



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

429.754

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	12814/73		6 de septiembre de 1973		SUIZA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS.

71	SOLICITANTE (ES)
	SANDOZ, A.G.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Basilea, Suiza.

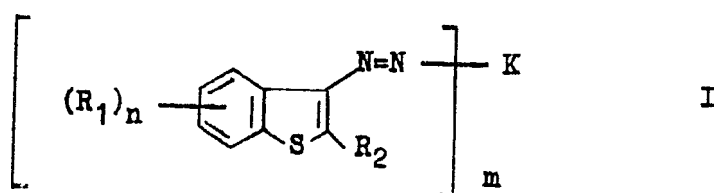
72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos azoicos exentos de grupos de ácido sulfónico.

La invención proporciona compuestos que corresponden a la fórmula I,



en la que n es cero, 1 ó 2,

R_1 significa halógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi o cicloalcoxi sustituidos o sin sustituir, trifluorometilo o nitro, y cuando $n = 2$, las R_1 son iguales o diferentes,

15 R_2 significa carboxilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, cicloalquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, fenilaminocarbonilo, alcóxicarbonilo, cicloalcoxicarbonilo, fenoxicarbonilo, o ciano, siendo que cualquier mitad alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, fenilo o fenoxi puede ser sin sustituir o estar sustituida,

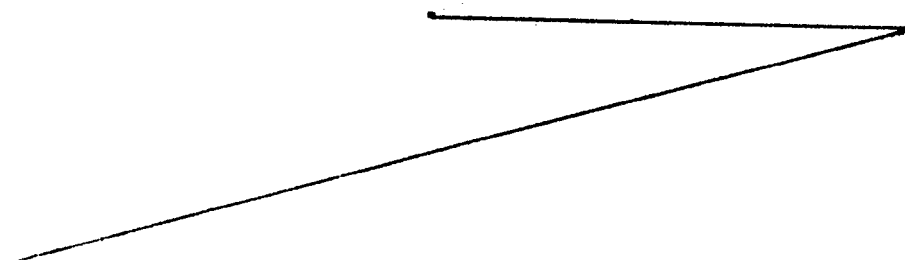
20 K significa un componente de copulación, y

m es 1 ó 2,

25 siendo dichos compuestos exentos de grupos ácido sulfónico

En los compuestos de fórmula I, se prefiere que cualquier radical o mitad alquilo o alcoxi, representados por R_1 o R_2 o contenidos en R_1 o R_2 , contenga de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. Como ejemplos de sustituyentes en tales radicales o mitades alquilo y alcoxi pueden citarse: halógeno, ciano, hidroxilo, alcoxi C_{1-4} , fenilo, fenoxi, acilo, aciloxi o acilamino, siendo el número de sustituyentes más elevado dos, preferiblemente uno, particularmente cuando tal sustituyente significa fenilo o fenoxi. En los compuestos de fórmula I, cualquier radical o mitad cicloalquilo o cicloalcoxi contiene preferiblemente de 5 a 8, de preferencia 6 átomos de carbono en el ciclo. Como ejemplos de sustituyentes en tales radicales o mitades cicloalquilo o cicloalcoxi pueden darse los sustituyentes arriba indicados para alquilo o alcoxi, y, en adición, los grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente el metilo. Los radicales o mitades cicloalquilo y cicloalcoxi pueden llevar hasta dos sustituyentes, preferiblemente un solo sustituyente.

Cualquier fenilo en cualquier grupo fenilamino, y cualquier fenoxi en cualquier grupo fenoxicarbonilo, representados por R_2 , puede llevar como sustituyente, por ejemplo, uno cualquiera de los sustituyentes indicados más arriba para alquilo o alcoxi, y, en adición, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o nítro. Aquí también se prefiere que los citados grupos no lleven más de dos sustituyentes, prefiriéndose muy en especial que el fenilo sea sin sustituir o esté mono-sustituido, particularmente un fenilo sin sustituir.



En los compuestos de fórmula I, cualquier halógeno puede ser flúor, cloro o bromo, prefiriéndose el cloro y el bromo.

Por acilo, tal como usado aquí, se entienden radicales de fórmula



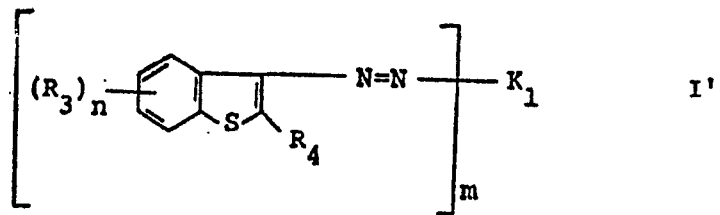
- 5 en las que R significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo sin sustituir o sustituidos,
- R' significa hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo sin sustituir o sustituidos,
- Y significa $-O-CO-$, $-SO_2-$ o $-O-SO_2-$, y
- 10 Z significa $-CO-$, $-NR''CO-$ o $-NR''SO_2-$,
- en donde R'' tiene uno de los significados indicados anteriormente para R'.

15 Cualquier radical alquilo o fenilo, representados por R, R' o R'', puede estar sustituido, tal como se describe anteriormente para los radicales alquilo y fenilo, con la condición de que no lleven como sustituyentes acilo, aciloxi o acilamino. Los radicales acilo preferidos son los radicales alquilcarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono sin sustituir, alcóxicarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono sin sustituir y el benzoilo.

20 Por aciloxi y acilamino, tal como usado aquí, se entienden los grupos acilo, tales como definidos más arriba, ligados a través de oxígeno o de grupos amino, respectivamente.

Los componentes de copulación preferidos, representados por K, son los que pertenecen a la serie del benceno, del naftaleno, de la pirazolona o de la piridina, y los que se derivan de compuestos acíclicos que tienen una agrupación de metileno activa.

