



Inv. No.	CO9B

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

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

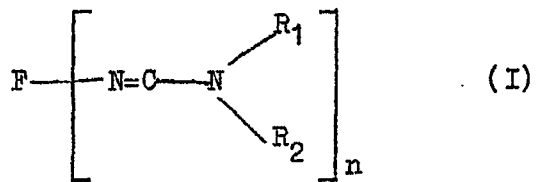
1427763

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son colorantes de la fórmula (1)

5.



en que

10.

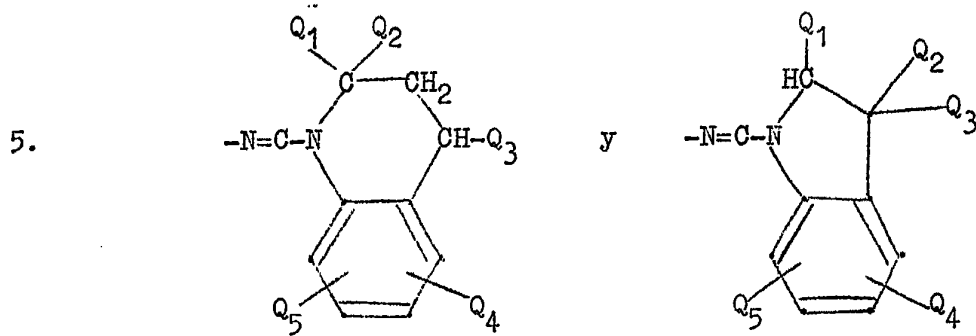
F representa un sistema cíclico provisto a lo menos de tres anillos condensados angularmente;



- $n$  es igual a 1, 2 ó 3;
- y
5. R,  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquílicos, eventualmente sustituidos, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos o representan radicales cicloalquílicos, aralquílicos, arílicos o heterocíclicos;
- R y  $R_1$  pueden ser también átomos de hidrógeno;
10.  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar también un anillo pentagonal o hexagonal;
- y
- R y  $R_2$  pueden unirse formando un heterociclo nitrógenoado.
15. En calidad de radicales R,  $R_1$  y  $R_2$  entran en cuenta radicales alquílicos, que pueden ser iguales o diferentes, como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo; radicales alquílicos sustituidos, como beta-cloroetilo, beta-hidroxietilo, beta-cianoetilo, gamma-ciano-propilo, beta-metoxietilo, beta-acetoxietilo, beta-butiriloxietilo, metoxicarboniletilo o etoxicarboniletilo; radicales ciclohexílicos, feniletílicos o bencílicos; y radicales arílicos, como fenilo o radicales fenílicos sustituidos,
20. en posición orto, meta o para por metilo, etilo, propilo, metoxilo, etoxilo y/o ciano, cloro, bromo, nitro o acetil-amino. Los radicales  $R_1$  y  $R_2$  unidos entre sí forman, por ejemplo, el anillo piperidínico, morfolínico, acetilpiperacínico, indolínico y en especial tetrahydroquinolínico,
- 25.



En los dos últimos casos el grupo amidínico corresponde preferentemente a las fórmulas



10.

donde

$Q_1, Q_2$  y  $Q_3$  son hidrógeno o grupos de alquilo inferior (como, por ejemplo, metilo)

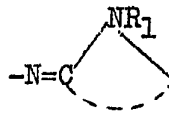
y

$Q_4$  y  $Q_5$  son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno o grupos de alcoxilo inferior-carbonilamino o alquilo inferior-carbonilamino.

15.

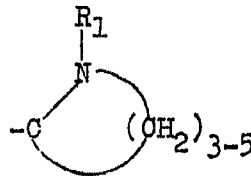
20.

Si los radicales  $R$  y  $R_2$  están unidos formando un heterociclo nitrogenado, el grupo  $-N=CR-NR_1R_2$  corresponde a la fórmula



en la que la línea de trazos completa un heterociclo de la fórmula

25.





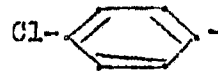
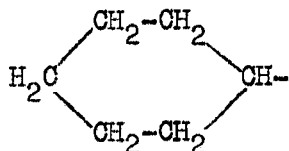
(donde  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o un radical de alquilo inferior o fenil-alquilo inferior), como, por ejemplo, el radical N-metilpirrolidónico o el radical N-alquilcaprolactámico.

5. Los radicales de alquilo inferior y alcoxilo inferior son en lo que sigue radicales con 1 a 4 átomos de carbono. Al mismo tiempo constituyen la forma preferida de los grupos alquílicos y alcoxílicos, mientras no se haga constar otra cosa.

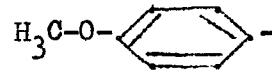
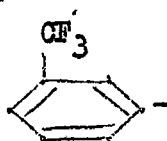
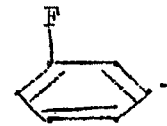
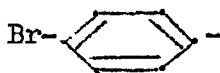
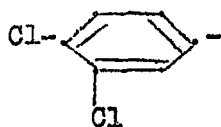
10. Los radicales de colorante F de que se derivan los colorantes empleados según este invento están normalmente exentos de grupos ácidos hidrosolubilizantes y constituyen colorantes normales de la serie de dispersión.

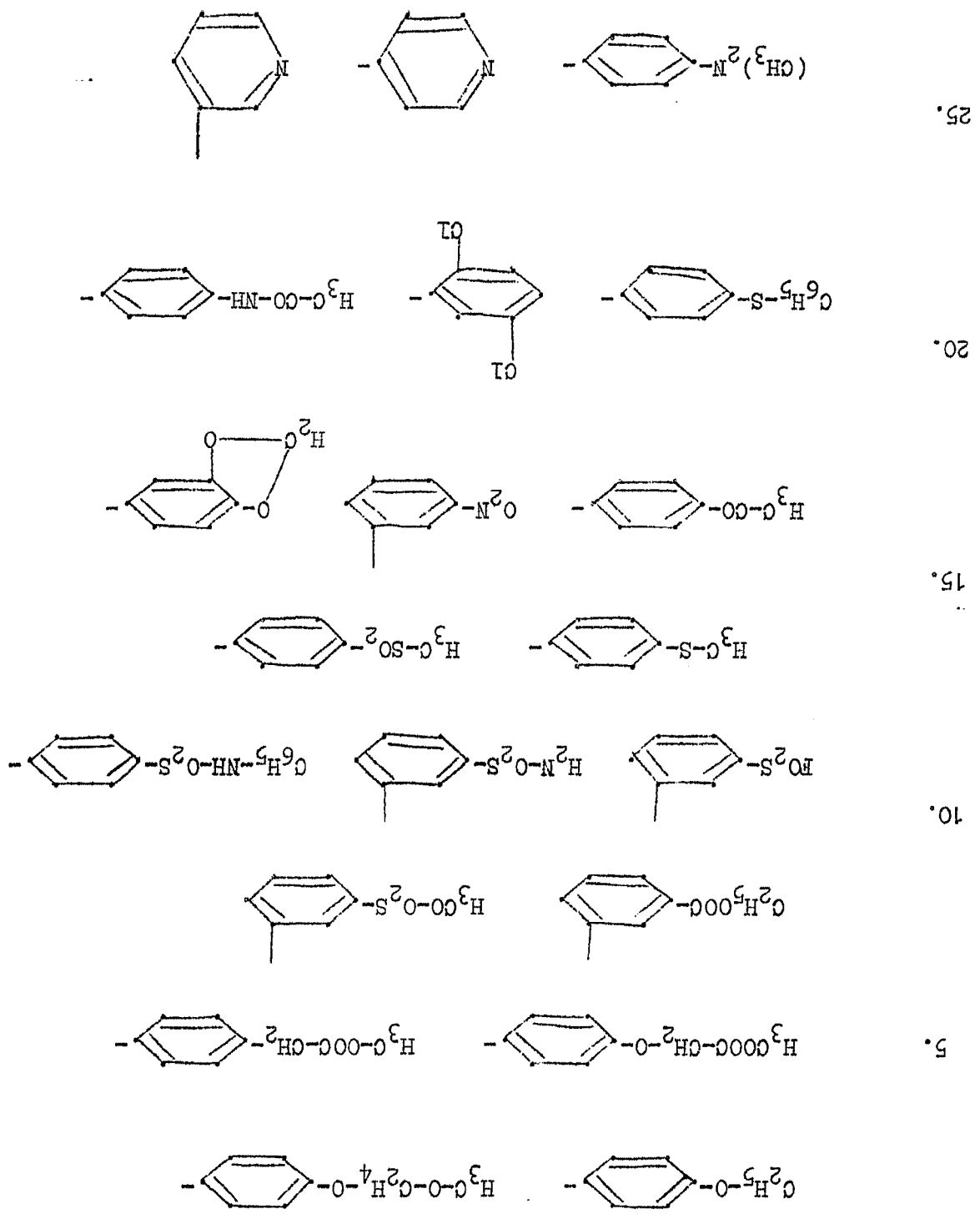
R puede tener, por ejemplo, el significado siguiente :

15.  $H$ ,  $-CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-C_5H_{11}$ ,  $-C_{17}H_{35}$ ,  $NC-CH_2-$ ,  
 $CH_3-O-CH_2-$ ,  $C_2H_5-O-CH_2-$ ,  $CH_3-O-C_2H_4-$ ,  $-CF_3$ ,  $C_2H_5OOC-CH_2-CH_2-$ ,  
 $NC-CH_2-CH_2-$ ,  $(CH_3)_2N-CH_2-$ ,  $CH_2=CH-$ ,  $CH_3-CH=CH-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-$ ,  
20.  $(C_2H_5)_2CH-$ ,  $CH_3.CO.CH_2-$ ,  $C_6H_5.CH_2-$ ,  $C_6H_5-O-CH_2-$ ,



25.







Cuando  $R_2$  y  $R_3$  junto con el átomo de nitrógeno forman un sistema indolínico o tetrahydroquinolínico, éste puede derivarse de las tetrahydroquinolinas o indolinas siguientes :

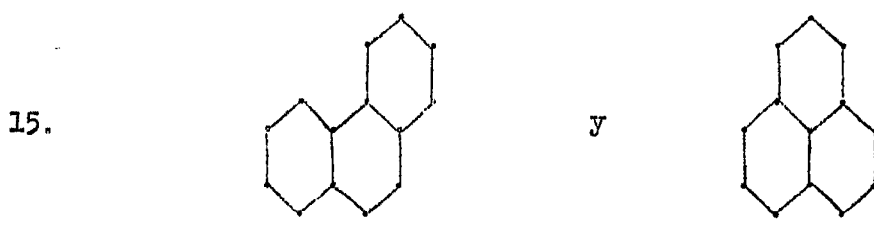
- 5.            2,2,4,7-tetrametil-tetrahydroquinolina  
              2,7-dimetil-----                    "  
              2-isopropil-7-metil-----                    "  
              2-metil-7-etoxi-----                    "  
              7-metil-----                    "  
10.           2,2,4-trimetil-----                    "  
              2-metil-7-acetamidometil-tetrahydroquinolina  
              7-acetamidometil-----                    "  
              2,4,4-trimetil-7-acetamidometil-tetrahydroquinolina  
              7-metoxi-----                    "  
15.           7-acetilamino-----                    "  
              5-cloro-----                    "  
              5-bromo-----                    "  
              7-cloro-tetrahydroquinolina  
              7-bromo-----                    "  
20.           2-metil-8-metoxi-tetrahydroquinolina  
              3-metoxi-5-formilamino                    "  
              5-fluoro-----                    "  
              5-propionilamino-----                    "  
              7-butirilamino-----                    "  
25.           7-fluoro-----                    "  
              7-etil-----                    "  
              7-propionilamino-----                    "  
              2-metil-indolina,  
              2-fenil-indolina,



2,2-dimetil-indolina y  
2,3,3-trimetilindolina.

5. Dichas 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas e indolinas y respectivamente sus derivados N-formílicos entran también en cuenta como materias de partida para la preparación de los colorantes amidínicos a que se refiere este invento.

10. Angularos son los sistemas cíclicos condensados que tienen a lo menos tres anillos condensados por los cuales no pueden trazarse ningún eje. Las unidades angulares más pequeñas corresponden a las fórmulas

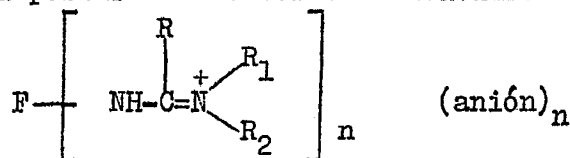


20. donde uno o más de los átomos cíclicos pueden ser heteroátomos, en particular átomos de nitrógeno, de azufre o de oxígeno.

25. Ejemplos de radicales de antraquinona tetracíclicos son la 1,9-isotiazolantrona, la 1,9-antrapirimidina, la 1,9-pirazolantrona y la N-metil-1,9-antrapiridona.

La síntesis de los colorantes empleados según este invento puede realizarse :

a) a partir de las sales de amidinio de la fórmula



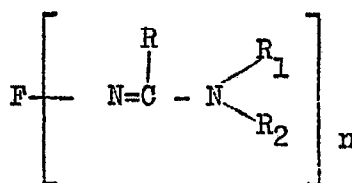


donde

F, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

por reacción con una base, de lo que se originan los colorantes de la fórmula

5.



10.

