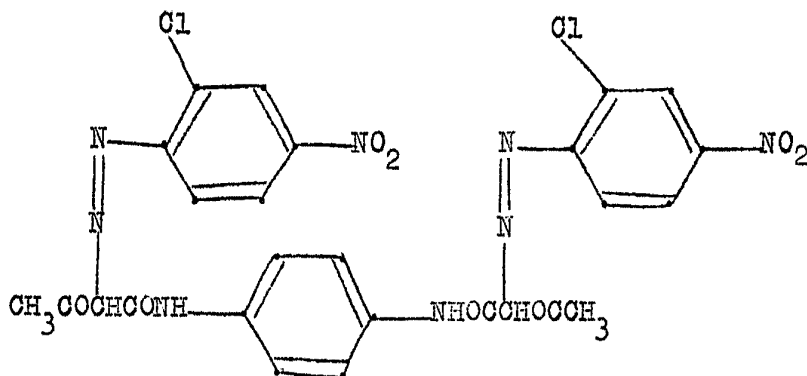
En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Se agitan 34,5 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina en 500 volúmenes de ácido acético glacial con 50 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, lo que hace que se forme el clorhidrato de la base. Luego se enfría hasta -5° por adición de 600 partes de hielo y se diazoa por adición de 50 volúmenes de nitrito sódico 4 N. Se agita a $0-5^{\circ}$ la solución diazoica hasta que sólo son perceptibles vestigios de ácido nitroso y se clarifica filtrándola con adición de un poco de carbón decolorante. El filtrado se ajusta a pH 4 por adición de 48 partes de acetato sódico cristalizado.

Al mismo tiempo se disuelven 27,6 partes de 1,4-bis-acetoacetilaminobenceno con 22 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 40% en 800 partes de agua y se agregan 5 partes de sulforricinoleato de n-butilo. Se clarifica esta solución filtrándola con 0,5 partes de carbón decolorante y luego se la instila en la solución diazoica en el curso de 1 hora a $1\frac{1}{2}$ hora, con buena agitación. La temperatura de la mezcla reaccional sube así hasta $15-20^{\circ}$. Terminada la instalación, no es perceptible ya en la mezcla nada del compuesto diazoico. Se agita por una hora a la temperatura del ambiente, se calienta luego a $80-85^{\circ}$ durante una hora, se filtra en caliente y se quita la sal lavando con agua caliente. Después de secar en vacío a $95-100^{\circ}$, se obtienen 51,0 partes de un colorante amarillo anaranjado, de la fórmula

5.



10.

25 partes del pigmento así obtenido se remueven durante dos horas a 140-150° en 670 volúmenes de dimetilformamida. El colorante asume así una forma cristalina definida. Con el microscopio se advierten agregados cristalinos amarillentos, de una longitud de 5 a 10 micras. Se filtra a 140°, se lava con dimetilformamida caliente hasta que el filtrado sale incoloro, se expulsa la dimetilformamida por medio de metanol y finalmente se lava otra vez con agua caliente. Después de secar, se obtienen 21,5 partes de un colorante pigmentario amarillo brillante. El pigmento así preparado se presta admirablemente para componer colores de estampación de buena fluencia, destinadas para las artes gráficas, y da impresiones amarillas puras, muy intensas y de buen brillo y transparencia.

25.

El tratamiento en el disolvente orgánico puede efectuarse también directamente con la torta de filtro húmeda, sin secamiento previo. Así, puede removerse en picolina a 100-120° la torta de prensa húmeda, filtrarse y lavarse con metanol y a continuación con ácido clorhídrico

diluido, o bien removerse en clorobenceno, o-diclorobenceno o nitrobenceno la torta de prensa húmeda, excluirse el agua por destilación azeotrópica y procederse a la elaboración final como se ha descrito antes.

5.

EJEMPLO 2

Se remueven 5,0 partes de 2-amino-5-nitrobenzofenona en 70 volúmenes de ácido acético glacial con 6,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, lo que hace que se forme el clorhidrato de la base. Después de añadir 20 partes de hielo y a continuación enfriar hasta -3° , se instilan 5,3 volúmenes de nitrito sódico 4 N. Se agita a $0-5^{\circ}$ la solución diazoica hasta que sólo son perceptibles vestigios del ácido nitroso y luego se clarifica filtrándola con adición de un poco de carbón decolorante. El filtrado se ajusta a pH 4 por adición de 15 partes de acetato sódico cristalizado.

10.

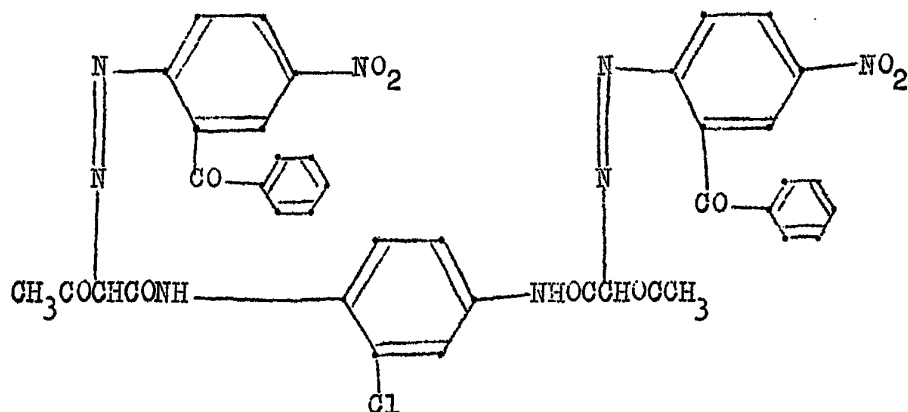
15.