5 Los compuestos de fórmula I preferidos son los compuestos que corresponden a la fórmula I',



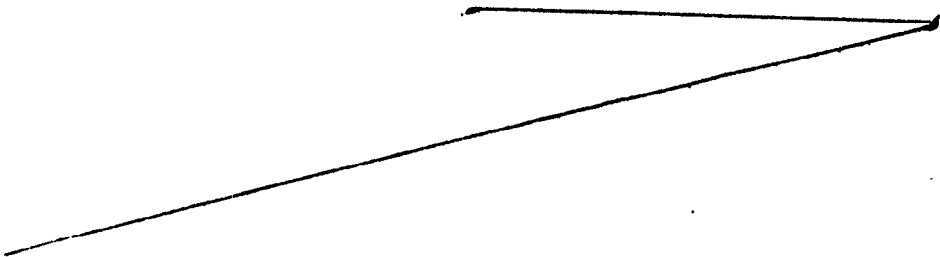
en la que n es cero, 1 ó 2,

10 R₃ significa cloro, bromo, metilo, alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo o nitro, y, cuando n = 2, las R₃ pueden ser iguales o diferentes,

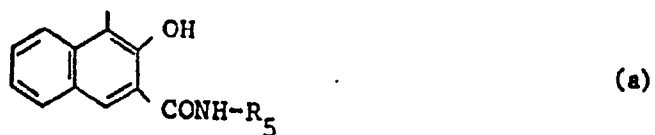
15 R₄ significa alcoxicarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono, dialquilaminocarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilaminocarbonilo o carboxilo,

o bien m significa 1, y

K₁ significa un radical de fórmula (a), (b), (c),



(d) o (e)



en donde R_5 significa un radical fenilo, sin
sustituir o sustituido por hasta
tres sustituyentes seleccionados
entre cloro, bromo, metilo, metoxi
o trifluorometilo, o significa un
radical 5-benzimidazonilo,

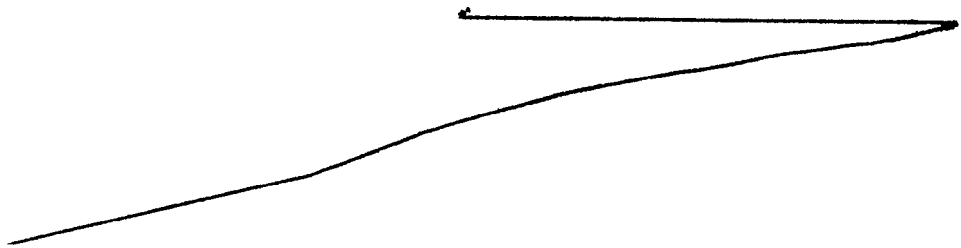
R_6 significa hidroxilo o amino,

R_7 significa hidrógeno, metilo, fenilo,
metoxicarbonilo o etoxicarbonilo,

5

10

- 5 R_8 significa hidrógeno, metilo, etilo o fenilo, siendo dicho fenilo sin sustituir o estando sustituido por hasta tres sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi o etoxi,
- 10 R_9 significa hidrógeno, metilo, formilamino, alquilcarbonilamino, alcoxicarbonilamino o alquilsulfonilamino, en los que las mitades alquilo y alcoxi contienen de 1 a 3 átomos de carbono, y son sin sustituir o están sustituidos por un sustituyente seleccionado entre cloro, bromo, fenilo, alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y fenoxi,
- 15 R_{10} significa hidrógeno, metoxi o etoxi,
- 20 R_{11} significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por un sustituyente seleccionado entre cloro, bromo, ciano, hidroxí, metoxi, etoxi, fenilo, fenoxi, alquilcarbonilamino de 1 a 4 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 4 átomos de car-
- 25



bono, alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcóxicarboniloxi con 1 a 4 átomos de carbono,

5

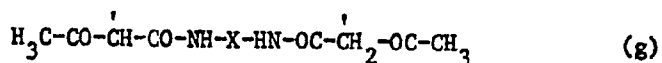
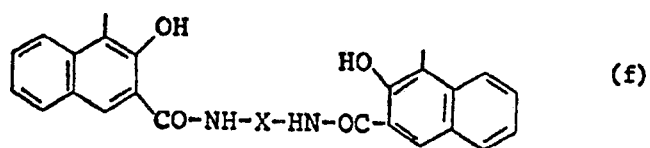
R_{12} significa hidrógeno o tiene uno de los significados indicados más arriba para R_{11} ,

10

R_{13} significa hidrógeno, fenilo, amino, alquilamino de 1 a 4 átomos de carbono, dialquilamino de 1 a 4 átomos de carbono, o tiene uno de los significados indicados más arriba para R_{11} ,

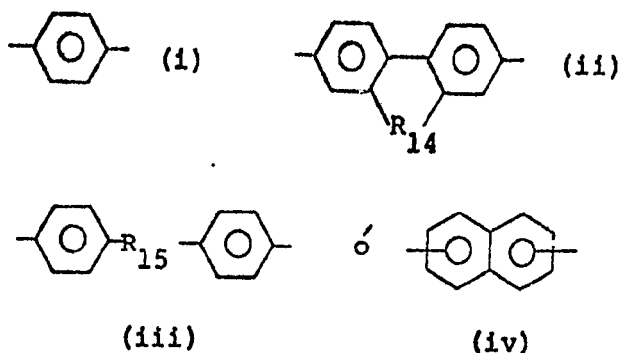
o bien m significa 2, y

K_1 significa un grupo de fórmula (f) o (g)



15

en donde X significa un enlace directo o un grupo de fórmula (i), (ii), (iii) o (iv)