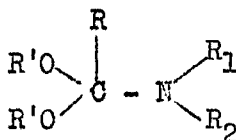
o bien

b) por reacción de colorantes provistos de grupos amínicos primarios, de la fórmula



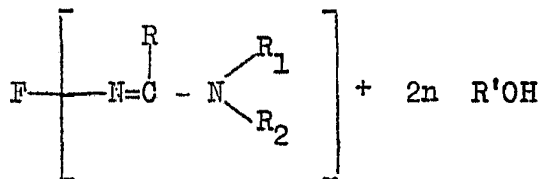
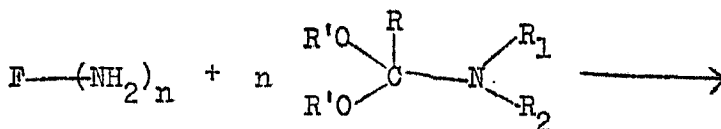
con n moles de un amidoacetal de la fórmula

15.



según el esquema formulístico

20.



25.

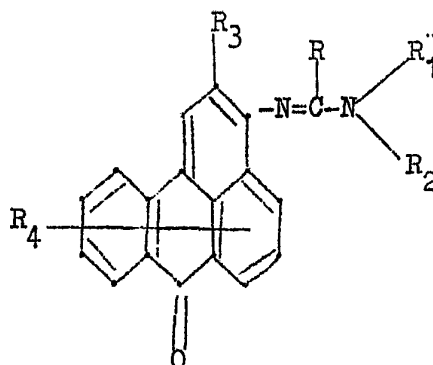
En concepto de productos de partida para la preparación de los colorantes amidínicos pueden servir, por ejemplo, los colorantes con grupos de amidinio que están descritos en la patente bolga nº 657.303.

Representantes preferidos con tres anillos,



a lo menos, condensados angularmente son los colorantes de la fórmula

5.



10.

en la que

R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

mientras que

15.

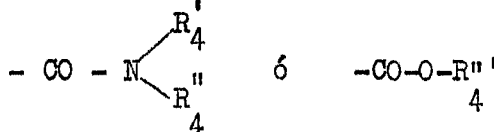
R<sub>3</sub> es un radical orgánico o un átomo de hidrógeno, pero de preferencia un radical orgánico electronegativo con índice sigma positivo en la ecuación de Hammett y

R<sub>4</sub> significa un átomo de halógeno, un grupo alquílico inferior o, de preferencia, hidrógeno.

20.

En este sentido se entienden los sustituyentes que en el anillo aromático son más negativos que los átomos de hidrógeno. Una relación apropiada se halla en Jaffe, Chemical Reviews, volumen 53, pág. 191 (1953) y particularmente en las páginas 219-233. En concepto de grupo R<sub>3</sub> entran en cuenta hidrógeno o, preferentemente, un grupo de ciano, un radical de las fórmulas

25.





- o un radical de un componente diazoico exento del grupo amínico o perteneciente a la serie tiazólica, benzotiazólica, naftotiazólica, isotiazólica, benzoisotiazólica, tiónfénica, imidazólica, bencimidazólica, tiadiazólica, piridínica, quinolínica, indazólica, selonazólica, oxazólica, oxdiazólica, tetrazólica, benzoxazólica, pirazólica o triazólica; pero preferentemente un componente de la serie bencimidazólica o benzotiazólica.  $R_4'$ ,  $R_4''$  y  $R_4'''$  son grupos alquílicos, eventualmente substituídos y que pueden estar
5. interrumpidos por heteroátomos, grupos aralquílicos o grupos arílicos; y  $R_4'$  y  $R_4''$  pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo pentagonal o hexagonal; en particular,  $R_4'$ ,  $R_4''$  y  $R_4'''$  significan radicales alquílicos, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, como, por ejemplo, radicales de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo; radicales alquílicos substituídos, como los radicales de beta-cloroetilo, beta-hidroxi-etilo, beta-cianoetilo, gamma-cianopropilo, beta-metoxietilo, beta-acetoxietilo, beta-butiloxietilo, metoxicarboniletilo, etoxicarboniletilo, feniletilo o bencilo; y radicales arílicos, como fenilo o fenilo substituído en posición orto, meta o para por metilo, etilo, propilo, metoxilo, etoxilo y/o ciano, cloro, bromo, nitro o acetilamino. Los radicales  $R_4'$  y  $R_4''$  unidos entre sí forman, por ejemplo, el anillo piperidínico, morfolínico o acetilpiperacínico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Cuando  $R_3$  representa el radical de un componente diazoico heterocíclico exento del grupo amínico, significa un radical tiazolílico, eventualmente substituído por

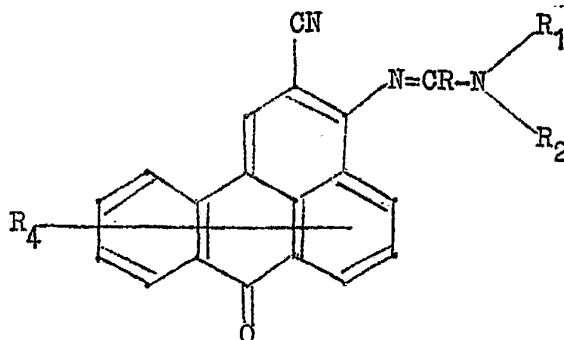


- átomos de cloro o de bromo o por grupos de nitro, ciano, rodano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquilmercapto inferior, fenilo, bencilo, fenetilo, alcoxicarbonilo inferior, trifluorometilo, alquilocarbonilo inferior y al-
5. quilsulfonilo inferior; un radical benzotiazolílico, eventualmente substituído por átomos de cloro o de bromo o grupos de ciano, rodano, nitro, alquilo inferior, alcoxilo inferior, bencilo, feniletilo, alquilsulfonilo inferior, fenilo, alquilmercapto inferior, alcoxicarbonilo inferior,
10. alquilocarbonilo inferior, trifluorometilo o cianoetilsulfonilo; un radical pirazolílico, eventualmente substituído por grupos de ciano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alcoxicarbonilo inferior o fenilo; un radical tiadiazolílico, eventualmente substituído por grupos de alcoxilo inferior, alquilo inferior, fenilo, alquilsulfonilo inferior
15. o alquilmercapto inferior; un radical imidazolílico, eventualmente substituído por grupos de nitro o alquilo inferior; un radical tienílico, eventualmente substituído por grupos de nitro, alquilo inferior, alquilsulfonilo inferior,
20. alcoxicarbonilo inferior o acetilo; un radical isotiazolílico, eventualmente substituído por grupos de alquilo inferior, nitro, alquilsulfonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior, ciano o fenilo; y un radical benzoisotiazolílico, eventualmente substituído por grupos de alquilo inferior,
25. grupos de nitro o átomos de halógeno. Se prefieren los radicales heterocíclicos insubstituídos, halogenados o substituídos por grupos alquílicos. Grupos alquílicos inferiores son, por ejemplo, los radicales de metilo, etilo, propilo, isopropilo e isobutilo; los radicales alcoxicos



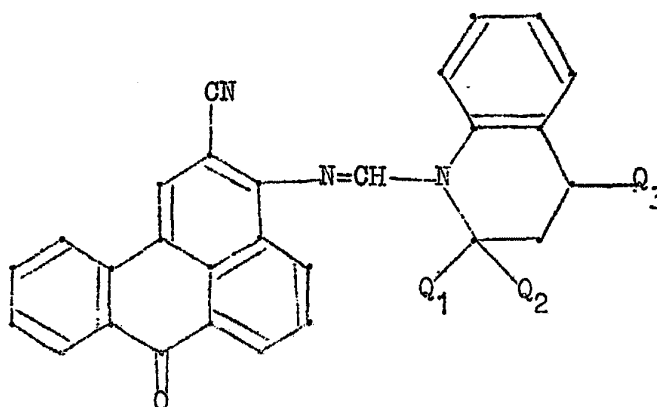
están análogamente limitados a 1-4 átomos de carbono. Con especial preferencia es  $R_3$  un grupo de ciano y  $R_4$  un átomo de hidrógeno. Los colorantes del tipo preferido son los de las fórmulas

5.



10.

15.



20.

donde

25.

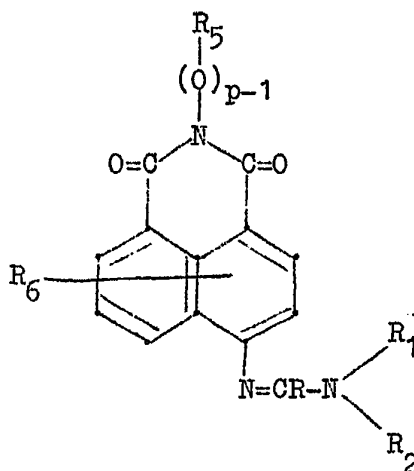
$R_1$  y  $R_2$  forman parte de un sistema tetrahydroquinolinico y  $R_4$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ ,  $Q_4$  y  $Q_5$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, pero son preferentemente átomos de hidrógeno.

Colorantes valiosos con tres anillos condensados



angularmente son también los de la fórmula

5 .



10.

en la que

R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>

R<sub>5</sub>

15.

p

y

20.

R<sub>6</sub>

25.

tienen el mismo significado que antes; significa un radical alquílico (eventualmente sustituido y eventualmente interrumpido por heteroátomos), un radical aralquílico, cicloalquílico o arílico o un radical heterocíclico;

es igual a 1 ó 2;

significa un grupo alquílico inferior, un átomo de cloro o de bromo o, preferentemente, un átomo de hidrógeno.

R<sub>5</sub> es, por ejemplo, un grupo alquílico, como el radical metílico, etílico, propílico, butílico, pentílico, hexílico, heptílico, octílico, nonílico o decílico; un radical alquílico sustituido, como el radical beta-cloroetilico, beta-hidroxi-etílico, beta-cianoetilico, gamma-ciano-propílico, beta-metoxietílico, beta-acetoxietílico, beta-butiriloxietílico, beta-metoxicarboniletílico, beta-etoxi-



carboniletílico, feniletílico o bencílico; ciclohexilo, orto- o para-nitrobencilo, orto-, meta- o para-metilbencilo o bien orto- o meta-clorobencilo.

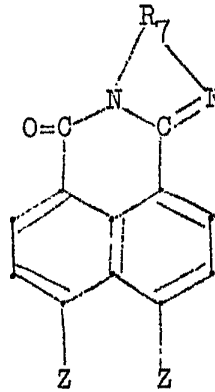
- Los radicales arílicos que entran preferentemente en cuenta son el radical fenílico insustituído; el radical fenílico sustituido eventualmente por átomos de halógeno o grupos de ciano, rodano, nitro, alquilo inferior, trifluorometilo, alcoxilo inferior, formilo, alquilcarbonilo inferior, benzoilo, metilbenzoilo, alcoxicarbonilo inferior, benciloxycarbonilo, ciclohexiloxycarbonilo, fenoxycarbonilo, alcoxicarboniloxilo inferior, benciloxycarboniloxilo, alquilcarboniloxilo inferior, benzoiloxilo, monoalquilaminocarbonilo inferior, di-(alquilo inferior)-aminocarbonilo, alquilcarbonilamino inferior, benzoilamino, alquil-sulfonilo inferior, cloroetilsulfonilo, alquilsulfoniloxilo inferior, ciclohexilsulfoniloxilo, clorometilsulfoniloxilo, cianooetilsulfoniloxilo, fenilsulfoniloxilo, amino-sulfoniloxilo, (cloro- o metoxi)-fenilsulfoniloxilo, N-morfolinosulfoniloxilo, etileniminosulfoniloxilo, monoalquilo o dialquilo-amino inferior-sulfoniloxilo, fenilaminosulfoniloxilo, N-fenil-N-(alquilo inferior)-aminosulfoniloxilo, N-(metoxi- o cloro)-fenilaminosulfoniloxilo, fenilamino, nitrofenilamino, dinitrofenilamino, fenilo, fenoxilo y/o acetilaminofenilo; un radical fenilazofenílico, eventualmente sustituido por átomos de cloro o de bromo o por grupos de ciano, nitro, alquilo inferior, trifluorometilo, alcoxilo inferior o fenoxilo; o un radical naftílico, eventualmente sustituido por grupos de metoxilo, etoxilo o fenilazo. Los substituyentes preferidos en el radical
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



arílico  $R_5$  son alquilo inferior, cloro o bromo.

Otros colorantes valiosos son las naftoilnperinonas de la fórmula

5.



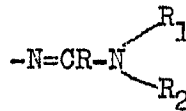
10.

donde

15.  $R_7$  es un radical arílico, ligado en la posición 1,2 y eventualmente substituído, y de los símbolos

Z uno es un átomo de hidrógeno y el otro un radical de la fórmula

20.



en la que

R,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado que antes.