20.

25.

Al mismo tiempo se disuelven 3,1 partes de 2-cloro-1,4-bis-acetoacetilaminobenceno con 25 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 40 % en 100 partes de agua y se agregan 5 partes de sulforricinooleato de n-butilo. Se clarifica esta solución filtrándola con un poco de carbón decolorante y luego, agitando bien, se la instila en $\frac{1}{2}$ hora en la solución diazoica. La temperatura de la mezcla reaccional sube así hasta $15-20^{\circ}$. Se agita durante una hora a la temperatura del ambiente, se calienta durante una hora a $80-85^{\circ}$, se filtra en caliente y se excluyen las sales lavando con agua caliente. Después de secar en vacío a $95-100^{\circ}$, se obtienen 7,0 partes de un colorante amarillo, de la fórmula

5.



10.

7,0 partes del pigmento así obtenido se remueven en 80 volúmenes de nitrobenceno durante dos horas, a 145-150°. El colorante asume así una forma cristalina definida. Se filtra a 140° y se lava con o-diclorobenceno hirviendo hasta que el filtrado sale casi incoloro, luego con metanol frío y por último con agua caliente. Después de secar se obtienen 5,5 partes de un colorante pigmentario amarillo verdoso. Este da en los colores para imprenta impresiones amarilloverdosas intensas y puras.

15.

EJEMPLO 3

20.

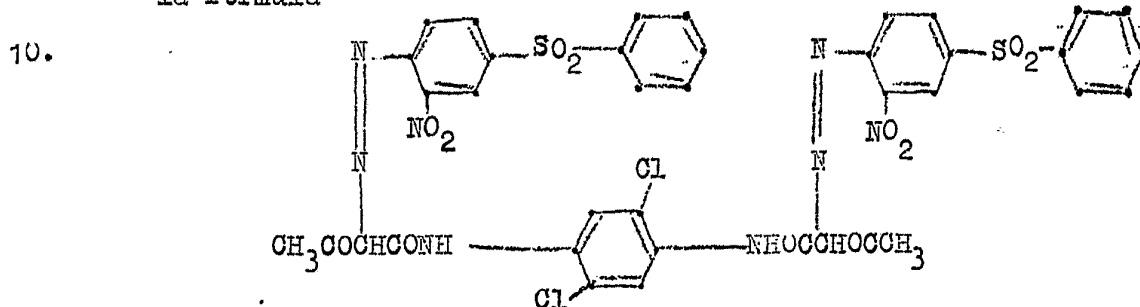
Se diazoan a 0-5° de la manera ordinaria 5,0 partes de 4-amino-3-nitro-difenilsulfona en 20 volúmenes de ácido acético glacial y 6,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado con 5,5 volúmenes de nitrito sódico 4N. Se agita a 0-5° la solución diazoica amarilla hasta que sólo son perceptibles vestigios del ácido nitroso y se la clarifica filtrándola con adición de un poco de carbón decolorante. El filtrado se ajusta a pH 4 por adición de 15 partes de acetato sódico cristalizado.

25.

Al mismo tiempo se disuelven 3,45 partes de 2,5-dicloro-1,4-bis-acetoacetilaminobenceno con 5 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 40% en 100 partes de agua y se añaden 5

partes de sulforricinooleato de n-butilo. Se clarifica esta solución filtrándola con un poco de carbón decolorante y luego se la instila, en $\frac{1}{2}$ hora y agitando bien, en la solución diazoica. La temperatura de la mezcla reaccional sube así hasta

5. 15-20°. Se agita por 1 hora a la temp. del ambiente, se calienta por 1 hora a 80-85°, se filtra en caliente y se lava con agua caliente para excluir las sales. Después de secar en vacío a 95-100°, se obtienen 8,5 partes de un colorante amarillo de la fórmula



8,5 partes del pigmento así obtenido se agitan a 145-150° durante 2 horas, en 60 volúmenes de o-diclorobenceno. El colorante asume así una forma cristalina definida. Se filtra a 140° y se lava con o-diclorobenceno caliente hasta que el filtrado sale casi incoloro, luego con metanol frío y por último con agua caliente. Después de secar, se obtienen 6,0 partes de un colorante pigmentario amarillo verdoso. Este colorante da en los colores de imprenta impresiones amarilloverdosas intensas y puras.

20.

En la tabla que sigue se exponen otros colorantes más que se obtienen por copulación de las bases diazoicas de la columna I con las bisacetoacetarilidas de las diaminas de la columna II. La columna III indica el matiz del barniz de aceite de linaza teñido con 20% de estos pigmentos.

25.

		I	II	III
10.	4	2-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	5	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	6	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo verde
	7	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
15.	8	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo
	9	"	1,3-fenilendiamina	amarillo verde
	10	2-nitro-4-cloro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
20.	11	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	12	"	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
	13	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	anaranjado
25.	14	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	15	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
	16	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo
	17	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	anaranjado
	18	"	2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo
	19	"	1,3-fenilendiamina	rojiamarillo
	20	2-nitro-anilina	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	pardo

	I	II	III	
	21	2-nitro-anilina	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
5.	22	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
	23	2-nitro-4-cloro-anilina	4-cloro-1,3-fenilendiamina	amarillo rojo
	24	2-nitro-5-cloro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
10.	25	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	26	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	27	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	28	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
15.	29	"	1,3-fenilendiamina	"
	30	2-nitro-6-cloro-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	31	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
20.	32	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	33	"	1,3-fenilendiamina	"
	34	2-nitro-4-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
	35	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo claro
25.	36	"	2-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo
	37	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	anaranjado
	38	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	beige