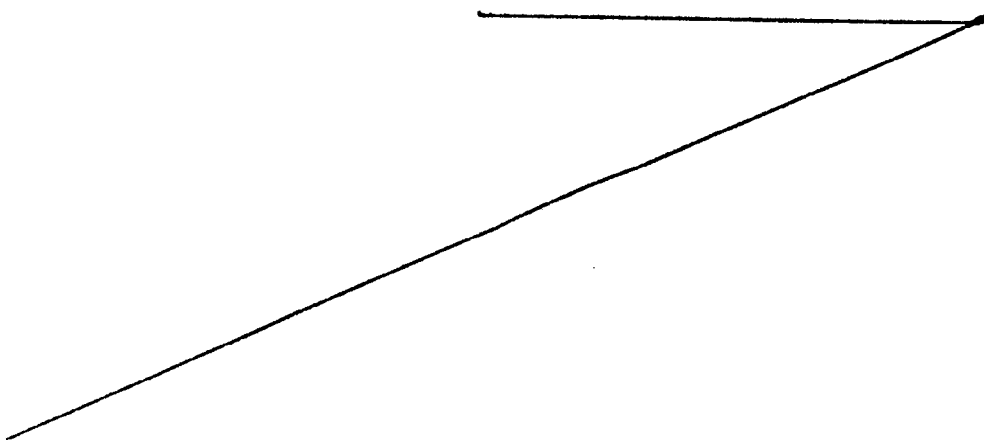


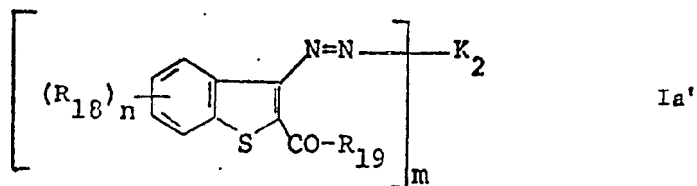
en donde los núcleos aromáticos son sin sustituir o están sustituidos por hasta dos sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo, nitro, ciano, trifluorometilo, metilo, metoxi, etoxi, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo,

R_{14} significa dos átomos de hidrógeno o un puente $-SO_2-$, $-NH-$, $-O-$ o $-S-$, y

R_{15} significa un puente $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-NH-$, $-CO-$ o $-SO_2-$.

Como clase particularmente preferida de compuestos de fórmula I', pueden citarse los compuestos de fórmula Ia',





en la que n es cero, 1 ó 2,

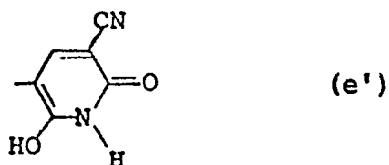
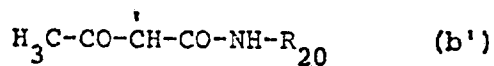
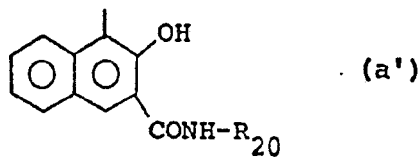
R_{18} significa cloro, bromo, metilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o nitro, y, cuando $n = 2$, las R_{18} pueden ser iguales o diferentes,

5

R_{19} significa alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, amino, metilamino, etilamino, dimetilamino, dietilamino o fenilamino,

o bien m significa 1, y

K_2 significa un radical de fórmula (a'), (b') o (e')

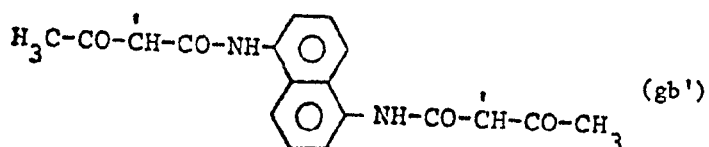
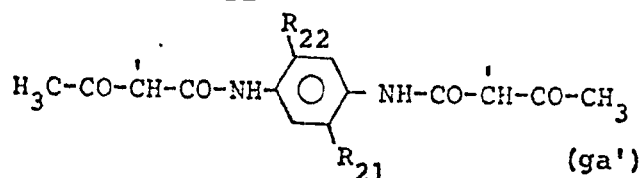
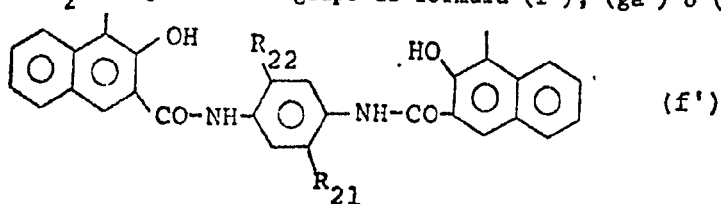


en donde R_{20} significa o un radical fenilo, que es sin sustituir o está sustituido por hasta tres sustituyentes seleccionados entre cloro y metoxi, o significa un radical benzimidazonilo-5,

5

o bien m significa 2, y

K_2 significa un grupo de fórmula (f'), (ga') o (gb')



en donde R_{21} y R_{22} significan, cada una independientemente, hidrógeno, cloro, bromo, metilo o metoxi.

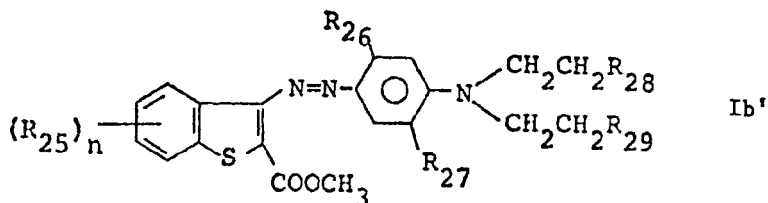
10

En los compuestos de fórmula Ia', n significa preferiblemente cero o 1; R_{18} significa preferiblemente cloro, bromo o nitro; R_{19} significa preferiblemente metoxi o etoxi; m significa preferiblemente 1; K_2 significa preferiblemente un radical (a') o (b'); R_{20} significa preferiblemente benzimidazonilo.