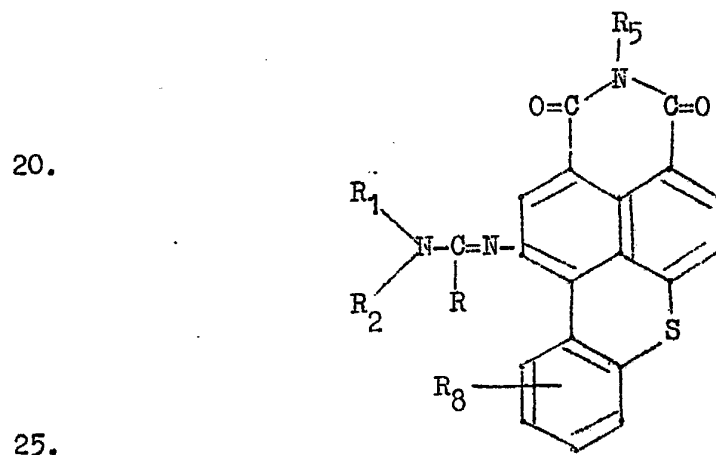
25. El radical  $R_7$  es, por ejemplo, un radical naftilónico o, de preferencia, un radical o-fenilénico, que puede estar substituído, por ejemplo, por grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior, fenilo, di-(alquilo inferior)-amino, nitro o alquilo inferior-carbonilamino o por átomos de halógeno, como bromo o cloro. Especialmente valiosos son los colorantes substituídos con el grupo de nitro. En la



fabricación industrial de las naftoilnperinonas se originan normalmente mezclas de los productos substituidos en las posiciones 4 y 5 (o sea en la posición peri libre). Si el radical fenilénico lleva al mismo tiempo un substituyente,

5. pueden originarse hasta 4 isómeros, los cuales pueden ser separados, por ejemplo mediante cromatografía. En la práctica la separación de las mezclas obtenidas es casi siempre superflua, porque las mezclas de los isómeros presentan sobre las fibras sintéticas, y en particular sobre las fibras de poliéster, mejor afinidad que los isómeros puros. Con la mezcla de colorante se obtiene mejor estructuración de los colorantes y se alcanzan más fácilmente matices más profundos y mejor agotamiento de los baños.
- 10.

15. A los colorantes con tres anillos, a lo menos, condensados angularmente pertenecen por último los de la fórmula





en la que

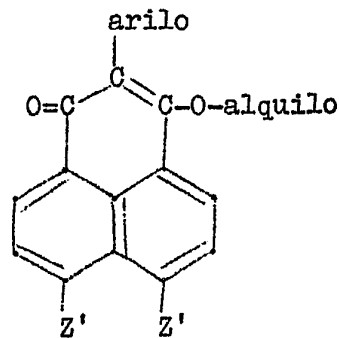
R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>5</sub> tienen el mismo significado que antes,

mientras que

- 5. R<sub>8</sub> es un átomo de cloro, un radical de metilo, metoxilo, ciano, carbometoxilo o acetoxilo o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

Colorantes valiosos son además los de la fórmula

10.



15.

en la que uno de los símbolos

Z' es un átomo de hidrógeno y el otro es un radical de la fórmula -N=CR-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (donde R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes).

20.

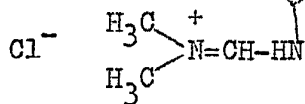
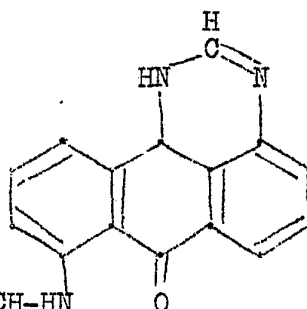
El radical arílico y el radical alquílico pueden llevar otros substituyentes más.

- 25. Los colorantes de las fórmulas F-NH<sub>2</sub>, F-NH-alquilo y/o F-N-(alquilo)<sub>2</sub> (donde F significa el radical de colorante que se ha indicado en la definición del invento) están descritos, por ejemplo, en el Colour Index y más precisamente, de preferencia, como colorantes de dispersión solubles en agua o insolubles en agua.

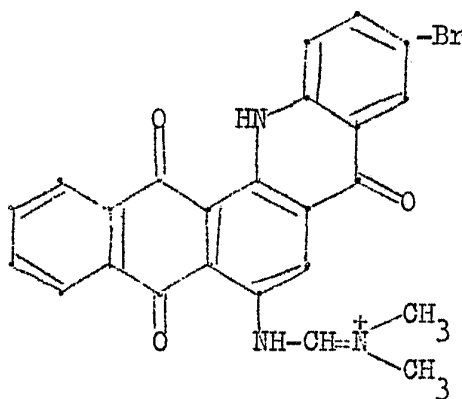


Otros colorantes pueden obtenerse por tratamiento con álcali a partir de las sales de amidinio que se señalan a continuación.

5.



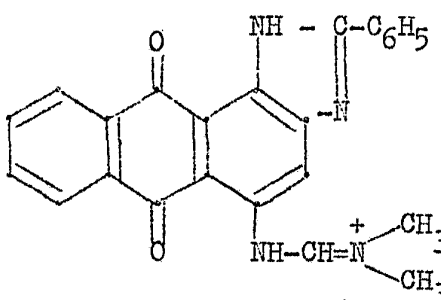
10.



$\text{Cl}^-$

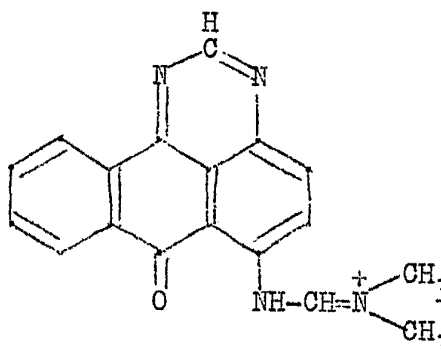
15.

20.

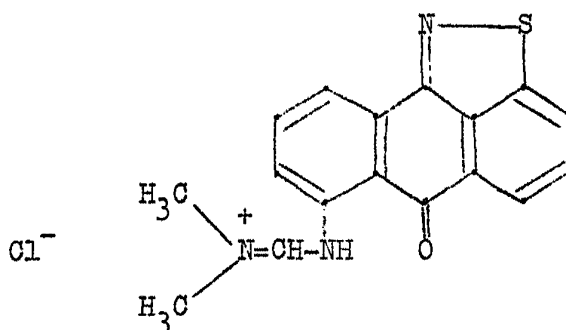


$\text{Cl}^-$

25.



$\text{Cl}^-$



10. Los colorantes obtenidos según este invento pueden además nitrarse, para lo cual se utilizan métodos usuales, como la nitración con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

15. Los colorantes obtenidos según este invento pueden asimismo sulfonarse, para lo cual se utilizan igualmente métodos usuales, como, por ejemplo, el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado o con óleum (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub>).

20. Los nuevos colorantes se prestan para teñir fibras semisintéticas y totalmente sintéticas, como las fibras de acrílo o acrilonitrilo, las fibras de poliacrilonitrilo y los polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos de vinilo, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno;

25. polímeros mixtos de dicianetileno y acetato de vinilo, polímeros mixtos de acrilonitrilo y polímeros mixtos en bloque, fibras de poliuretanos, poliolefinas, como polipropileno modificado básicamente, polipropileno modificado con níquel o polipropileno sin modificar, triacetato y 2½-acetato de celulosa y, en particular, fibras de poliamidas, como nilón-6, nilón 6-6 o nilón-12, y de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilolciclohexano y los de polímeros mixtos de ácido tereftá-



tálico o isoftálico y etilenglicol.

- De preferencia la tinción de dichos materiales de fibra con los colorantes difícilmente solubles en agua a que se refiere este invento se realiza a partir de dispersión acuosa. Es por lo tanto conveniente dividir finamente los productos de este invento utilizables como colorantes de dispersión, recurriendo a molerlos con agentes auxiliares textiles (por ejemplo, dispersantes y, a ser posible, auxiliares de la molturación). Mediante secado consecutivo se obtienen preparados tintóreos constituidos por el agente auxiliar textil y el colorante.
- 5.
- 10.

- A título de ejemplos de dispersantes del grupo no iónico que son utilizables ventajosamente cabe citar: los productos de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-tercioctilfenil; de 15 o respectivamente 6 moles de óxido de etileno a aceite de ricino; de 20 moles de óxido de etileno al alcohol  $C_{16}H_{33}OH$ ; los productos de adición de óxido de etileno a di-(alfa-feniletíl)-fenoles, tercidodeciltio éteres de óxido de polietileno, éteres poliamino-poliglicólicos o productos de adición de 15 o respectivamente 30 moles de óxido de etileno a 1 mol de amina  $C_{12}H_{25}NH_2$  ó  $C_{18}H_{37}NH_2$ .
- 15.
- 20.

- En calidad de dispersantes aniónicos merecen mención los ésteres de ácido sulfúrico con alcoholes de la serie grasa de 8 a 20 átomos de carbono; de los aductos de óxido de etileno de las amidas de ácido graso correspondientes o de fenoles alquilados que presentan de 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico; los ésteres de ácido sulfónico con radicales alquílicos de 8 a 20 átomos de carbono; los productos de sulfatación de grasas y aceites in-
- 25.



saturados; los ésteres de ácido fosfórico con radicales alquílicos de 8 a 20 átomos de carbono; los jabones de ácido graso, los sulfonatos de alquilarilo y los productos de condensación del formaldehido con ácido naftalinsulfónico y sulfonatos de lignina.

5. Dispersantes catiónicos apropiados son los compuestos amónicos cuaternarios que contienen radicales alquílicos o aralquílicos de 8 a 20 átomos de carbono.

10. Los preparados colorantes pueden contener suplementariamente, además de los dispersantes, disolventes orgánicos, en particular de punto de ebullición superior a 100°C y preferentemente miscibles con el agua, como éteres mono- y di-alquilglicólicos, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrametilensulfona o sulfóxido de dimetilo. Se puede con ventaja moler juntos el colorante, el dispersante y el disolvente.

15. La tinción en dispersión acuosa de las fibras de poliéster con los colorantes de este invento difícilmente solubles en agua se efectúa por los procedimientos que son usuales para los materiales de poliéster. Los poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes se tiñen de preferencia a temperaturas superiores a 100°C, bajo presión. Pero la tinción puede realizarse también al punto de ebullición del baño tintóreo, en presencia de cromóforos (por ejemplo, fenilfenoles o compuestos de policlorobenceno) o agentes auxiliares semejantes, o por el procedimiento Thermosol, es decir, fulardeo con tratamiento consecutivo en caliente (por ejemplo, termofijación a 180-210°C). Las fibras de 2½-acetato de celulosa se tiñen preferentemente a temperaturas de 80 a 85°C, mientras



que las fibras de triacetato de celulosa se tñen con ventaja al punto de ebullición del baño tintóreo. En la tñción de las fibras  $2\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa o de poliamida huelga el empleo de cromóforos. Los colorantes de este invento pueden usarse también para estampar dichos materiales por los métodos de costumbre.

Las tinturas obtenidas por el procedimiento aquí expuesto pueden someterse a un tratamiento ulterior; por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

10. En lugar de aplicarse por impregnación, de acuerdo con este procedimiento los compuestos indicados pueden aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estampar que además de los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes, contenga el colorante finamente disperso.

15. También se puede teñir, por ejemplo, fibras sintéticas (como poliésteres y poliamidas) en baños de disolventes orgánicos, como en una mezcla de percloroetileno y dimetilformamida o en percloroetileno puro.

20. Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen pinturas y estampados vigorosos y brillantes, de excelentes propiedades de solidez, en particular a la luz, a la termofijación, a la sublimación, al plisado, al gas de escape, a la sobretinción, a la limpieza en seco, al planchado, al frote, al olor y a la humedad (como solidez al agua, al lavado y al sudor).

25. Los nuevos colorantes insolubles en agua pueden emplearse también para la tñción en hilatura de poliamidas, poliésteres y poliolefinas. Los polímeros que se han



de teñir se mezclan, de conveniencia en forma de polvos, granos o recortes, como solución lista para hilar o en estado fundido, con el colorante, el cual se aporta en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de distribuir homogéneamente el colorante en la solución o en la fusión del polímero, se elabora la mezcla de la manera conocida, por colada, prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.

10. De los nuevos colorantes, los representantes que contienen grupos de ácido sulfónico pueden emplearse de la manera ordinaria para teñir materiales nitrogenados, como cuero, seda, fibras de poliuretano y en particular fibras de lana y de poliamida sintética (nilón 6 o policaprolactama,

15. nilón 66 o diamida de ácido poli-(hexametilendiaminadípico), y otras), para lo cual los colorantes se aplican, por ejemplo, en baño acuoso débilmente ácido, con calentamiento. Aquí pueden utilizarse los agentes auxiliares corrientes, como, por ejemplo, agentes igualadores que presentan cadenas de óxido de polietileno.

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

25. EJEMPLO 1

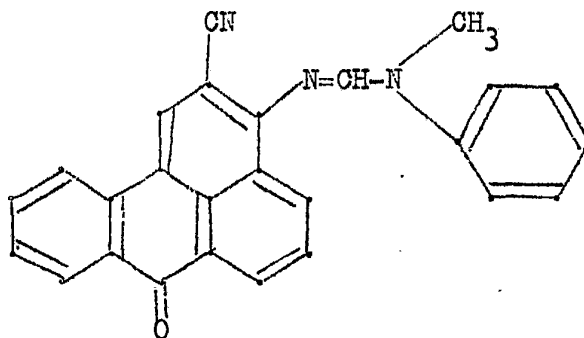
En una suspensión de 2,7 partes de 2-ciano-3-aminobenzonitrilo en 70 volúmenes de clorobenceno se instilan a la temperatura ordinaria, consecutivamente, 3 volúmenes de N-formil-N-metilanilina y 3 volúmenes de cloruro de tio-



nilo. Se agita a 60° C durante dos horas, de lo que se origina un precipitado voluminoso.

5. Se enfría luego hasta la temperatura del ambiente, se filtra por succión y se lava con benceno. El residuo se seca y luego se deposita en una solución de amoníaco al 10%. El colorante que resulta, de la constitución indicada más abajo, se separa por succión y se seca. Recristalizándolo a partir de etanol, se obtienen 2,7 partes de cristales pardos.