	I	II	III
	39 2-nitro-4-metil-anilina	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
5.	40 2-nitro-4-metil-anilina	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo
	41 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	anaranjado
	42 "	2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
10.	43 "	1,3-fenilendiamina	amarillo
	44 "	4-cloro-1,3-fenilendiamina	"
	45 2-nitro-5-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	anaranjado
	46 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
15.	47 "	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
	48 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	49 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
20.	50 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	51 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	anaranjado
	52 "	1,3-fenilendiamina	"
	53 2-nitro-4-metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
25.	54 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	55 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	56 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	anaranjado

	I	II	III
	57 2-nitro-4-tri-fluorometil-anilina	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
5.	58 2-nitro-4-metoxi-anilina	1,3-fenilendiamina	anaranjado
	59 2-nitro-5-metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	60 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
10.	61 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	62 "	1,3-fenilendiamina	"
	63 2-nitro-5-etoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	64 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
15.	65 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	66 "	1,3-fenilendiamina	"
	67 2-nitro-4,5-dicloro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo
	68 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
20.	69 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	70 "	1,3-fenilendiamina	"
	71 2-nitro-4-metoxi-5-cloro-anilina	1,4-fenilendiamina	anaranjado amarillo
25.	72 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	73 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	74 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"

	I	II	III
5.	75 2-nitro-4-metoxi-5-cloro-anilina	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo
	76 "	1,3-fenilendiamina	"
	77 3-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	verdiamarillo
	78 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	79 "	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
10.	80 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	81 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	82 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
15.	83 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	84 3-nitro-4-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	85 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	86 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
20.	87 3-nitro-4-metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	88 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	89 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
25.	90 "	1,3-fenilendiamina	"
	91 3-nitro-4-etoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	92 3-nitro-anilina	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo rojo
	93 3-nitro-anilina	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo

	I	II	III
	94 3-nitro-4-etoxi- -anilina	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	amarillo
5.	95 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	96 "	1,3-fenilendiamina	"
	97 3-nitro-4-cloro- -anilina	1,4-fenilendiamina	"
	98 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
10.	99 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	100 "	1,3-fenilendiamina	"
	101 3-nitro-6-cloro- -anilina	1,4-fenilendiamina	"
	102 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
15.	103 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	104 "	1,3-fenilendiamina	"
	105 3-nitro-6-me- til-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	106 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
20.	107 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	108 "	1,3-fenilendiamina	"
	109 3-nitro-6-me- toxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
25.	110 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	111 3-nitro-6-me- toxi-anilina	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	amarillo
	112 "	1,3-fenilendiamina	"
	113 4-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	"

	I	II	III
	114 4-nitro-anilina	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
5.	115 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	116 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	117 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	118 "	1,3-fenilendiamina	"
10.	119 4-nitro-2-cloro-anilina	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	120 "	2-ciano-1,4-fenilendiamina	"
	121 "	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
15.	122 "	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	123 "	2-nitro-1,4-fenilendiamina	"
	124 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	125 "	2,6-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
20.	126 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	127 4-nitro-2-cloro-anilina	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	anaranjado
	128 "	2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
25.	129 "	2,3,5,6-tetracloro-1,4-fenilendiamina	"
	130 "	1,3-fenilendiamina	"
	131 "	4-cloro-1,3-fenilendiamina	"

	I	II	III	
	132	4-nitro-2-cloro-anilina	4-metil-1,3-fenilendiamina	anaranjado
5.	133	"	4-metoxi-1,3-fenilendiamina	"
	134	4-nitro-2-metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	135	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
10.	136	"	2-ciano-1,4-fenilendiamina	"
	137	"	2-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	138	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	139	"	2-nitro-1,4-fenilendiamina	"
15.	140	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	141	"	2,6-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	142	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
20.	143	4-nitro-2-metoxi-anilina	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo
	144	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	rojiamarillo
	145	"	2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	rojiamarillo
25.	146	"	2,3,5,6-tetracloro-1,4-fenilendiamina	"
	147	"	1,3-fenilendiamina	amarillo
	148	"	4-cloro-1,3-fenilendiamina	"
	149	"	4-metil-1,3-fenilendiamina	"

	I	II	III
	150 4-nitro-2-metoxi-anilina	4-metoxi-1,3-fenilendiamina	amarillo
5.	151 4-nitro-2-etoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	anaranjado
	152 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	153 "	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
10.	154 "	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	155 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	156 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	157 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
15.	158 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	159 4-nitro-2-etoxi-anilina	2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo
	160 "	1,3-fenilendiamina	"
20.	161 "	4-cloro-1,3-fenilendiamina	"
	162 4-nitro-3-etoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	163 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	164 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
25.	165 "	1,3-fenilendiamina	"
	166 4-nitro-2-clorano-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	167 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"

	I	II	III
	168 4-nitro-2-cianoanilina	2-metil-1,4-fenilendiamina	amarillo
5.	169 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	170 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	171 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
10.	172 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	173 "	1,3-fenilendiamina	"
	174 4-nitro-2-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	175 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	amarillo claro
15.	176 4-nitro-2-metil-anilina	2-ciano-1,4-fenilendiamina	amarillo
	177 "	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
	178 "	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	anaranjado
20.	179 "	2-nitro-1,4-fenilendiamina	amarillo
	180 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	181 "	2,6-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	182 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
25.	183 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	184 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	185 "	2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	castaño