15

Por el concepto alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono y alquilaminocarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono se entiende que las mitades alquilo y alcoxi contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

5 Otra clase preferida de los compuestos de fórmula I', son los compuestos que corresponden a la fórmula Ib',



en la que n es cero, 1 o 2,

R_{25} significa cloro, bromo o nitro, y, cuando $n = 2$, las R_{25} son iguales o diferentes,

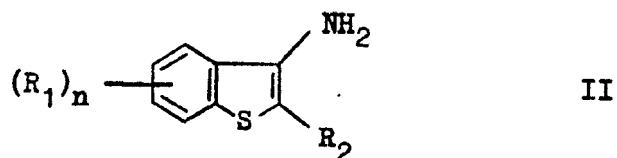
10 R_{26} significa hidrógeno, metilo, alquilcarbonilamino con 1 a 4 átomos de carbono o alcóxicarbonilamino con 1 a 4 átomos de carbono,

R_{27} significa hidrógeno, metoxi o etoxi, y

15 R_{28} y R_{29} significan, cada una independientemente, hidrógeno, ciano, hidroxí, alquilcarboniloxi con 1 a 4 átomos de carbono, alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcóxicarboniloxi con 1 a 4 átomos de carbono.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizado por el hecho de que se copula un derivado de diazo de un compuesto de fórmula II,

5



10

en la que R_1 , R_2 y n son tales como definidas más arriba, con un compuesto de fórmula III,



15

en la que K y m son tales como definidas más arriba, siendo la relación molar entre el derivado de diazo del compuesto de fórmula II y el compuesto de fórmula III preferiblemente de $m:1$,

El procedimiento indicado más arriba puede realizarse de manera habitual para tales tipos de reacción.

20

Así, por ejemplo, el procedimiento puede efectuarse a una temperatura situada entre -10° y $+70^\circ\text{C}$. Conviene efectuar la reacción a un pH de 1 a 7. La reacción puede efectuarse en un medio acuoso, en un medio de disolvente orgánico inerte o en un medio de disolvente orgánico/acuoso.

25

Los compuestos de las fórmulas II y III son nuevos y pueden obtenerse de manera convencional a partir de materias de partida disponibles.

Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse de modo habitual.

Los compuestos de fórmula I son colorantes que pertenecen a la clase de pigmentos/colorantes de dispersión. Considerando las características exigidas a dicha clase de pigmentos/colorantes de dispersión, los expertos en el arte 5 determinarán cuales de los compuestos pertenecen a la categoría de pigmentos y cuales pertenecen a la categoría de colorantes de dispersión. Tales características son, por ejemplo la solubilidad relativa en agua y/o en disolventes orgánicos, así como en disolventes apróticos, por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfoxido de dimetilo o dimetilsulfona, dioxano, alcoholes y cetonas; los compuestos 10 relativamente insolubles en los citados disolventes están indicados para utilizarse como pigmentos, mientras que los compuestos relativamente solubles están indicados para utilizarse como colorantes en dispersión. 15

Los compuestos de fórmula Ia' son pigmentos y los compuestos de fórmula Ib' son colorantes de dispersión.

Los compuestos de fórmula I, indicados para utilizarse como pigmentos, en particular los compuestos de fórmula Ia', pueden emplearse en los campos de aplicación pigmentaria usuales, por ejemplo para la producción de pinturas a base de aceite o de agua, de tintas o de barnices; para la pigmentación de materias plásticas en la masa, por ejemplo del polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, caucho 20 y cuero sintético; para la producción de pastas de estampación; para la coloración de papel en la masa y para el recubrimiento de textiles. Las tinturas obtenidas poseen nota- 25

bles propiedades de solidez al calor, a la luz, a los tratamientos húmedos, y estabilidad a la migración, a la eflorescencia, al barnizado y a los disolventes; son excelentemente estables a los productos químicos, en particular al azufre, al dióxido y a los álcalis. Los compuestos proporcionan buena intensidad de color y poseen notables propiedades de aplicación, por ejemplo estabilidad a la floculación y a la cristalización, así como poder de dispersión y poder cubridor.

Las propiedades pigmentarias de los compuestos pueden ser mejoradas por procedimientos habituales en pigmentos, por ejemplo tratando los compuestos en medios orgánicos a una temperatura elevada, por ejemplo entre 110° y 200°C. Entre los medios adecuados, en los cuales los compuestos mismos no son, sin embargo, disueltos, se incluye el clorobenceno, las mezclas de di- y tri-clorobencenos, nitrobenzono, dimetilformamida, ácido acético glacial, etileno-glicol y quinolina.