10.



15.

Este colorante tinte el poliéster en amarillo, con buena solidez a la luz y a la sublimación.

Preparación de la 2-ciano-3-amino-benzoantrona.

20.

Se suspenden en 4,2 litros de etanol 927 partes de antracen-9-aldehído, se trata la suspensión con 10 volúmenes de piperidina y, en el curso de una hora y a unos 45° C, se la trata con 310 partes de dinitrilo de ácido málico en 400 volúmenes de etanol.

25.

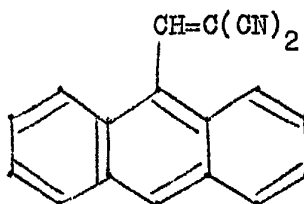
La suspensión, de color anaranjado, se agita a 70° C durante dos horas y a continuación se enfría hasta 5-10° C.

Se filtra por succión la suspensión, se lava el residuo con 500 volúmenes de etanol y se seca en vacío a



90 - 100° C. Se obtienen 1077 partes del producto intermedio de la fórmula

5.

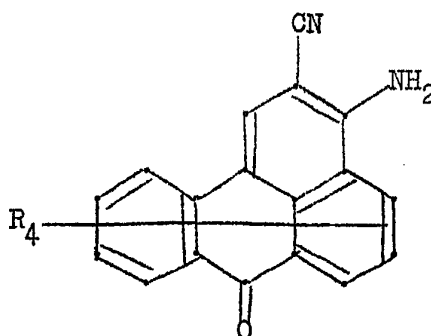


Se suspenden finamente en 1,75 litros de benceno seco 254 partes del producto intermedio obtenido. A la temperatura del ambiente y en el curso de unas dos horas, se añaden a la suspensión 320 partes de cloruro de aluminio seco. Se calienta a 80° C la suspensión verde, durante 45 minutos, se la agita a esta temperatura durante 15 minutos y luego se la deja enfriar hasta 10° C. A continuación se decanta de la masa viscosa el benceno y se vierte el residuo en 7 kg de hielo. Luego se agita la suspensión acuosa, durante 8 horas, a la temperatura del ambiente.

Se filtra la suspensión, se lava el residuo neutramente con unos 2 litros de agua y se le seca en vacío a 105°. Se obtienen 254 partes de 2-ciano-3-amino-benzoantrona.

Los compuestos de la fórmula

25.

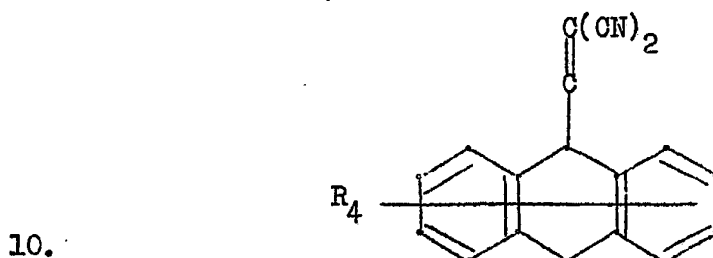




donde

$R_4$  representa un átomo de halógeno, un grupo de alquilo inferior o hidrógeno,

5. son asequibles en general por reacción de los compuestos de vinilideno de la fórmula



15. con reactivos de Friedel-Crafts, para lo cual se los trata en disolventes inertes (como benceno, nitrobenceno o sulfuro de carbono), a temperatura de  $-20$  a  $150^{\circ}$  C (preferentemente, de  $0$  a  $100^{\circ}$  C), con tricloruro de hierro, fluoruro de boro, eterato de fluoruro de boro o, preferentemente cloruro de aluminio y se elabora el producto final de la manera ordinaria.

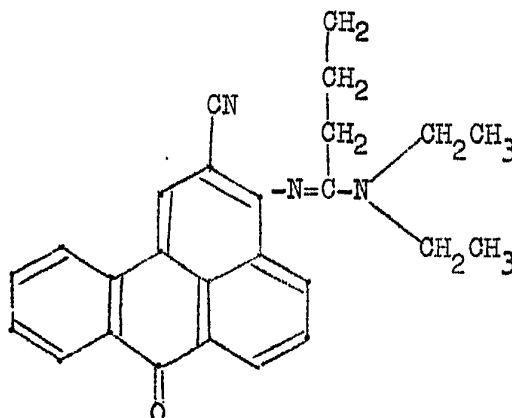
#### EJEMPLO 2

20. Se instilan 3 volúmenes de oxiclорuro de fósforo en una suspensión de 2,7 partes de 2-ciano-3-aminobenzoantrona en 10 volúmenes de amida de ácido N,N-dietilbutírico. Se agita luego a  $60^{\circ}$  durante 80 minutos, se enfría y se trata con 100 volúmenes de benceno. Se separa por succión el precipitado que se ha producido, se le lava con benceno y se le seca. Se deposita en una solución de amoníaco al 10% 25. el clorhidrato de amidina, se agita bien y a continuación se filtra por succión y se seca. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 2,2 partes de un colorante (punto



de fusión: 170°) que corresponde a la fórmula

5.



10. y que tinte las fibras de poliéster en un amarillo dorado de buena solidez a la luz .

EJEMPLO 3

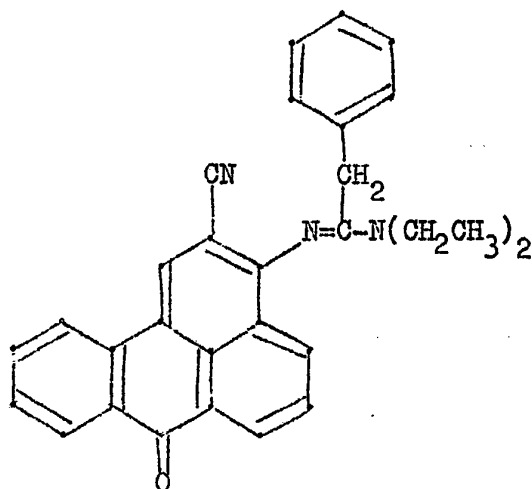
15. Se instilan a la temperatura del ambiente 5 volúmenes de oxitricloruro de fósforo en una suspensión de 4,1 partes de 2-ciano-3-aminobenzoantrona en 15 volúmenes de dietilamida de ácido fenilacético. Se calienta luego a 60° y se agita a esta temperatura durante 80 minutos. A continuación se enfría, se trata con 80 volúmenes de benceno y se separa por succión el precipitado cristalino. Se lava éste con benceno y luego se le seca por succión. El residuo, 20. depositado en 100 volúmenes de solución de amoníaco al 10%, se agita bien y se filtra por succión. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 4,4 partes de cristales oscuros, de punto de fusión 212°, que corresponden al colorante de la fórmula

25





5.



10.

Este colorante tinte el poliéster en un amarillo dorado de buena solidez a la luz y a la sublimación.

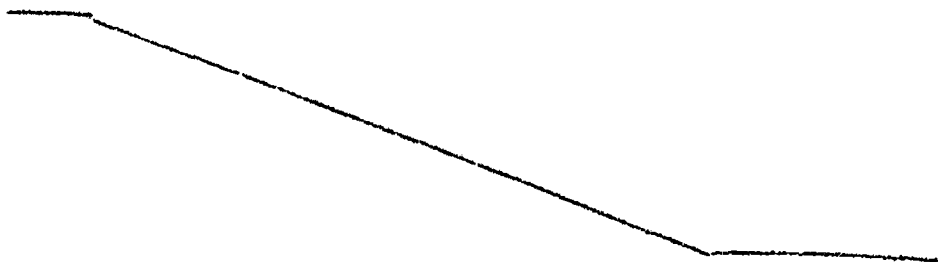
EJEMPLO 4

15.

20.

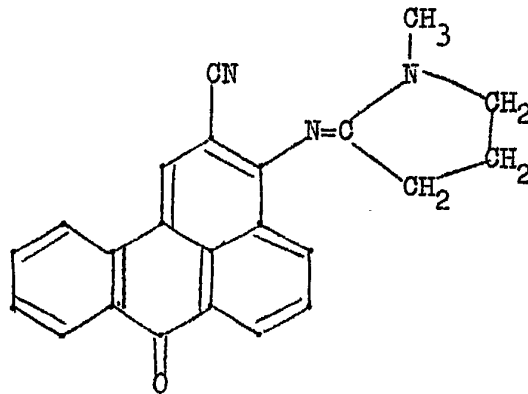
Se instilan a la temperatura del ambiente 6 volúmenes de oxitricloruro de fósforo en una suspensión de 5,4 partes de 2-ciano-3-aminobenzoantrona en 20 volúmenes de N-metilpiridona. A continuación se agita a 35° durante una hora, se trata la suspensión con 100 volúmenes de benceno y se filtra por succión. Se lava el residuo con benceno y se le seca. Se deposita en 100 volúmenes de solución de amoníaco al 10% el clorhidrato de amidina, verdoso, se agita bien, se filtra por succión y se lava con agua. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 5,4 partes de un polvo de color pardo claro y punto de fusión 233-234°, que corresponde a la fórmula

25.





5.



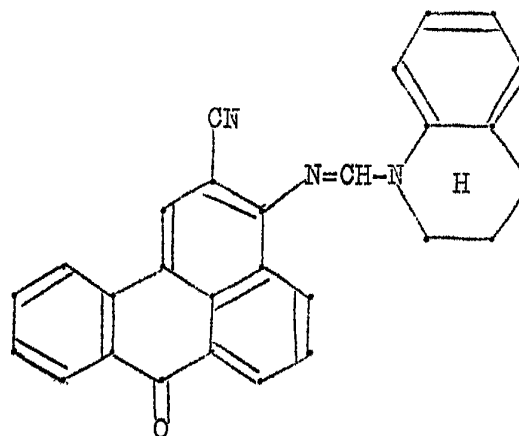
Este colorante tñe las fibras de poliéster en un amarillo dorado de buena solidez a la luz.

10.

EJEMPLO 5

A 1,4 partes de 2-ciano-3-aminobenzotriena en 40 volúmenes de cloruro de tionilo se añaden, a la temperatura del ambiente, 0,9 partes de 1-formil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina. Después de dos horas de agitación a la temperatura del ambiente, se filtra y se lava el residuo con benceno. El residuo, una vez seco, se deposita en solución de amoníaco al 10 %, se agita bien, se filtra por succión y se seca. Se originan 1,7 partes de un colorante que corresponde a la fórmula

20.



25.



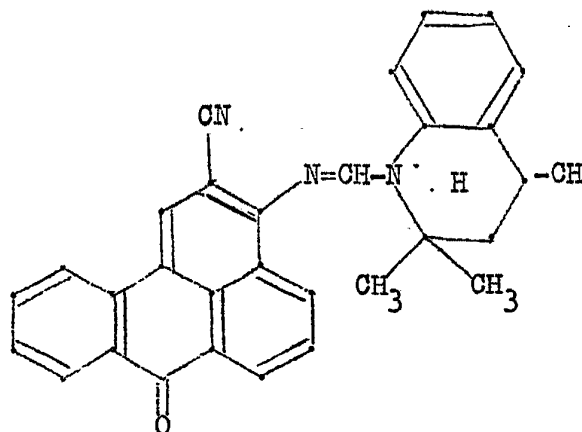
y que tinte las fibras de poliéster en amarillo de muy buena solidez a la luz.

EJEMPLO 6

5. A 1,4 partes de 2-ciano-3-aminobenzoantrona en 40 volúmenes de cloruro de tionilo se añaden, a la temperatura del ambiente, 1,3 partes de 1-formil-2,2,4,7-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina. A continuación se procede como en el Ejemplo 5. Se originan 2,4 partes de un colorante que corresponde a la fórmula

10.

15.



y que tinte las fibras de poliéster en amarillo de buena solidez a la luz.

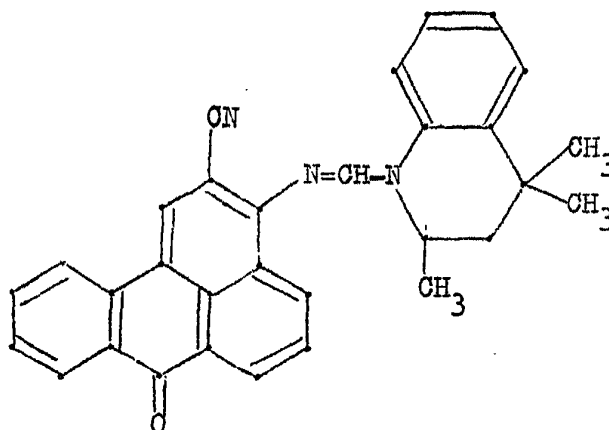
20.

EJEMPLO 7

25. A 1,4 partes de 2-ciano-3-aminobenzoantrona en 40 volúmenes de cloruro de tionilo se añaden, a la temperatura del ambiente, 1,1 partes de 1-formil-2,3,3-trimetilindolina. El resto del procedimiento es igual que en el ejemplo 5. Se originan 2,2 partes de un colorante que corresponde a la fórmula



5.



y que tñe las fibras de poliéster en amarillo de buena solidez a la luz.

10.