	I	II	III
	186 4-nitro-2-metil-anilina	2,3,5,6-tetracloro-1,4-fenilendiamina	castaño
5.	187 "	1,3-fenilendiamina	amarillo
	188 "	4-cloro-1,3-fenilendiamina	"
	189 "	4-metil-1,3-fenilendiamina	"
	190 "	4-metoxi-1,3-fenilendiamina	"
10.	191 4-nitro-2,5-dicloro-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	192 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	193 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
15.	194 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	195 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	196 "	1,3-fenilendiamina	"
	197 4-nitro-2,6-dicloro-anilina	1,4-fenilendiamina	"
20.	198 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	199 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
	200 "	1,3-fenilendiamina	"
25.	201 4-nitro-2-cloro-5-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	202 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	203 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	204 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"

	I	II	III
	205 4-nitro-2-cloro- -5-metil-anilina	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	amarillo
5.	206 "	1,3-fenilendiamina	"
	207 4-nitro-5-cloro- -2-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	208 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	209 "	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	"
10.	210 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	211 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	212 "	1,3-fenilendiamina	"
15.	213 4-nitro-2-cloro- -5-metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	214 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	215 "	2-metil-1,4-fenilen- diamina	"
	216 "	2-metoxi-1,4-fenilen- diamina	"
20.	217 "	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	"
	218 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	219 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
25.	220 "	2,5-dimetil-1,4-feni- lendiamina	"
	221 "	2-metil-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	222 "	1,3-fenilendiamina	"
	223 "	4-cloro-1,3-fenilen- diamina	"

	I	II	III
	224 4-nitro-5-cloro- -2-metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo
5.	225 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	226 "	2-metil-1,4-fenilen- diamina	"
	227 "	2-metoxi-1,4-fenilen- diamina	"
10.	228 "	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	"
	229 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	230 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	231 "	2,5-dimetil-1,4-feni- lendiamina	"
15.	232 "	2-metil-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	anaranjado
	233 "	1,3-fenilendiamina	amarillo
	234 "	4-cloro-1,3-fenilen- diamina	"
20.	235 4-nitro-2,5-di- metil-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	236 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	237 "	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	"
	238 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
25.	239 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	240 "	1,3-fenilendiamina	"
	241 4-nitro-2,5-di- metoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"

	I	II	III
	242 4-nitro-2,5-di- metoxi-anilina	2-cloro-1,4-fenilendia- mina	amarillo
5.	243 "	2-metil-1,4-fenilen- diamina	"
	244 "	2-metoxi-1,4-fenilen- diamina	amarillo anaranjado
	245 "	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	pardo
10.	246 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	amarillo
	247 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	248 "	2,5-dimetil-1,4-feni- lendiamina	amarillo anaranjado
	249 "	2-metil-5-metoxi-1,4- fenilendiamina	"
15.	250 "	1,3-fenilendiamina	"
	251 "	4-cloro-1,3-feni- lendiamina	"
	252 4-nitro-2,5-di- etoxi-anilina	1,4-fenilendiamina	"
20.	253 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	254 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	255 "	1,3-fenilendiamina	"
	256 4-nitro-2-metoxi- -5-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo
25.	257 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	258 "	2-metil-1,4-fenilen- diamina	"
	259 "	2-metoxi-1,4-fenilen- diamina	"
	260 "	2,5-dicloro-1,4-fenilen- diamina	"

	I	II	III
	261 4-nitro-2-metoxi- -5-metil-anilina	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	amarillo
5.	262 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	263 "	2,5-dimetil-1,4-feni- lendiamina	"
	264 "	2-metil-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
10.	265 "	1,3-fenilendiamina	"
	266 "	4-cloro-1,3-fenilen- diamina	"
	267 2,4-dinitro- -anilina	1,4-fenilendiamina	"
	268 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
15.	269 "	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	"
	270 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	271 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	272 "	1,3-fenilendiamina	"
20.	273 2,4-dinitro-6- -cloro-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	274 "	2-cloro-1,4-fenilen- diamina	"
	275 "	2,5-dicloro-1,4-feni- londiamina	"
25.	276 "	2-cloro-5-metoxi-1,4- -fenilendiamina	"
	277 "	2-cloro-5-metil-1,4- -fenilendiamina	"
	278 "	1,3-fenilendiamina	"

	I	II	III
	279 2,4-dinitro-6-ciano-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo
5.	280 "	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	281 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	282 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
10.	283 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	284 "	1,3-fenilendiamina	"
	285 2-amino-5-nitro-benzofenona	1,4-fenilendiamina	"
	286 "	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
15.	287 "	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	288 "	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	289 "	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
20.	290 "	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	amarillo
	291 3-nitro-4-amino-benzofenona	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo verdoso
	292 "	1,4-fenilendiamina	amarillo
	293 3-nitro-4-amino-4'-clorobenzeno	"	"
25.	294 3-nitro-4-amino-4'-metil-benzofenona	"	"
	295 3-nitro-4-amino-4'-metoxi-benzofenona	"	"

	I	II	III
5.	296 2-amino-5-nitro- -4'-metoxi-benzo- fenona	2,5-dicloro-1,4-fe- nilendiamina	amarillo verdoso
	297 2-amino-5-nitro- -4'-cloro-benzo- fenona	"	"
	298 2-amino-5-nitro- -4'-metil-benzo- fenona	"	"
10.	299 2-amino-3-nitro- -benzofenona	"	"
	300 2-amino-5-nitro- -4'-metil-difenil- sulfona	1,4-fenilendiamina	amarillo
	301 3-nitro-4-amino- -difenilsulfona	"	"
15.	302 "	2,5-dimetil-1,4-feni- lendiamina	amarillo rojizo
	303 3-nitro-4-amino- -4'-cloro-difenil- sulfona	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	amarillo verdoso
	304 3-nitro-4-amino- -4'-metil-dife- nilsulfona	"	"
20.	305 3-nitro-4-amino- -4'-metoxi-dife- nilsulfona	2,5-dicloro-1,4-feni- lendiamina	amarillo verdoso
	306 2-amino-5-nitro- -benzofenona	1,3-fenilendiamina	amarillo
	307 3-nitro-4-amino- -difenilsulfona	"	"
25.	308 2-nitro-4-tri- fluorometil-ani- lina	1,4-fenilendiamina	anaranjado
	309 "	1,3-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	310 4-nitro-2-tri- fluorometil-ani- lina	1,4-fenilendiamina	amarillo