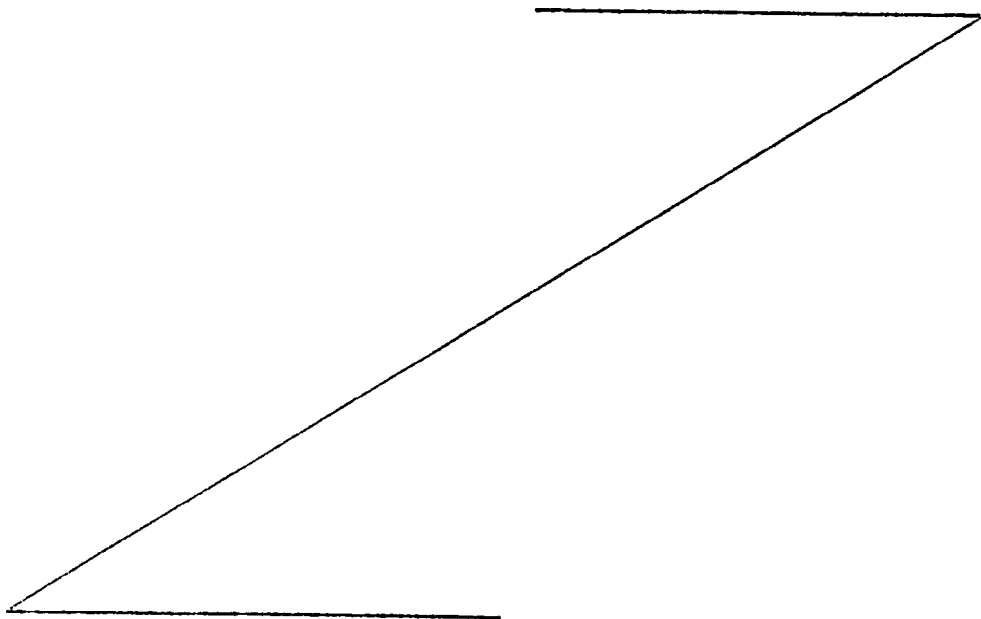
Los compuestos de fórmula I indicados para utilizarse como colorantes de dispersión son preferiblemente convertidos en preparaciones de tintura de manera convencional, por ejemplo por molturación con agentes de dispersión y/o agentes de carga, secados en vacío o por pulverización, y aplicados por métodos convencionales. Dichos compuestos pueden aplicarse desde una suspensión acuosa o en forma de pasta para la tintura o la estampación de sustratos textiles que contienen fibras sintéticas o semi-sintéticas, hidrófobas, particularmente fibras de poliésteres aromáticos lineales, de hemi-pen

taacetato de celulosa, de triacetato de celulosa o de poliamidas sintéticas.

5 Las tinturas obtenidas poseen notables propiedades de solidez; hay que destacar la solidez a la luz, a la termofijación, a la sublimación, al plisado, al agua, al agua de mar, al sudor, al lavado, a los disolventes, por ejemplo a los disolventes de la limpieza en seco, a los lubricantes, al frote, al sobreteñido, al ozono, a los gases de humo y al cloro; son particularmente estables a los procedimientos permanent-press y los llamados acabados "soil release"

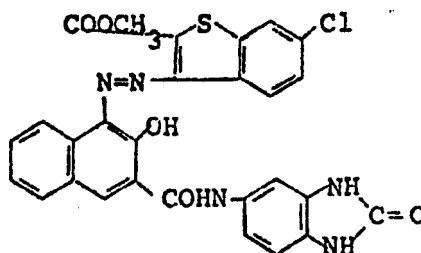
10

Los siguientes Ejemplos tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente; las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.



E J E M P L O 1

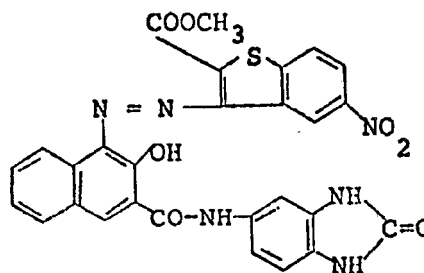
Se introducen, con agitación, por espacio de 1 hora, 24,2 partes de éster metílico del ácido 3-amino-6-clorobenceno-(b)-tiofeno-2-carboxílico en 35 partes de ácido clorhídrico al 30% y 100 partes de agua y, después de añadir 150 partes de hielo, se efectúa la diazotación con 26 partes en volumen de una solución acuosa 4 normal de nitrito de sodio. Después de continuar agitando durante 1 hora más, se añade una pequeña cantidad de ácido amido-sulfónico, luego se filtra toda la mezcla y se ajusta el pH a 3,6 con 60 partes en volumen de una solución acuosa al 50% de acetato de sodio. La copulación se efectúa introduciendo lentamente, a una temperatura entre 0° y 5° y con buena agitación, una solución que consta de 32 partes de 5-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzimidazolona en 200 partes de agua y de 14 partes en volumen de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Se agita el total, primero a 0° - 5° durante 1 hora, y luego a 80° durante otra hora, luego se filtra, se lava con agua hasta que quede libre de la sal, y el residuo se seca en vacío a 80° aproximadamente. Se obtiene un pigmento que corresponde a la fórmula



el que tiñe materias plásticas en matices entre amarillo y rojo-parduzco. Para mejorar las propiedades de aplicación y las de solidez, en particular el comportamiento reológico y al poder de dispersión, se puede tratar el pigmento con un disolvente, por ejemplo con dimetilformamida.

5

Si se sustituyen las 24,2 partes de éster metílico del ácido 3-amino-6-cloro-benzo-[b]-tiofeno-2-carboxílico por 25,2 partes de éster metílico del ácido 3-amino-5-nitrobenzo-[b]-tiofeno-2-carboxílico, se obtiene el pigmento que corresponde a la fórmula.



10 Aplicado sobre cloruro de polivinilo, el pigmento proporciona tinturas rojo-parduzcas.

En la siguiente Tabla 1, se indican otras aminas diazotables y componentes de copulación que pueden convertirse en pigmentos adecuados por el método descrito en el Ejemplo anterior.

15

En las Tablas 1, 2 y 3, el componente de diazo concuerda con la fórmula

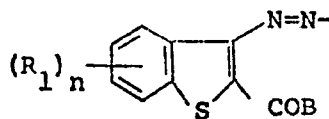


TABLA 1

Ejemplo Nr.	(R ₁) _n	B	Componente de copulación	Matiz de la pigmentación sobre cloruro de polivinilo
2	6-Cl	-OC ₂ H ₅	5-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzimidazolona	rojo-rubi
3	H	-OCH ₃	do.	do.
4	6-Cl	-OCH(CH ₃) ₂	do.	do.
5	4-Cl	-OCH ₃	do.	violeta-rojo
6	4-OCH ₃	-OCH ₃	do.	violeta
7	4-NO ₂	-OCH ₃	do.	do.
8	4-NO ₂ , 6-CF ₃	-OCH ₃	do.	do.
9	4-NO ₂ , 6-CH ₃	-OC ₂ H ₅	do.	do.
10	6-NO ₂	-OCH ₃	do.	do.
11	6-CF ₃	-OCH(CH ₃) ₂	do.	do.
12	6-Cl	-OCH ₃	2',4'-dimetoxi-6'-clorofenil-amida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo-rubi
13	6-Br	-OCH ₃	2',4'-dimetoxi-5'-bromofenil-amida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico	do.
14	4-OC ₂ H ₅	-OCH ₃	5-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzimidazolona	violeta
15	5-NO ₂	-OC ₂ H ₅	do.	rojo-parduzco

que tiñe materias plásticas en tonos amarillos.