EJEMPLO 8

Se instilan 4 volúmenes de cloruro de tionilo en una suspensión de 3,0 partes de 2-carboxi-3-amino-benzontrona en 50 volúmenes de benceno y 3 volúmenes de dimetilformamida. Se agita a 60° durante una hora, se separa

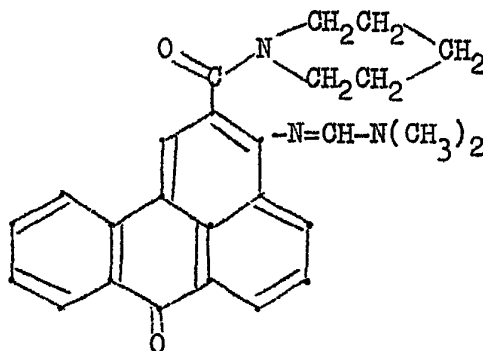
15.

por succión el precipitado verdoso producido y se le lava con benceno. Luego se deposita el residuo en una solución de 100 volúmenes de benceno y 10 volúmenes de piperidina.

20.

Se agita por una hora a la temperatura del ambiente, se filtra por succión y se lava con benceno. Luego se concentra el filtrado hasta sequedad, en vacío. Después de recrystalizar el residuo a partir de metanol, se obtienen 2,3 partes de cristales pardos, que corresponden a la fórmula

25.





Este colorante tiñe las fibras de poliéster en un amarillo dorado de buena solidez a la luz y a la sublimación.

De manera exactamente análoga se preparan los colorantes reseñados en la tabla que sigue, cuyo matiz sobre las fibras de poliéster está indicado en la última columna.

TABLA 1

10.

15.

Nº	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
1	CN	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	amarillo verdoso
2	"	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		"
20.	3	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
4	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
5	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
6	"	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
7	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"
25.	8	"	octilo	"	"
9	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
10	"	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	amarillo
11	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	"
12	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	"	"



No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
13	CN	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	amarillo
14	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"
15	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	amarillo dorado
5. 16	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
17	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	"
18	"	CH <sub>3</sub>	"	"	"
19	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"
20	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
10. 21	"	"	H	CH <sub>3</sub>	"
22	"	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		"
23	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		"
15. 24	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \\ \text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"
25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{array}$	"	"	"	"
26	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	"	"	"	"
20. 27	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}(\text{but})_2 \end{array}$	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
28	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}(\text{but})_2 \end{array}$	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
25. 29	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	"
30	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"
31	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"

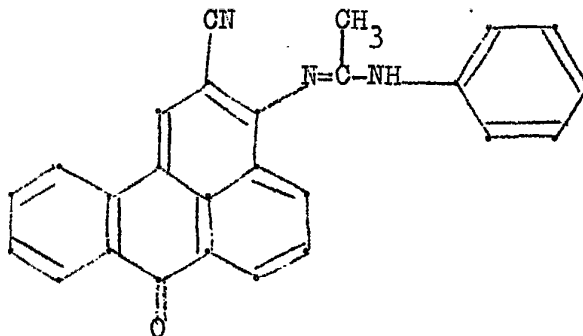




EJEMPLO 9

5 Se instilan 5 volúmenes de oxiclórico de fósforo en una suspensión de 2,7 partes de 2-ciano-3-amino-benzoantrona y 2,7 partes de acetanilida en 50 volúmenes de tolueno. Se agita a 100°C durante 30 minutos y luego se enfría, se filtra y se lava con tolueno. Se deposita el residuo en solución amoniaca al 10%, se agita bien, se filtra por succión y se seca. Después de recristalización a partir de dimetilformamida, se obtienen 1,8 partes de un colorante que  
10. corresponde a la fórmula

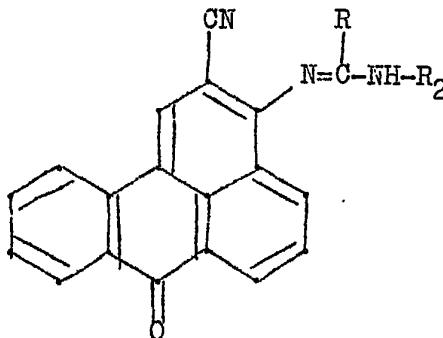
15.



y que tiñe las fibras de poliéster en amarillo verdoso.

De manera análoga se obtuvieron los colorantes de  
20. la fórmula general

25.



reseñados en la Tabla 1a que sigue:



TABLA 1a

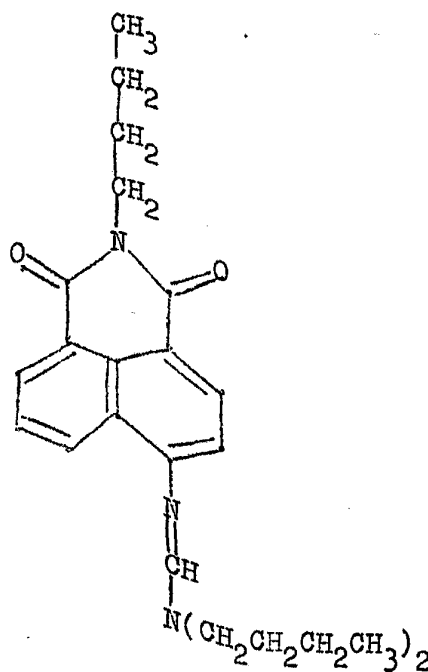
Nº	R	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo verdoso
2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	" "
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "

5.

EJEMPLO 10

10. Se instilan 3 volúmenes de cloruro de tionilo en una suspensión de 2,7 partes de imida de ácido 4-amino-N-butilnaftálico en 50 volúmenes de benceno y 3 partes de N-formildibutilamina, se agita a 50° durante dos horas y luego se enfría, se filtra por succión y se lava con benceno. Se deposita el residuo en 100 partes de solución amoniacal al 10%, se agita, se filtra por succión y se lava con agua. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 15. 2,6 partes de cristales amarillos que corresponden a la fórmula

20.

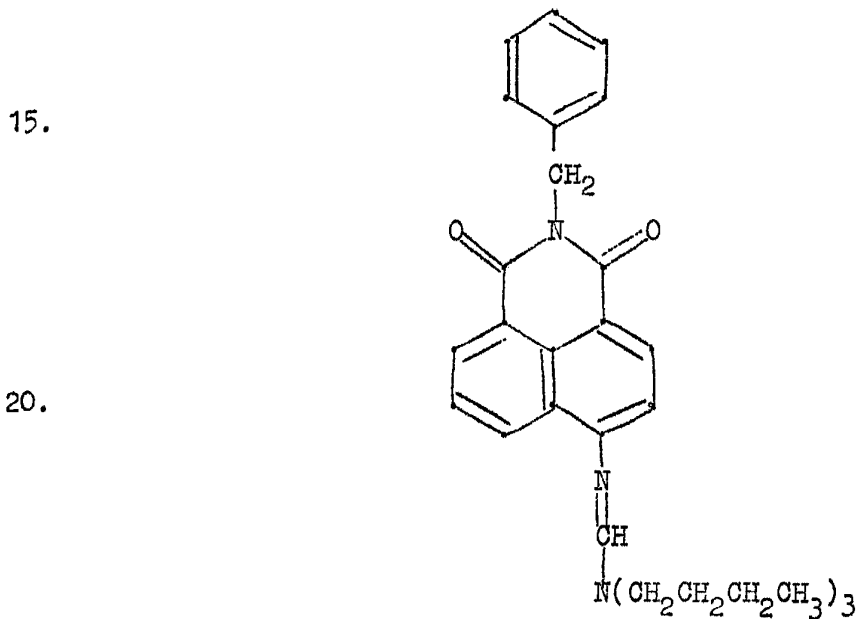




Este colorante tiñe las fibras de poliéster en amarillo verdoso de buena solidez a la luz.

EJEMPLO 11

5. Se añaden a gotas 3 volúmenes de cloruro de tío-  
nilo a una suspensión de 3 partes de imida de ácido 4-amino  
-N-bencilnaftálico en 50 volúmenes de benceno y 3 partes de  
N-formildibutilamina, se agita a 50° durante dos horas y  
luego se enfría, se filtra por succión y se lava con bence-  
no. Se deposita el residuo en 100 volúmenes de solución amo-  
10. niacal al 10%, se agita, se filtra por succión y se lava con  
agua. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 3,1  
partes de un polvo amarillo, de la fórmula



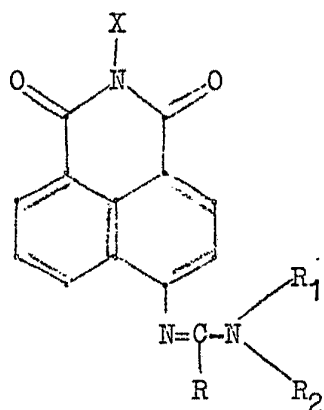
25. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en  
amarillo verdoso de buena solidez a la luz y a la sublima-  
ción.

De manera exactamente análoga se obtienen los co-  
lorantes reseñados en la Tabla 2 que sigue, los cuales tiñen  
las fibras de poliéster en tonos amarillo verdosos.



TABLA 2

5.



10.

15.








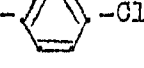
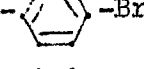
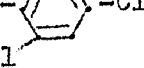






20.

25

No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
2	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
3	"	"	"	CH <sub>2</sub> -
4	"	"	"	
5	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -
6	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
7	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
8	"	"	"	
9	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -
10	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
11	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
12	"	"	"	CH <sub>2</sub> -



TABLE 2 (cont.)

	Nº	X	R <sub>R</sub>	R <sub>1</sub> <sup>i</sup>	R <sub>2</sub>
5.	13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
	14	"	"	CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>2</sub> - 
	15	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
10.	16	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	17	"	"	"	CH <sub>2</sub> - 
	18	"	"	"	
	19	"	"	CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>2</sub> - 
	20	 -Cl	"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
15.	21	 -Br	"	"	"
	22	 -Cl	"	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	23	 -Cl	"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
20.	24	"	"	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	25	CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>2</sub> - 
25.	26	"	H	"	"
	27	"	"	CH <sub>3</sub>	"
	28	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
	29	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
	30	"	"	octilo	CH <sub>2</sub> - 

28 JUN 1951

TABLE 2 (Cont.)


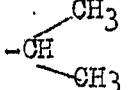








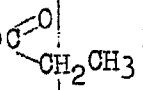




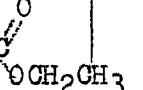

No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
5. 31	CH <sub>2</sub> - 	H		CH <sub>2</sub> - 
32	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	"	"	"
33	CH <sub>2</sub> - 	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
34	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
10. 35	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
36	"	"	"	CH <sub>2</sub> - 
37	"	"	"	
15. 38	"	"	CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>2</sub> - 
39	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
40	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	H	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
41	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
20. 42	"	"	"	CH <sub>2</sub> - 
43	"	"	"	
44	"	"	CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>2</sub> - 
25. 45	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
46	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	H	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
47	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
48	"	"	"	CH <sub>2</sub> - 



TABLE 2 (cont.)
















	No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
	49	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OCH}_2\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
5.	50	"	"	$\text{CH}_2$ - 	$\text{CH}_2$ - 
	51	"	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
	52	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	H	"	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
10.	53	"	"	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	54	"	"	"	$\text{CH}_2$ - 
	55	"	"	"	
	56	"	"	$\text{CH}_2$ - 	$\text{CH}_2$ - 
15.	57	"	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
	58	- 	H	"	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
	59	"	"	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
20.	60	"	"	"	$\text{CH}_2$ - 
	61	"	"	"	
	62	"	"	$\text{CH}_2$ - 	$\text{CH}_2$ - 
	63	"	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
25.	64	-  - $\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_2$ - 	"
	65	"	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"
	66	"	H	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2$ - 



TABLA 2 (Cont.)

	Nº	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
5.	67		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	68	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	69	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
10.	70	"	"		CH <sub>2</sub> -
	71	"	"	hexilo	"
	72	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
15.	73		"	"	"
	74	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	75	"	"		CH <sub>2</sub> -
20.	76	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
	77	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	78	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -
25.	79	"	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	80	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -
	81		"	"	"
	82		"	hexilo	"

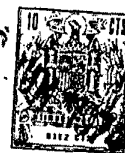


TABLE 2 (Cont).

No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
5.		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
	"	"	"	CH <sub>2</sub> -
	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"
	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
10.	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	CH <sub>2</sub> -
15.	"	CH <sub>2</sub> -	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
		H	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
20.	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	"	"	"	
25.	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -



TABLE 2 (Cont.)

	No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
5.	100		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	101	"	"	"	
	102	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	103		H		"
	104	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
10.	105	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	106		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	107	"	"	"	CH <sub>2</sub> -
	108	"	"	"	
	109	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
20.	110		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	111	"	"	"	CH <sub>2</sub> -
	112	"	"	"	
	113	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	114		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
25.	115	"	"	"	CH <sub>2</sub> -
	116	"	"	"	



TABLE 2 (Cont.)

No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
5.	117	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	118	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	119 "	"	"	CH <sub>2</sub> -
10.	120 "	"	"	
	121 "	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	122	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
15.	123 "	"	"	CH <sub>2</sub> -
	124 "	"	"	
	125 "	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
20.	126	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	127 "	"	"	CH <sub>2</sub> -
	128 "	"	"	
25.	129 "	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
	130	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	131 "	"	"	CH <sub>2</sub> -
	132 "	"	"	
	133 "	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -

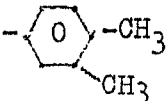
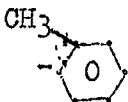
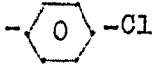
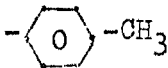
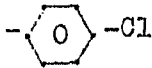
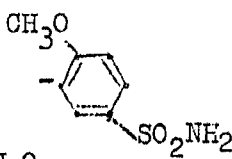
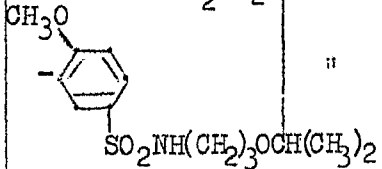




TABLE 2 (Cont.)