	I	II	III
5.	311 4-nitro-2-tri-fluorometil-anilina	1,3-fenilendiamina	amarillo
	312 4-nitro-2-metoxi-anilina	2-metoxicarbonil-1,4--fenilendiamina	"
	313 "	2,5-dietoxicarbonil-1,4-fenilendiamina	"
10.	314 "	2-fenoxi-1,4-fenilendiamina	"
	315 "	2-trifluorometil-1,4--fenilendiamina	"

Ejemplo 316

15. Se disuelven en caliente 27,6 partes de 4-nitro-anilina en 100 partes de ácido acético glacial. Agitando, se deja afluir esta solución a una solución de 50 partes de ácido clorhídrico concentrado y 10 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico en 100 partes de agua con hielo y 20. luego se diazoa a 0-5° con 50 partes de solución 4 N de nitrito sódico y se clarifica por filtración.

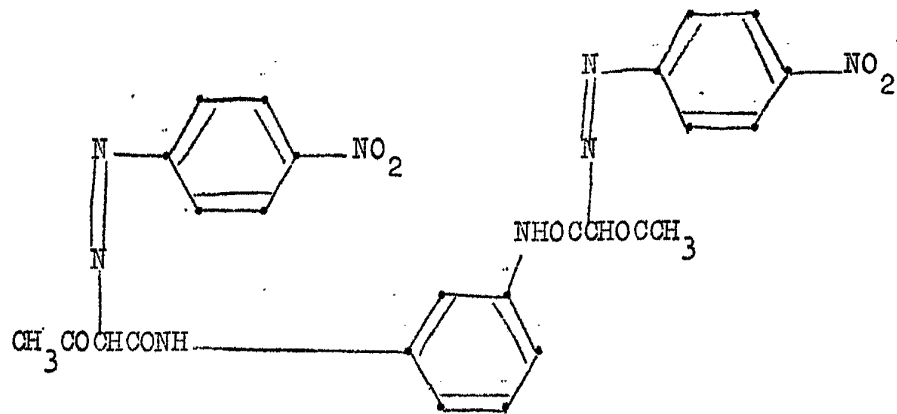
25. Por otro lado, se disuelven 27,6 partes de 1,3-bisacetoacetilaminobenceno en una mezcla de 22 partes de lejía de sosa cáustica al 40 % y 800 partes de agua y se clarifica por filtración.

Las dos soluciones, si es preciso después de dilución con agua, se envían continuamente a una tobera mezcladora, con lo que se produce una copulación de la llegada de las soluciones se cuida de que el

pH en la tobera mezcladora se halle entre 4,5 y 5,5. La temperatura debe ser de unos 30°. Esta regulación puede efectuarse por adición de agua a las soluciones de los componentes. Se separa por filtración la suspensión de

5. colorante originada y se lava el residuo del filtro; luego se agita este último con 1800 partes de *o*-diclorobenceno, se calienta a 100° y se filtra en caliente. El residuo del filtro se lava primeramente con éter monometílico de etilenglicol, luego con metanol y por último con agua y se seca en vacío a 70°. El colorante así obtenido corresponde a la fórmula
- 10.

15.



Ejemplo 317

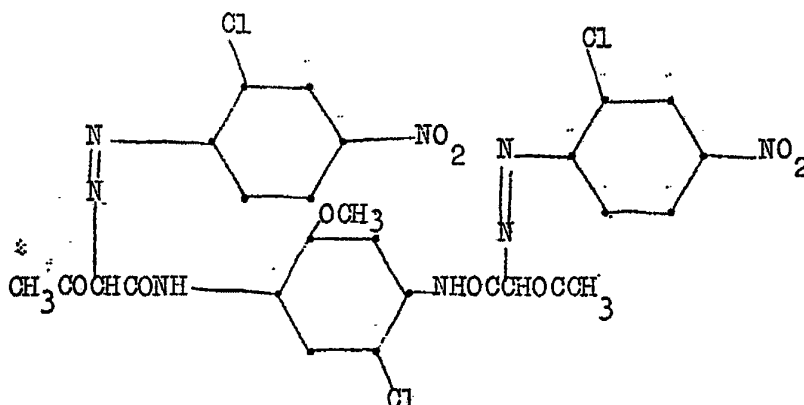
25. A 50° C, se disuelven en 200 partes de diclorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial 3,8 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina y 3,4 partes de 2-cloro-5-metoxi-1,4-aceto-acetilaminobenceno. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se añaden a gotas, en el curso de 15 minutos, 2,5 partes de nitrito de butilo terciario en 100 cc de dicloroben-

ceno, con lo cual la temperatura sube hasta 40° C y empieza a formarse pigmento.

A continuación se agita por dos horas a 40-50° C y por 18 horas a 130-140° C. El colorante asume

5. así una forma cristalina definida. Con el microscopio se advierten agregados cristalinos anaranjados, de 10 a 20 micras de longitud. Se filtra a 140°, se lava con diclorobenceno hasta que el filtrado sale incoloro, se expulsa el diclorobenceno por medio de metanol y por 10. último se lava con agua caliente. Después de secar, se obtienen 4,8 partes de un colorante amarillo anaranjado, de la fórmula

15.