En la Tabla 2 siguiente se indican ulteriores aminas diazotables y componentes de copulación que pueden convertirse en pigmentos apropiados por el procedimiento indicado en el Ejemplo anterior.

5

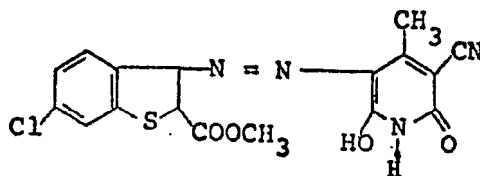
TABLA 2

Ej. Nr.	R ₁	B	Componente de copulación	Matiz de la pigmentación sobre cloruro de polivinilo
17	6-Cl	-OC ₂ H ₅	5-acetoacetil-amino-benzimidazolona	amarillo
18	H	-OCH ₃	do.	do.
19	6-Cl	-OCH(CH ₃) ₂	do.	do.
20	6-Cl	-OCH ₃	1,4-bis-(acetoacetilamino)-benceno	do.
21	6-Cl	-OCH ₃	1,4-bis-(acetoacetilamino)-2,5-diclorobenceno	do.
22	6-CF ₃	-OC ₃ H ₇	1,5-bis-(acetoacetilamino)-naftalina	do.

EJEMPLO 23

Se introducen, agitando, en el transcurso de 1 hora, 24,2 partes de éster metílico del ácido 3-amino-6-clorobenzo-[b]-tiofeno-2-carboxílico en 35 partes de ácido clorhídrico al 30% y 100 partes de agua y, después de añadir 150 partes de hielo, se efectúa la diazotación con 26 partes en volumen de una solución acuosa 4 normal de nitrito de sodio. Después de continuar agitando durante 1 hora más, se añade una pequeña cantidad de ácido amido-sulfónico, luego se filtra el total y se ajusta el pH a 3,6 con 60 partes en volumen de una solución acuosa al 50% de acetato de sodio.

Se efectúa la copulación introduciendo lentamente a 0° - 5° y con buena agitación, una solución de 15 partes de 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona en 200 partes de agua y 10 partes en volumen de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Se agita toda la mezcla, primero durante 1 hora a 0° - 5° y luego durante otra hora a 80°, seguidamente se filtra, se lava con agua hasta quedar libre de la sal, y el residuo se seca en vacío a 80° aproximadamente. Se obtiene un pigmento que corresponde a la fórmula



que tiñe materias plásticas en tonos anaranjados.

Para mejorar las propiedades de solidez y de aplicación, en particular el comportamiento reológico y el poder de dispersión, el

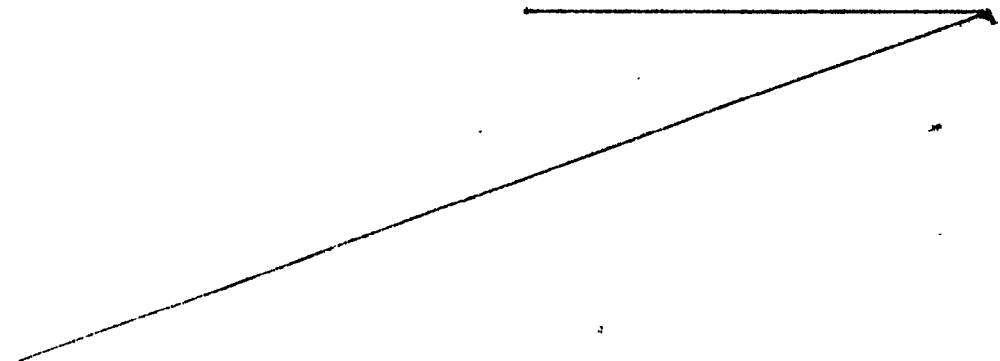
pigmento puede tratarse con un disolvente, por ejemplo dimetilformamida.

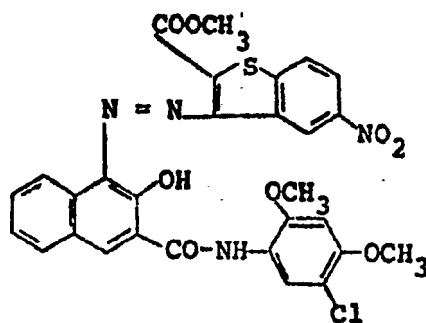
E J E M P L O 24

Se añaden, en porciones pequeñas, a 0° por espacio de 20 minutos, 12,6 partes de éster metílico del ácido 3-amino-5-nitrobenzo-[b]-tiofeno-2-carboxílico a 78,6 partes de ácido nitrosil-sulfúrico (que consta de 75 partes de ácido sulfúrico concentrado y de 3,6 partes de nitrito de sodio). Después de agitar la mezcla a 0° durante 3 horas, se la vierte sobre 130 partes de hielo y se le añade una pequeña cantidad de ácido amidosulfónico. A continuación se filtra la mezcla y se ajusta el pH a 3,3 con una solución acuosa al 50% de acetato de sodio.

Se efectúa la copulación introduciendo lentamente, a 0° - 5° y con buena agitación, una solución de 17,9 partes de 2',4'-dimetoxi-5'-clorofenil-amida del ácido 2-hidroxi-3-naftóico en 200 partes de agua y 7 partes en volumen de una solución al 30% de hidróxido de sodio.