No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
134		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
5. 135	"	"	"	CH <sub>2</sub> -
136	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
137	-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CN	"	"	"
138	-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CN	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -
10. 139	-O-CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
140	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
141	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15. 142	"	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
143	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
144	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -	"	"
20. 145	"	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
146	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
147		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	"
148	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	"	"
25. 149	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
150	"	H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
151	"	"	hexilo	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



TABLA 2 (Cont.)

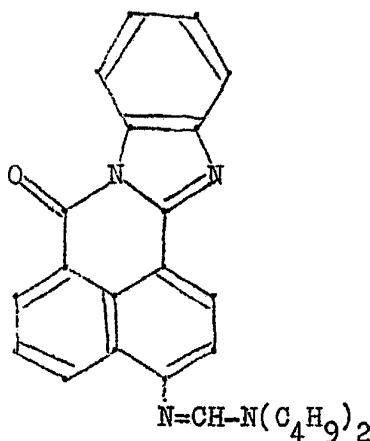
No	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
5.	152	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	H	hexilo	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
	153		"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"
	154	"	"	$-\text{CH}_3$	"
	155	"	"	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
10.	156	"	"	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
	157		"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"
	158		"	"	"
15.	159	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$
	160	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
	161		"	"	"
20.	162	"	$\text{C}_3\text{H}_7$	"	"
	163		$\text{CH}_3$	"	"
	164	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
25.	165		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	166		"	"	"
	167		H	$-\text{CH}_2-$ 	$\text{CH}_3$



EJEMPLO 12

Se añaden a gotas 3 volúmenes de cloruro de tionilo a una suspensión de 2,9 partes de 4'-aminonaftoilen-bencimidazol en 50 volúmenes de benceno y 3 partes de N-formil-dibutilamina, se agita a 50° durante una hora y luego se enfría, se filtra por succión y se lava con benceno. Se deposita el residuo en 100 volúmenes de solución amoniaca al 10%, se agita bien y luego se filtra por succión. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 3,2 partes de cristales anaranjados, que constituyen el colorante de la fórmula

15.



20.

Este colorante tinte el poliéster en amarillo dorado de buena solidez a la luz.

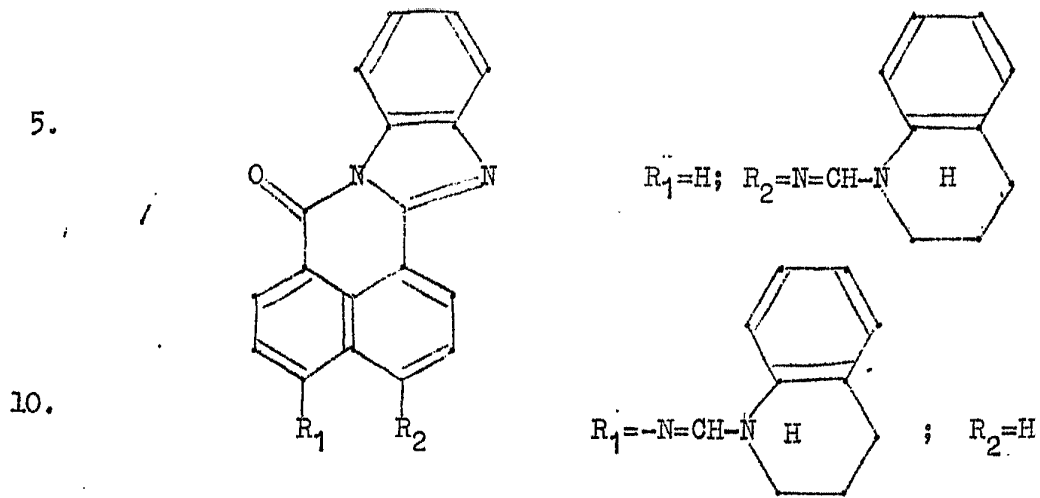
EJEMPLO 13

A 1,4 partes de una mezcla de 4'- y 5'-amino-naftoilen-bencimidazol en 40 volúmenes de cloruro de tionilo se añaden a la temperatura del ambiente 0,9 partes de l-formil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina. Después de 4 horas de agitación a la temperatura del ambiente, se concentra la solución hasta sequedad, en vacío. Se agita bien el residuo con amonía o al 10%, se filtra por succión y se seca. Se

25.



originan 2,1 partes de una mezcla de colorantes que corresponden a las fórmulas

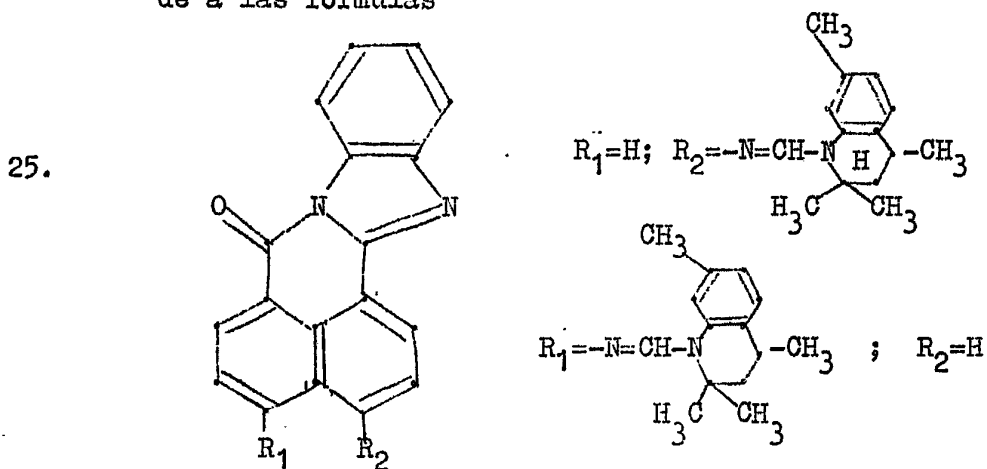


y que tinte las fibras de poliéster en amarillo dorado de buena solidez a la luz.

15.

EJEMPLO 14

A 2,8 partes de una mezcla de 4'- y 5'- amino-naftoilen-bincimidazol en 50 volúmenes de cloruro de tiónilo se añaden a la temperatura del ambiente 2,4 partes de 1-formil-2,2,4,7-tetrametil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina y se procede en lo demás como en el Ejemplo 13. Se originan 4,7 partes de una mezcla de colorantes que corresponden a las fórmulas



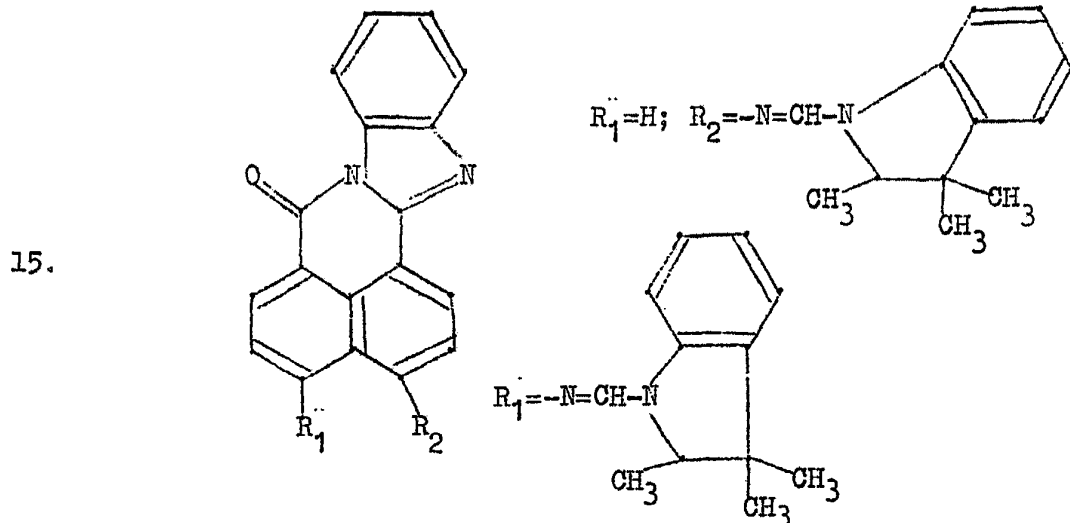


y que tñe las fibras de poliéster en amarillo dorado de buena solidez a la luz.

EJEMPLO 15

5. A 2,8 partes de una mezcla de 4'- y 5'-amino-naftoilen-bencimidazol en 50 volúmenes de cloruro de tionilo se añaden a la temperatura del ambiente 2,1 partes de 1-formil-2,3,3-trimetil-indolina. El resto del procedimiento se desarrolla como en el Ejemplo 1. Se originan 4,5 partes de una mezcla de colorantes que corresponden a las fórmulas

10.

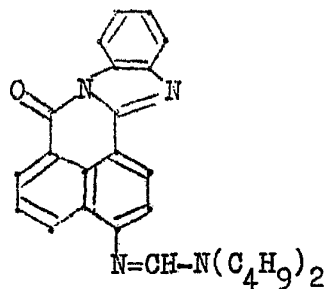


20. y que tñe las fibras de poliéster en amarillo dorado de buena solidez a la luz.

EJEMPLO 16

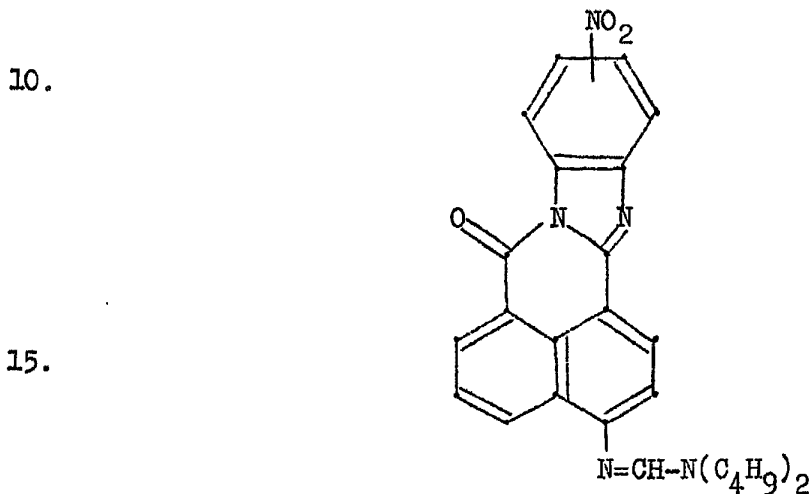
Se disuelven en 150 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado 12,6 partes de un colorante de la fórmula

25.





5. y, a 5-10°, se trata despacio la solución con una mezcla de 1,9 partes de ácido nítrico al 99% en 30 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado. Se agita la mezcla a la temperatura del ambiente durante dos horas y a continuación se la vierte en hielo. Se separa por succión el precipitado, se le lava con agua y se le seca. Se originan 10,4 partes de un colorante que tiñe las fibras de poliéster en anaranjado de buena solidez a la luz y que corresponde a la fórmula



Este colorante es idéntico al indicado con el número 32 en la Tabla 3.

20. EJEMPLO 17

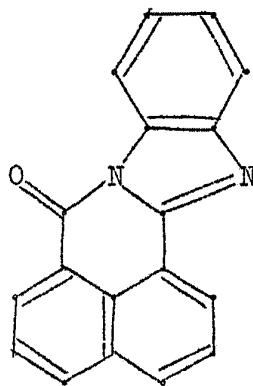
Se añaden a gotas 3 volúmenes de cloruro de tiónilo a una suspensión de 2,5 partes de 5'-aminonaftilenbenzimidazol en 50 volúmenes de benceno y 3,0 partes de formil-dibutilamina. Se agita a 50° durante una hora y luego se la enfría, se filtra por succión y se lava con benceno. Se deposita el residuo en 100 volúmenes de solución amoniacal al 10%, se agita bien y se filtra por succión. Recristalizando a partir de etanol, se obtienen 2,8 partes de cristales anaranjados (punto de fusión: 172°), que constituyen el

25.

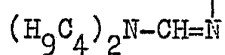


colorante de la fórmula

5.



10.



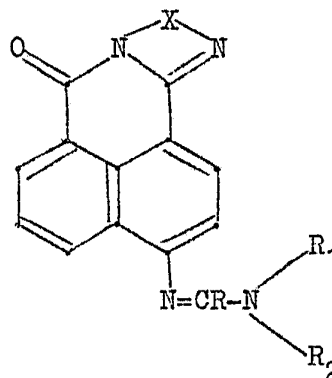
Este colorante tiñe el poliéster en amarillo de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

De manera análoga se prepararon los colorantes que se describen en la tabla 3 que sigue.

15.

TABLA 3

20.



25.

Nº	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
1		H	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -	amarillo dorado
2	"	"	hexilo	"	"
3	"	"		"	"

30.



TABLA 3 (Cont.)