25.

El pigmento así preparado tiene excelente aptitud para la composición de colores de imprenta para las artes gráficas, los cuales fluyen bien y dan impresiones de un amarillo puro muy intensas y de buen brillo y transparencia.

El tratamiento en el disolvente orgánico puede realizarse también directamente con la torta de filtro húmeda, sin secamiento previo. Así, puede agi-

5. tarse en picolina, a 100-120°, la torta de prensa húmeda, filtrarse y lavarse con metanol y a continuación con ácido clorhídrico diluido, o bien se agita en clorobenceno, o-diclorobenceno o nitrobenceno la torta de prensa húmeda, se la exime del agua mediante destilación azeotrópica y se procede a la elaboración final tal como se ha expuesto antes.

10. En la tabla que sigue se exponen otros colorantes más que se obtienen mediante diazoación y copulación en disolventes orgánicos de las bases de la columna I con las bis-acetoacetarilidas de las diaminas de la columna II. La columna III indica el matiz del barniz de aceite de linaza teñido con 20 % de estos pigmentos.

15.

	I	II	III
	318 2-metoxi-4-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	319 2-metoxi-5-nitro-anilina	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	verdiamarillo
20.	320 4-metoxi-2-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo anaranjado
	321 4-cloro-2-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	"
	322 5-cloro-2-nitro-anilina	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"

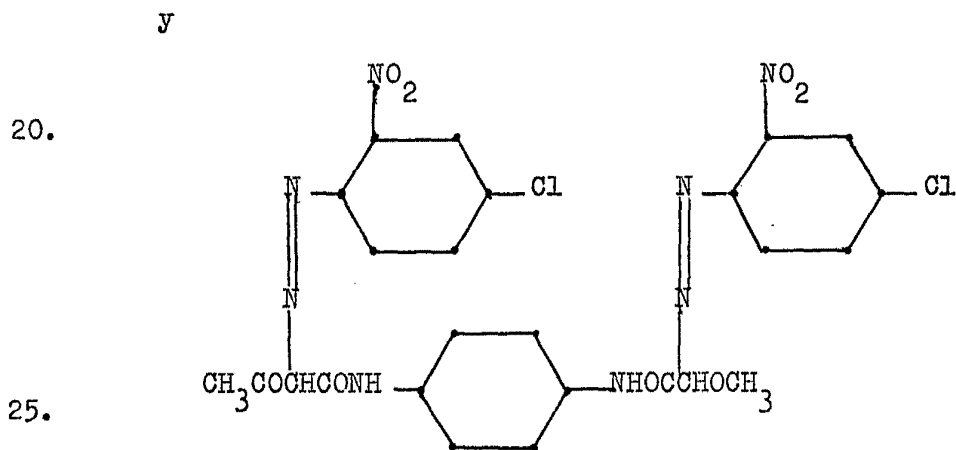
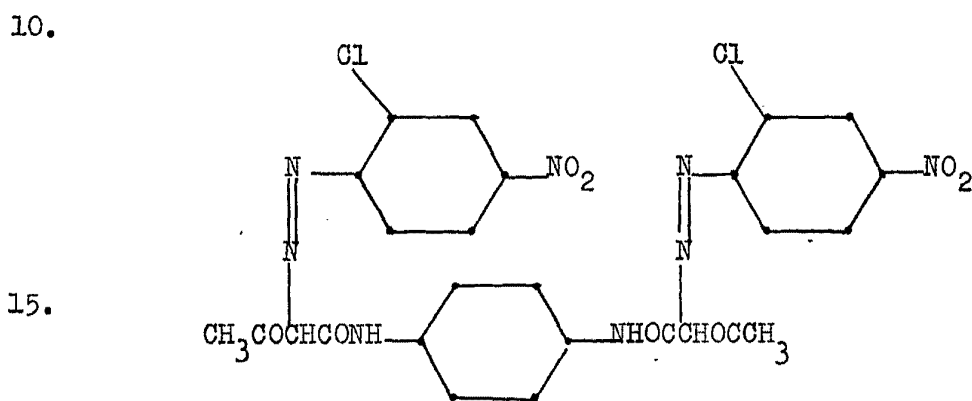
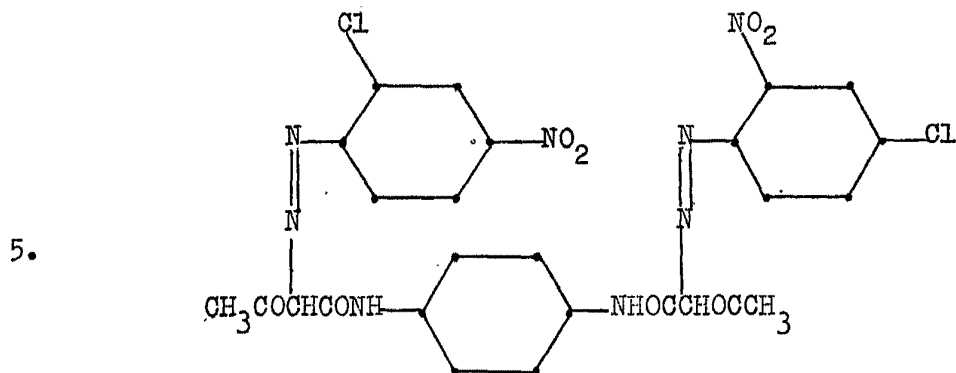
25.