Después de agitar la mezcla, primero a 0° - 5° durante 1 hora y luego a 80° durante otra hora, se la filtra, se la lava con agua hasta quedar libre de la sal, y el residuo se seca en vacío a 80° aproximadamente. Se obtiene un pigmento que corresponde a la fórmula

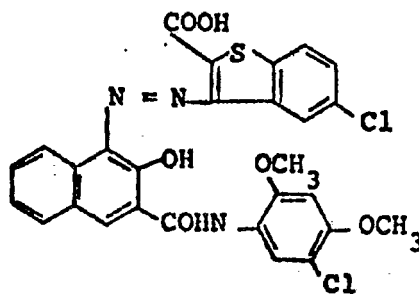




que tiñe materias plásticas en matices rojo-violetas.

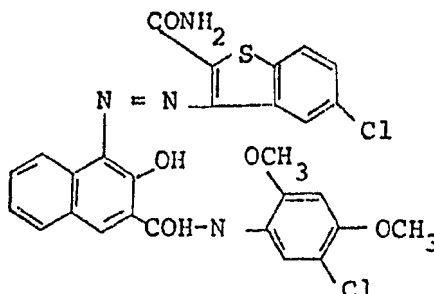
EJEMPLO 25

28,1 partes del ácido monoazocarboxílico seco de fórmula



5 obtenido por copulación del ácido 3-amino-6-cloro-[b]-tiofeno-2-carboxílico diazotado (obtenido, por ejemplo, en analogía con J.Org.Chem, 38, 14, 1973, 2451) con 4'-dimetoxi-5'-clorofenil-amida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico, se añaden a 300 partes de nitrobenzeno y 9 partes de cloruro de tionilo, y se calienta la mezcla a 105° - 110° por espacio de 2 horas y media, con agitación. A continuación se enfría la
10 solución de la reacción a 70° - 80° y luego se separa por destilación

en vacío, tanto el cloruro de tionilo en exceso como una pequeña cantidad de nitrobenzeno. Luego se introduce amoníaco gaseoso, a 105° - 110° durante varias horas, después de lo cual el pigmento de fórmula



precipita en forma finamente cristalina. Los cristales se separan del disolvente por filtración en caliente, y se lavan, primero con nitrobenzeno caliente, luego con metanol y, finalmente, con agua y se secan en vacío a 80° aproximadamente.

El pigmento, finamente molturado de acuerdo con métodos convencionales, tiñe materias plásticas, por ejemplo cloruro de polivinilo, en matices rojo-violetas.

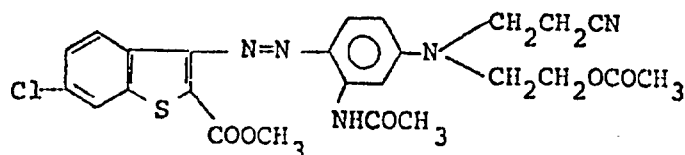
Si, en lugar de amoníaco, se introduce metilamina o dimetilamina, se obtiene la correspondiente metil- o dimetil-amida que tiene propiedades tintóreas muy similares.

E J E M P L O 26

Se introducen, agitando, por espacio de 1 hora, 24,2 partes de éster metílico del ácido 3-amino-6-clorobenzo-[b]-tiofeno-2-carboxílico en 35 partes de ácido clorhídrico al 30% y 100 partes de

agua y, después de añadir 150 partes de hielo, se efectúa la diazo-
tación con 26 partes en volumen de una solución acuosa 4 normal de
nitrito de sodio. Se continúa agitando durante 1 hora más, luego se
añade una pequeña cantidad de ácido amido-sulfónico, después de lo
5 cual se filtra el total y se ajusta el pH a 3,6 con 60 partes en vo-
lumen de una solución acuosa al 50% de acetato de sodio.

Se efectúa la copulación introduciendo lentamente, con bue-
na agitación, una mezcla que consta de 28,9 partes de 3-(N-β-ciano-
etil-N-β-acetoxietil)-acetilamino-benceno, 50 partes de ácido acéti-
10 co glacial y 100 partes de hielo. Se agita la mezcla durante 30 mi-
nutos aproximadamente, después de lo cual precipita el colorante de
fórmula



Este se separa por filtración, se lava con agua y se seca. La prepa-
ración tintórea, producida a partir de este compuesto, tiñe materias
15 de fibras de poliéster en matices rojos amarillentos que poseen exce-
lentes solidez.

En analogía con el Ejemplo descrito más arriba, se pueden
producir los colorantes indicados en la Tabla 3 siguiente y que cor-
responden a la fórmula

T A B L A 3

Ej. Nr.	(R ₁) _n	R ₉	R ₁₀	R ₁₁
27	7-NO ₂	-NHCOCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CN
28	5,7-dinitro	do.	H	do.
29	5-NO ₂	do.	H	do.
30	4-NO ₂	do.	H	do.
31	6-NO ₂	do.	H	do.
32	5-NO ₂	do.	H	-CH ₂ CH ₃
33	6-Cl	do.	H	do.
34	5-NO ₂	do.	H	do.
35	do.	do.	H	do.
36	6-Br	H	H	-CH ₂ CH ₂ CN
37	5,7-dinitro	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC
38	6-Cl	-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CN

R ₁₂	Matices sobre materias de fibras de poliéster
-CH ₂ CH ₂ O-COCH ₃	rojo
do.	rojo azulado
do.	rojo
do.	do.
do.	rojo amarillento
-CH ₂ CH ₃	rojo
do.	do.
do.	do.
do.	do.
do.	do.
-CH ₂ CH ₂ CN	azul rojizo
-CH ₂ COOCH ₃	rojo amarillento
-CH ₂ CH ₂ OCOC	
do.	
do.	