Nº	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
4		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	amarillo dorado
5.	"	"	"		"
6		"		"	anaranjado
7	"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
8	"	"	"		"
10.	"	"	"	CH <sub>2</sub> -	"
9	"	"	"	CH <sub>2</sub> -	"
10		"	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
11	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -	"
15.		"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	amarillo dorado
12	"	"	"	CH <sub>2</sub> -	"
13	"	"	"		"
14	"	"	"	CH <sub>2</sub> -	"
20.	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
16		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	amarillo dorado
17	"	"	"	CH <sub>2</sub> -	"
18	"	"	"		"
25.	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
20		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"



Tabla 3 (Cont.)

	Nº	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
	21		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	amarillo dorado
5.	22	"	"	"		"
	23	"	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
	24		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
10.	25	"	"	"		"
	26	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -	"
	27		"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
	28	"	"	"		"
15.	29	"	"	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> -	"
	30		"	CH <sub>3</sub>		amarillo
	31	"	"	"	CH <sub>2</sub> -	"
20.	32		"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	anaranjado
	33		"	"	CH <sub>2</sub> -	amarillo dorado
	34	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
25.	35	"	CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
	36	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
	37	"	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"	"	"



Nº	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
5. 38		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
39		H	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo rojizo
40		"	"	"	"
10. 41		"	"	"	"
42		"	"	"	"
43		"	"	"	"
15. 44		"	"	"	"
45		"	"	"	"
20. 46		"	"	"	anaranjado

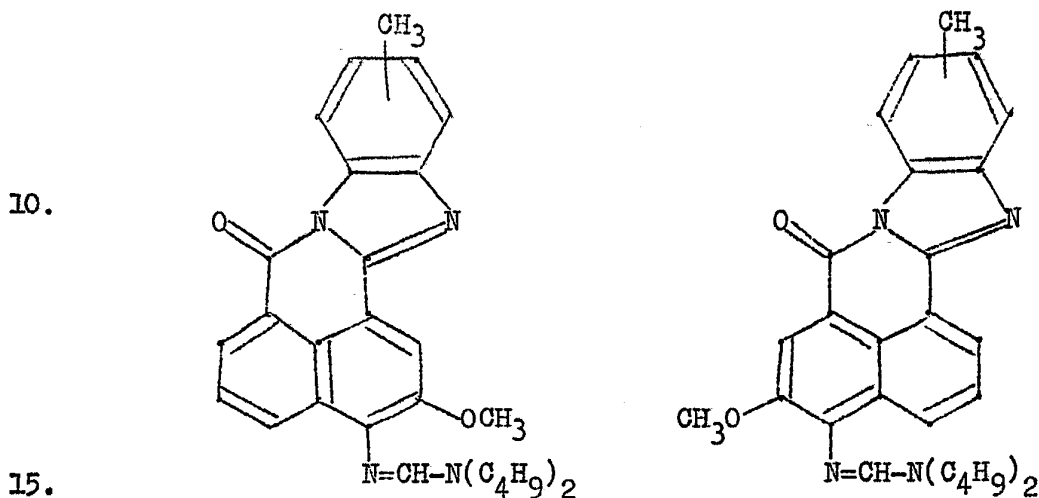
EJEMPLO 18

Se agita a 110º durante 15 min. una mezcla de 23,2 partes de anhídrido 3-hidroxi-4-nitronaftálico (véase por ej. J. Cason y col., J. Org. Chem. 33, 3404-1968-) y 12,0 partes de 3,4-diaminotolueno en 400 partes de ácido acético glacial, se la enfría y se la filtra. Después de lavar y secar, se obtienen 29,0 partes de una mezcla de isómeros del hidroxinitro-naftoil-en-metilbencimidazol, que se metila en acetona con carbonato potásico y sulfato de dimetilo convirtiéndola en mezcla de isómeros del metoxinitro-naftoil-en-metilbencimidazol. La reducción catalítica



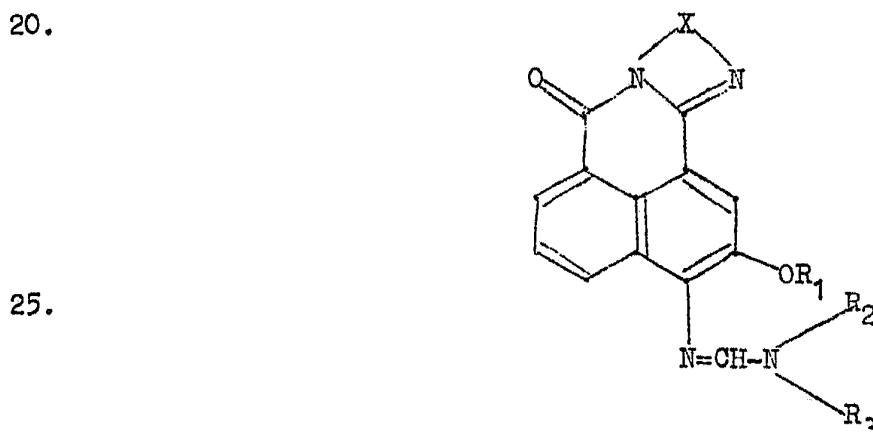
en dimetilformamida da el derivado aminico correspondiente, que se hace reaccionar de manera análoga a la del Ejemplo 9 para formar la dibutilamidina. Partiendo de las cantidades indicadas antes se obtienen 28,2 partes de un colorante

5. que constituye una mezcla de los compuestos isoméricos de las fórmulas



Este colorante tinte el poliéster en tonos rojos de buenas propiedades de solidez.

De manera análoga se prepararon los colorantes de la fórmula



que se describe en la Tabla que sigue:



5.

10.

15.

20.

25.

Nº	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Color sobre fibras de poliester
1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	rojo
2	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
3	"	"	CH <sub>3</sub>		"
4	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
5	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
6	"	-CH <sub>2</sub> -	"	"	"
7		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"
8	"	"	"		"
9	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
10	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
11	"	"	CH <sub>3</sub>		"
12	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
13	"	-CH <sub>2</sub> -	"	"	"
14		CH <sub>3</sub>	"	"	"
15	"	"	"		"
16		"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
17	"	"	CH <sub>3</sub>		"



TABLA (cont.)

No	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Color sobre fibras de poliéster
5. 18		CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -	rojo
19		"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
20	"	"	CH <sub>3</sub>	-	"
10. 21	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -	"
22	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
23	"	-CH <sub>2</sub> -	"	"	"
15. 24	) at the para position."/>	CH <sub>3</sub>	"	"	"
25	"	"	CH <sub>3</sub>	-	"
26	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -	"
27	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
20. 28		CH <sub>3</sub>	"	"	"
29	"	"	CH <sub>3</sub>	-	"
30	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -	"

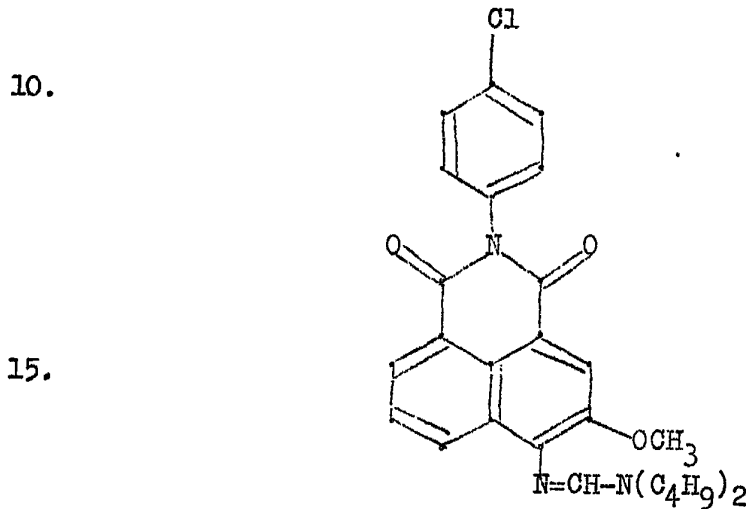
EJEMPLO 19

25.

Se agita a 115° durante 3 horas una mezcla de 5,5 partes de anhídrido 3-hidroxi-nitronaftálico (J. Carson y col., J. Org. Chem. 33, 3404 -1968-) y 3,0 partes de p-cloro-anilina en 50 partes de ácido acético glacial, se la enfría y

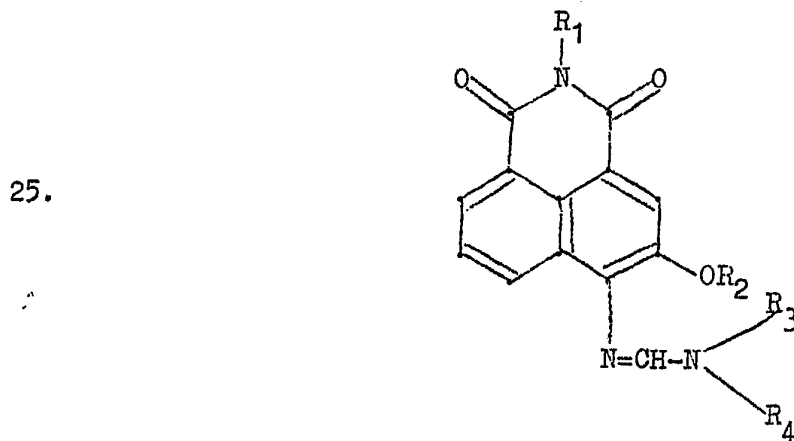


se la filtra. Después de lavar y secar, se obtienen 5,3 partes de p-cloro-fenilimida del ácido 3-hidroxi-4-nitronaftálico, que se metilan en acetona con carbonato potásico y sulfato de dimetilo para formar el derivado 3-metoxílico. La reducción catalítica da el compuesto 4-aminico, del que, de manera análoga a la del Ejemplo 8, se prepara la dibutilamidina. Partiendo de las cantidades indicadas antes, se obtienen 3,8 partes del colorante de la fórmula
















Este colorante tiñe el poliéster en amarillo con buenas propiedades de solidez.

20. De manera análoga se prepararon los colorantes que se describen en la tabla que sigue.





Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Color sobre poliéster
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
5.	"	"	CH <sub>3</sub>	- 	"
	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	"
	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
10.	"	-CH <sub>2</sub> - 	"	"	"
	- 	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"
	-  -CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
15.	-  -Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	- 	"
	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	"
	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
20.	"	"	CH <sub>3</sub>	- 	"
	"	-CH <sub>2</sub> - 	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
	-  -Cl	CH <sub>3</sub>	"	"	"
25.	Cl- 	"	CH <sub>3</sub>	- 	"

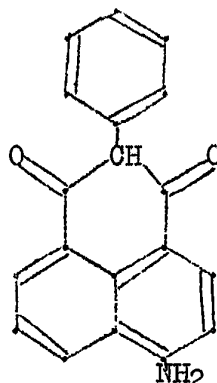
EJEMPLO 20

Se mezclan 51 partes de anhídrido 4-acetil-amino-naftálico con 30 partes de ácido fenilacético y 20 partes de acetato potásico anhidro y se agita todo



ello a 220° durante cuatro horas. Al mismo tiempo se des-  
tila el agua que se va formando. Luego se deja enfriar la  
fusión hasta 120° y se le añaden despacio 400 partes de  
una solución al 5% de hidróxido sódico. Se agita en reflujo  
5. durante dos horas la solución obtenida, se filtra y se des-  
líe el filtrado en solución diluída de ácido clorhídrico.  
La 4-amino-fenil-perinaftindan-diona-(1,3) así obtenida,  
de la fórmula

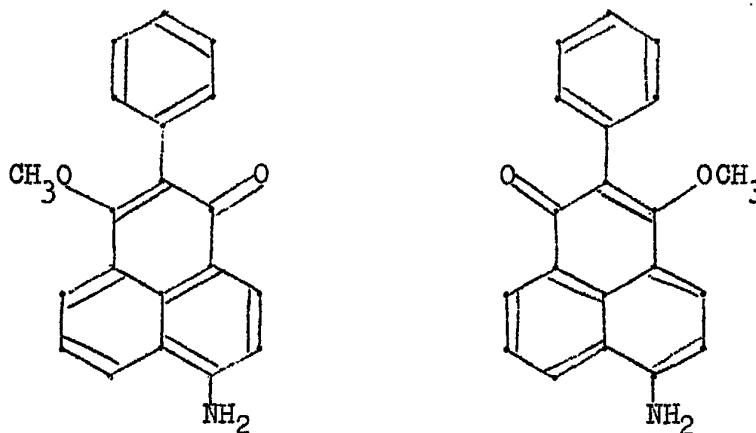
10.



15. se eterifica de la manera siguiente:

Se disuelven en 150 partes de dimetilformamida  
14,5 partes del producto, se juntan a la solución 3,5 partes  
de hidróxido potásico y 15 partes de éster metílico de  
ácido 4-metil-bencen-1-sulfónico y se agita todo ello a  
20. 120° durante dos horas. Luego se vierte la solución en  
agua, Se precipita la mezcla isomérica del éter amino-meti-  
lico de la constitución siguiente :

25.