Ejemplo 323

Se agitan 1,8 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina y 1,8 partes de 4-cloro-2-nitro-anilina en 150 volúmenes de ácido acético glacial y 75 partes de



- agua con 6 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, lo que hace que se forme el clorhidrato de la base. Después de añadir 80 partes de hielo y de enfriar a continuación hasta 0-5°, se instilan 6 volúmenes de nitrito
5. sódico 4N. Se agita a 0-5° la solución diazoica amarilla hasta que sólo son perceptibles vestigios del ácido nitroso y luego se la clarifica por filtración con adición de un poco de carbón decolorante. El filtrado se ajusta a pH 4 por adición de 20 partes de
10. acetato sódico cristalizado.
- Al mismo tiempo se disuelven 2,76 partes de 1,4-bis-acetoacetilaminobenceno con 3 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 40 % en 200 partes de metanol y se añaden 5 partes de sulforricinooleato de
15. n-butilo. Se clarifica esta solución filtrándola con 0,5 partes de carbón decolorante y luego se la instila en la solución diazoica, con buena agitación y en el curso de 1 a 1½ horas. La temperatura de la mezcla reaccional sube así hasta 15-20°. Al final de la ins-
20. tilación ya no es perceptible en la mezcla nada del compuesto diazoico. Se agita por una hora a la temperatura del ambiente, se calienta luego a 80-85° durante una hora, se filtra en caliente y se excluyen las sales por lavado con agua caliente. Después de secar en vacío
25. a 95-100° se obtienen 5,3 partes de una mezcla de colores amarillo-anaranjados, que muy verosimilmente está constituido por los tres colorantes de las fórmulas,



25.

5,2 partes del pigmento así obtenido se agitan en 160 volúmenes de dimetilformamida, a 140-150° y durante 22 horas. Con el microscopio se advierten agre-

- gados cristalinos amarillentos, de 5 a 10 micras de longitud. Se filtra a 140°, se lava con dimetilformamida caliente hasta que el filtrado sale incoloro, se expulsa la dimetilformamida por medio de metanol y finalmente
5. se vuelve a lavar con agua caliente. Después de secar, se obtienen 3,6 partes de un colorante pigmentario amarillo brillante. El pigmento así preparado tiene excelente aptitud para componer colores de imprenta para las artes gráficas, los cuales tienen buena fluencia y dan impresiones amarillas puras, muy intensas y de buen
10. brillo y transparencia.

- El tratamiento en el disolvente orgánico puede efectuarse también directamente con la torta de filtro húmeda, sin secamiento previo. Así, puede agi-
15. tarse a 100-120°, en picolina, la torta de prensa húmeda, filtrarse y lavarse con metanol y a continuación con ácido clorhídrico diluido, o bien agitarse la torta de prensa húmeda en clorobenceno, o-diclorobenceno o nitrobenceno, excluirse el agua por destilación aco-
20. trópica y luego procederse a la elaboración final tal como se ha descrito antes.

- En la tabla que sigue se exponen otros colorantes más que se obtienen por copulación de las bases diazoadas de la columna I y la columna II con las bis-
25. acetoacetarilidas de las diaminas de la columna III. La columna IV indica el matiz del barniz de aceite de linaza teñido con 20 % de estos pigmentos.
-

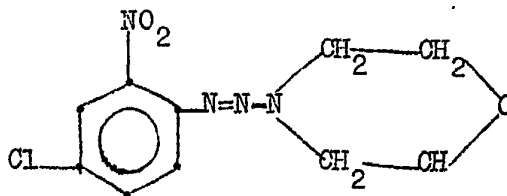
	I	II	III	IV
5. 324	2-metoxi-4-nitro-anilina	4-metoxi-2-nitro-anilina	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	amarillo rojizo
325	2-metoxi-5-nitro-anilina	5-cloro-2-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo
326	2-metoxi-5-nitro-anilina	4-metoxi-2-nitro-anilina	1,4-fenilendiamina	burdeos claro
327	2-metil-5-nitro-anilina	2-nitro-4-metil-anilina	1,4-fenilendiamina	amarillo

10.

Ejemplo 328

Se agitan y se calientan a 90° en 100 partes de o-diclorobenceno 10 partes (pasta acuosa al 65 %) del compuesto diazoamínico de la fórmula

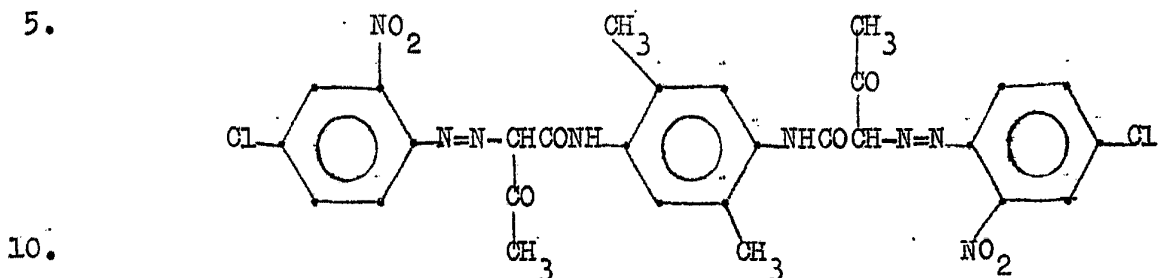
15.



20.

25. junto con 3,1 partes de 2,5-dimetil-1,4-bis-acetoacetyl-amino-benceno. Se añaden luego 3 partes de ácido tricloroacético, se agita por dos horas a temperatura de 125° C, se separa por succión el colorante formado y se le lava con o-diclorobenceno caliente, a continuación con metanol frío y por último con agua. Después de secar en vacío a temperatura de 90 a 100°, se obtiene un pigmento anaranjado de grano blando, que tinte el cloruro de polivinilo con maticos rojos sólidos a la

migración y a la luz. Este pigmento tiene la fórmula estructural siguiente:



Ejemplo 329

15.