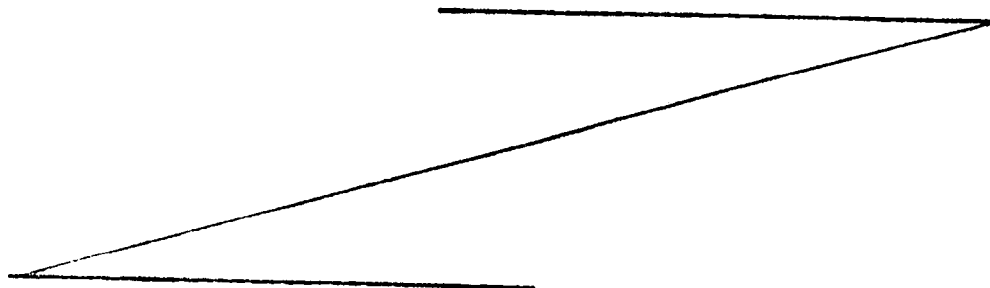
T A B L A 3

Ej. Nr.	(R ₁) _n	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	
27	7-NO ₂	-NHCOCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CN	-C
28	5,7-dinitro	do.	H	do.	
29	5-NO ₂	do.	H	do.	
30	4-NO ₂	do.	H	do.	
31	6-NO ₂	do.	H	do.	
32	5-NO ₂	do.	H	-CH ₂ CH ₃	
33	6-Cl	do.	H	do.	
34	5-NO ₂	do.	H	do.	-CH
35	do.	do.	H	do.	-CH
36	6-Br	H	H	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH
37	5,7-dinitro	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC	
38	6-Cl	-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CN	

R_{12}	Matices sobre materias de fibras de poliéster
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{COCH}_3$	rojo
do.	rojo azulado
do.	rojo
do.	do.
do.	rojo amarillento
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	rojo
do.	do.
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	do.
$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	do.
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	do.
do.	azul rojizo
do.	rojo amarillento

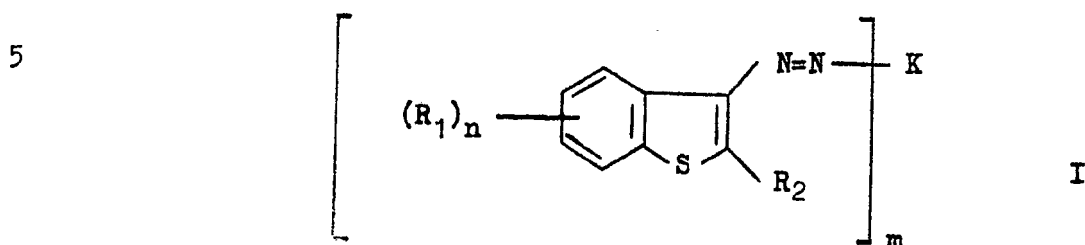
Se suspende 1 parte de la preparación tintórea obtenida con una pequeña cantidad de agua y la suspensión resultante se añade, pasándola por un tamiz, a un baño que consta de 4.000 partes de agua y 3 partes de lauril-sulfato de sodio. La relación del baño es de 1:40. En el baño de tinte se introducen, a 40° - 50°C, 100 partes de un género purificado de fibra de poliéster, y luego se trata con una emulsión de 20 partes de benceno clorado en agua. Se calienta lentamente el baño a 100° y se tinte el género durante 2 horas a 95° - 100°. El género teñido en un tamiz rojo amarillento es lavado, enjabonado, lavado de nuevo y secado. La tintura obtenida posee notables solidez a la luz, al sobreteñido, al lavado, al agua, al agua de mar, al sudor, y estabilidad a la sublimación, a los gases de humo, a la termofijación, al planchado y al acabado "permanent press".

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

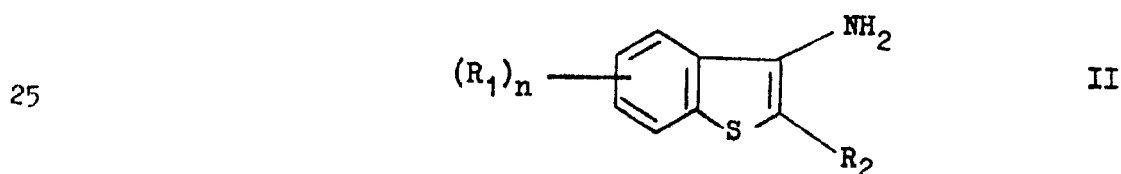
1.- Procedimiento para la producción de compuestos azoicos, de fórmula I,



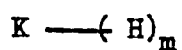
10 en la que n es cero, 1 ó 2, R₁ significa halógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi o cicloalcoxi sustituidos o sin sustituir, trifluorometilo o nitro, y cuando n = 2, las R₁ son iguales o diferentes, R₂ significa carboxilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, cicloalquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, fenilaminocarbonilo, alcoxicarbonilo, cicloalcoxicarbonilo, fenoxicarbonilo, o ciano, siendo que cualquier

15 mitad alquilo, alcoxi cicloalquilo, cicloalcoxi, fenilo o fenoxi puede ser sin sustituir o estar sustituida, K significa un componente de copulación, y m es 1 ó 2, estando dichos compuestos exentos de grupos ácido sulfónico, caracterizado por-

20 que: se copula un derivado diazo a partir de un compuesto de fórmula II,



en la que R_1 , R_2 y n son tales como definidas más arriba,
con un compuesto de fórmula III,



III

5 en la que K y m son tales como definidas más arriba.

2ª.- Procedimiento para la producción de compues-
tos azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 31 hojas, escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid 7 JUL. 1976

SANDOZ, A.G.

CECILIA ACEDO Y NODEN
D.º de Financ.º L. Guofo Formadas