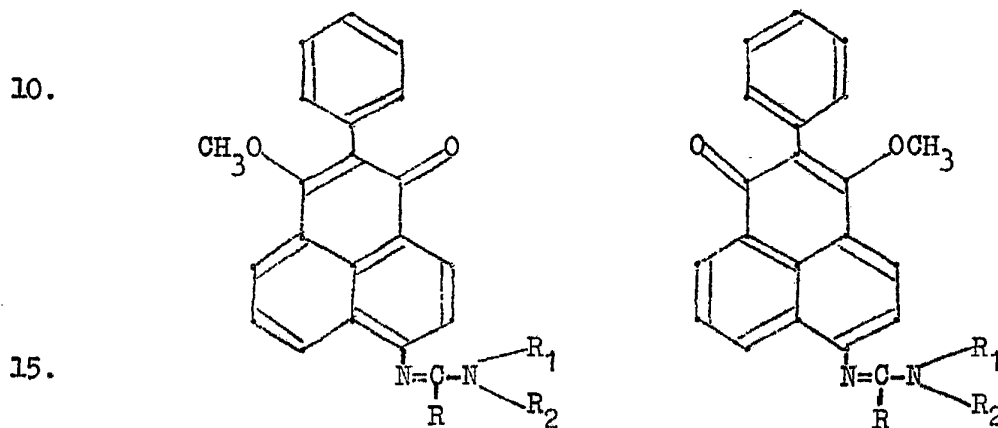


que se puede separar fácilmente por cromatografía.

La mezcla isomérica así obtenida puede emplearse como producto de partida para la preparación de cualquier amidina. Las amidinas pueden obtenerse por el procedimiento expuesto en el Ejemplo 1.

De manera análoga se obtuvieron los colorantes que se describen en la Tabla 4 que sigue.

TABLA 4



20.

25.

Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Color sobre poliéster
1	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo rojizo
2	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
3	"	"	-	"
4	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -	"
5	H	CH <sub>2</sub> -	"	"

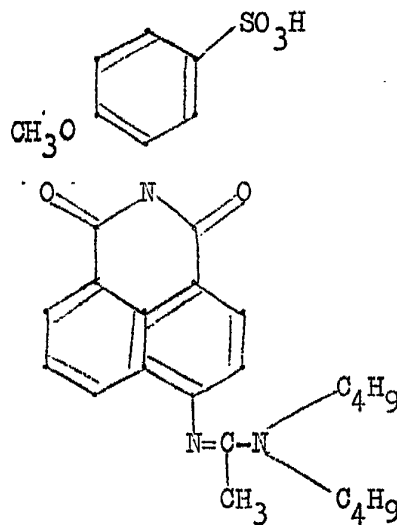
EJEMPLO 21

Se depositan en 50 partes de ácido sulfúrico con centrado 10 partes del colorante nº 165 de la Tabla 2 y se



5. agita todo ello a 90-95° durante dos horas. Después del enfriamiento, se vierte en hielo, se separa el residuo por filtración y se le disuelve en 250 partes de solución diluida de hidróxido sódico. Mediante adición de cloruro sódico se hace precipitar la sal sódica del ácido sulfónico del colorante. Este, una vez seco, constituye un polvo amarillo, soluble en agua, que tiñe la poliamida en tonos amarilloverdosos brillantes. El colorante tiene la constitución:

10.



15.

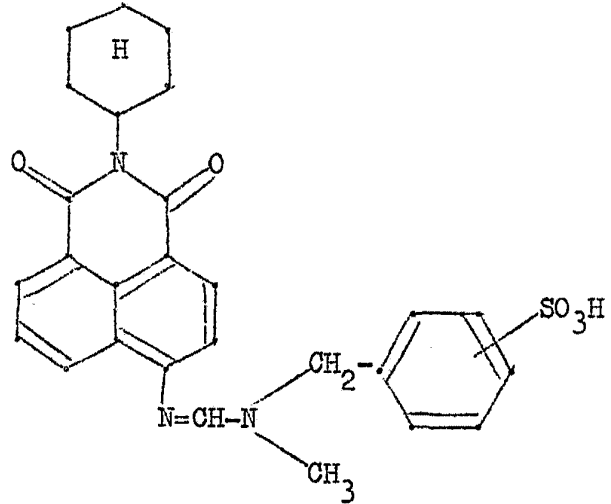
20.

#### EJEMPLO 22

25. Se depositan en 100 partes de monohidrato de ácido sulfúrico 10 partes del colorante nº 167 de la Tabla 2 y se agita todo ello a 80-85° durante dos horas. La elaboración final del colorante sulfonado se efectúa siguiendo las indicaciones del Ejemplo 21. El colorante que se obtiene, de la constitución



5.



10.

tiñe las fibras de poliamida en tonos amarilloverdosos brillantes.

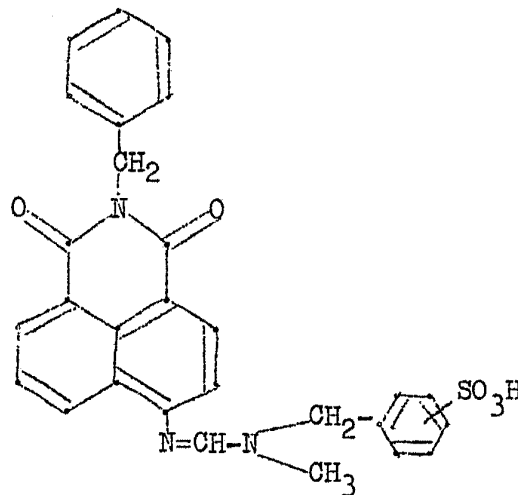
De la misma manera se prepararon los colorantes siguientes :

15.

Constitución

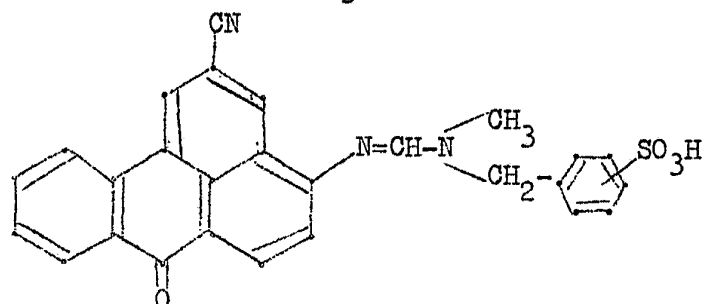
Matiz sobre poliamida

20.



amarillo verdoso

25.



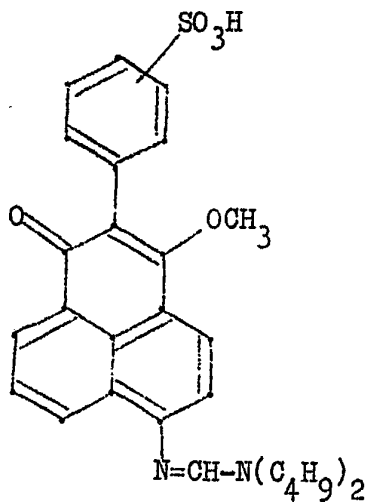
anaranjado



Constitución

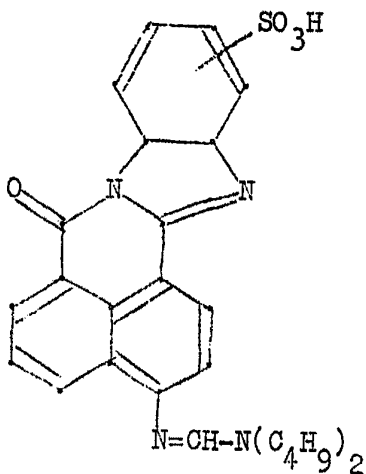
Matiz sobre poliamida

5.



rojo

10.



anaranjado

15.

20.

Prescripción tintórea 1:

Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1, junto con 2 partes de una solución acuosa al 50% de la sal sódica del ácido dinaftilmetandi-sulfónico, y se seca.

25.

Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40 %.



De esto se prepara, por dilución con agua, un baño tintóreo de 4000 partes.

5. En este baño se introducen, a 50°, 4000 partes de una tela limpia de fibra de poliéster. Se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 120-130° y se tiñe a esta temperatura en recipiente cerrado, durante una hora. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilla intensa, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

10. Prescripción tintórea 2:

- Se mezclan 25 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, que antes se han molido finamente, con 550 partes de espesamiento acuoso, al 8%, de harina modificada de pepitas de algarroba, 550 partes de una solución al 10% de la sal sódica del ácido m-nitrobencensulfónico y 10 partes de una mezcla de oleato potásico y aceite de pino, y se completa con agua hasta 1000 partes.

20. Mediante un agitador rápido se agita la mezcla hasta la dispersión completa del colorante y a continuación se estampa con esta pasta tereftalato de polietileno. Después de la estampación, se seca el tejido, se le vaporiza durante 20 minutos a 1½ atmósferas, se le enjuaga durante 10 minutos con agua fría, se le enjabona dos veces en caliente con adición de hidrosulfito, se vuelve a enjuagar en frío y se seca. Se obtiene un estampado amarillo sólido.

25. Prescripción tintórea 3:

A temperatura de 40°, se introducen 10 partes de tejido de poliamida sintética en un baño tintóreo que en 500 volúmenes de agua contienen 0,20 partes del colorante



del Ejemplo 21, 0,25 partes de éster butílico sulfatado de aceite de ricino y 0,20 partes de ácido acético al 40%. Se aumenta la temperatura uniformemente hasta el punto de ebullición en el curso de 30 minutos y luego se tñe durante una hora todavía en ebullición suave. A continuación se enjuaga el género y se le seca. Se obtiene una tintura amarilloverdosa brillante.

5.

Prescripción tintórea 4:

20 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1 se muelen con 140 partes de agua que contiene 40 partes de sodio dinaftilmetansulfónico.

10.

Se prepara un baño de fulardeo a base de 200 partes del preparado tintóreo anterior, 100 partes de carboximetilcelulosa (solución acuosa al 4%) y 700 partes de agua, para lo cual se deslía el preparado de colorante descrito antes, por medio de un agitador rápido, en el espesamiento previamente diluido y a continuación se ajusta la mezcla a pH 6 con ácido acético al 80%. Se introduce a 30° en este baño un tejido de fibra de poliéster, se le fulardea con un efecto de expresión del 60 % y a continuación se le seca a temperatura de 70 a 80°. Luego se calienta el tejido a 210° en un bastidor, durante 60 segundos, y a continuación se le lava en caliente y se le enjuaga bien con agua fría. Se obtiene un tejido teñido de amarillo con buenas propiedades de solidez.

15.

20.

25.

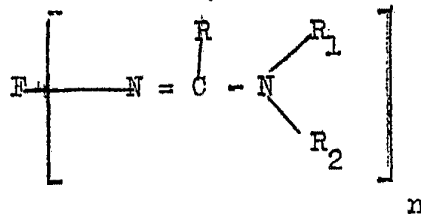
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente

suiza nfm. 9503/73 del 29 de junio de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de dispersión de la fórmula general

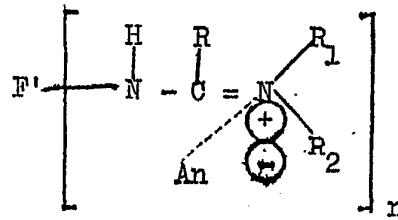
5.



donde

- 10. F representa un sistema cíclico provisto de tres anillos, a lo menos condensados angularmente;
- 10.  $n$  es igual a 1, 2 ó 3;
- 15. R,  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquílicos, eventualmente substituidos, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos o bien representan radicales cicloalquílicos, aralquílicos, arílicos o heterocíclicos;
- 15. R y  $R_1$  pueden ser también átomos de hidrógeno;
- 15.  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar también un anillo pentagonal o hexagonal;
- 15. y
- 20. R y  $R_2$  pueden unirse formando un heterociclo nitrogenado,
- 20. caracterizado por tratarse con bases fuertes o medianas, como hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, amoniaco y aminas, en solución acuosa y/o orgánica, a una temperatura comprendida entre -10°C y +150°C, un colorante de la
- 25. fórmula



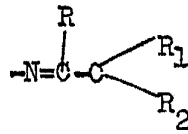


donde

An.  $\ominus$  representa un anión,

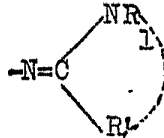
- 5. y que preferentemente carece de grupos ácidos hidrosolubilizantes, y en particular de grupos de ácido sulfónico, y eventualmente nitrarse y/o sulfonarse a continuación,
  - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse como compuestos de partida aquellos de la fórmula indicada en la reivindicación 1, en que uno a lo menos de los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> contiene un radical fenílico.
  - 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque más particularmente se parte de los compuestos definidos en los que uno a lo menos de los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa un radical fenílico, eventualmente sustituido, o un radical bencílico o feniletílico, eventualmente sustituido.
  - 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque asimismo particularmente se parte de los compuestos definidos en los que uno a lo menos de los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa un radical fenílico, eventualmente sustituido.
  - 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de un modo más particular se parte de compuestos en los que el grupo





forma un radical de la fórmula

5.



en la que el radical  $R'$  representa un miembro que completa el anillo de trazos formando un heterociclo de 5 a 7 átomos cíclicos.

10.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado también particularmente por partirse de compuestos en los que los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno unido a ellos, forman un anillo pentagonal o hexagonal.

15.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado del mismo modo particular por partirse de compuestos en los que los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno unido a ellos, forman un sistema indolínico o, de preferencia, tetrahidroquinolínico.

20.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 a 4, caracterizado por partirse selectivamente de compuestos en los que R es un átomo de hidrógeno.

25.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado más particularmente por partirse de colorantes en los que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquílicos, eventualmente substituidos.

10. Procedimiento para la preparación de nuevos



colorantes de dispersión.

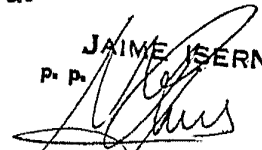
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 71 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 Junio 1974

p.a.

JAIME ISERN

P. P.



Firmado: JOSE L. MORA