En una máquina tritadora Engelsmann se muele finamente 1,00 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1 con 4,00 g de barniz para imprenta de la composición siguiente:

- 20.
- 29,4 % de aceite de linaza / aceite de linaza cocido (300 poises),
 - 67,2 % de aceite de linaza / aceite de linaza cocido (20 poises),
 - 2,1 % de octoato de cobalto (8 % de Co) y
 - 1,3 % de octoato de plomo (24 % de Pb)

25.

y luego se imprime por medio de un clisé, en el procedimiento de imprenta, con 1 g/m² sobre papel para impresiones artísticas. Se obtiene un matiz amarillo de tinte anaranjado, puro e intenso, de buena transparencia y buen brillo. En la impresión de tricromía o tetracromía se pueden crear, por sobreimpresión sobre azul, tonos verdes muy brillantes.

Este pigmento se presta también para otros



procedimientos de impresión, como huecograbado, offset, flexo, etc., y da en ellos igualmente resultados muy buenos.

REIVINDICACIONES

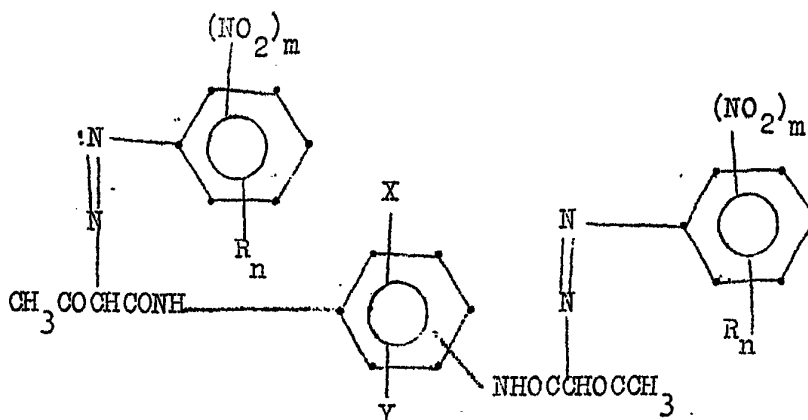
5.

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms: 3315/73 del 7 de Marzo de 1973, y 1260/74 del 30 de Enero de 1974.

10.

1.- Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos, de la fórmula

15.



en la que

25.

R significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de ciano, trifluorometilo, ariloxilo, fenilsulfonilo o benzóilo;

m y n significan los números 1 ó 2;

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 áto-



mos de carbono, un grupo de nitro, ciano o trifluorometilo o un grupo de éster de ácido carboxílico; e

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,

5.

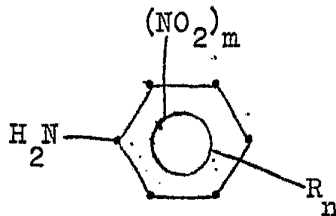
un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de nitro, ciano o trifluorometilo o un grupo de éster de ácido carboxílico,

especialmente aptos para la tinción de material orgánico de peso molecular elevado, caracterizado por copularse un

10.

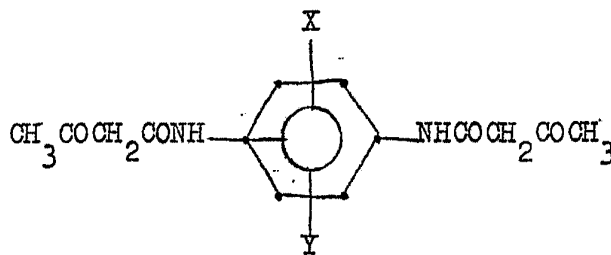
compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula

15.



con una bis-acetoacetil-fenilendiamina de la fórmula

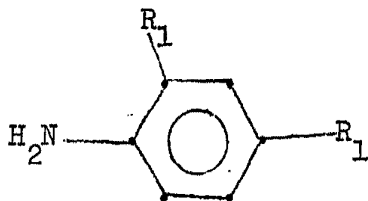
20.



25.

en la relación molar de 2:1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de partida se prefiere entre los de la fórmula



5.

en la que uno de los símbolos

R_1 significa un grupo de nitro, mientras el otro significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de benzilo o fenilsulfonilo.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2,

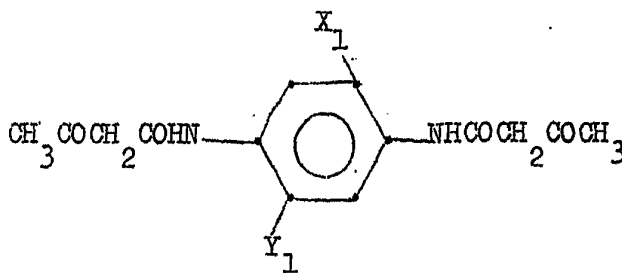
caracterizado por partirse más especialmente de un compuesto en el que uno de los símbolos R_1 significa un grupo de nitro; mientras el otro significa un grupo de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado porque asimismo con carácter preferencial se emplea en concepto de componente de copulación una bis-acetoacetil-p-fenilendiamina de la fórmula

20.



25.

en la que

X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono e



Y₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

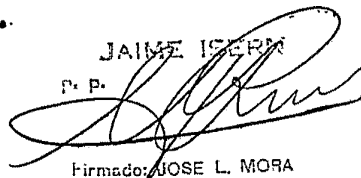
5. 5.- Procedimiento para la preparación de pigmentos diazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Marzo 1974

10.

p.a.

JAIMÉ ISERN
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA