



435.386

Int. Cl.:	C09B
-----------	------

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- En la DT-OS 2.139.311 se describe un procedimiento de una sola etapa para preparar colorantes azoicos, según el cual se trata con un agente de diazoación, en un medio líquido ácido, un componente diazoico con
5. un componente de copulación de la serie de las dialquilnilinas. En este procedimiento conocido se emplea por mol de amina diazoable 1 mol e lo menos de un ácido (de preferencia, ácido clorhídrico o acético), como agente de diazoación el nitrito sódico, preferentemente, y como diluyente el agua, preferentemente.
- 10.

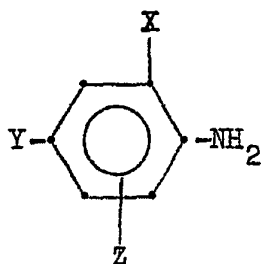
Objeto del invento que aquí se revela es un procedimiento de una sola etapa para la preparación de



- compuestos azoicos (como, por ejemplo, colorantes, productos intermedios o pigmentos), el cual consiste por añadirse un éster del ácido nitroso a una mezcla molar, fundamentalmente anhidra, de una amina diazoable carente de grupos de ácido sulfónico y una amina aromática terciaria copulante en posición orto o para respecto al grupo amínico, o de un componente de copulación heterocíclico copulante en el heterociclo, o de un compuesto hidroxílico aromático carente de grupos de ácido carboxílico o de amida carboxílica, en cuyo caso los grupos de copulación deben estar exentos de grupos amínicos diazoables y de grupos de ácido sulfónico diazoables, en un diluyente orgánico y en presencia de menos de la cantidad molar de una sal de una amina terciaria o del componente diazoico incluido.
- 5.
- 10.
- 15.

En concepto de aminas diazoables entran en cuenta las aminas aromáticas, tanto carbocíclicas como heterocíclicas. Presentan interés particular los aminobencenos, especialmente los de la fórmula

20.



25.

en la que

X e Y significan átomos de H o de halógeno
grupos de alquilo o alcoxilo, grupos de
alquilsulfonilo o alquilsulfamilo con 1



5. a 4 átomos de C, grupos de nitro, ciano, carbamoilo o trifluorometilo, grupos de alcocarbonilo, alcenoilo o alquilcarbamoilo con 2 a 6 átomos de C o grupos, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C, de fenoxilo, fenalcoxilo, fenilcarbamoilo, fenilsulfonilo, fenilsulfamoilo, benzoiilo o fenilazo

10.

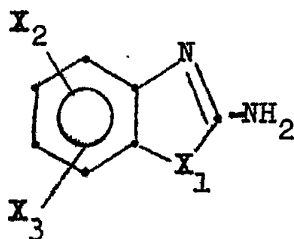
y

Z significa un átomo de H o de halógeno o un grupo de trifluorometilo.

15.

De la serie de los componentes diazoicos heterocíclicos cabe citar en especial las aminas heterocíclicas pentagonales con 1 a 3 heteroátomos y eventualmente con núcleo bencénico yuxtacaconcensado, preferentemente las de la fórmula

20.



donde

X_1 significa un átomo de O o de S o un grupo imínico,

25.

mientras que

X_2 y X_3 significan átomos de H o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4



átomos de C, grupos de nitro, ciano, tiociano o carbamoilo, grupos de alcoxicarbonilo o alquilcarbamoilo con 2 a 6 átomos de C o grupos de alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de C.

5.

Como ejemplos cabe señalar las aminas siguientes:

tes:

- la anilina
- la 2-, 3- o 4-cloroanilina
- 10. la 2,4- o 2,5-dicloroanilina
- la 2,4,6-tricloroanilina
- la 2,4,6-tribromoanilina
- la 2-, 3- o 4-metilanilina
- la 4-butil-anilina
- 15. la 4-dodecilanilina
- el 4-aminodifenilo
- la 2-metil-3-, -4-, -5- o -6-cloroanilina
- la 2-, 3- o 4-metoxianilina
- la 2- o 4-fenoxianilina
- 20. la 2,5-dimetoxianilina
- la 2,5-dietoxianilina
- la 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina
- la 2-metoxi-5-cloroanilina
- la 2-etoxi-5-cloroanilina
- 25. la 2-fenoxi-5-cloroanilina
- la 2-, 3- o 4-nitroanilina
- la 2,4-dinitroanilina
- la 2,4-dinitro-6-cloroanilina
- la 2,4-dinitro-6-bromoanilina



- la 2,5-dicloro-4-nitroanilina
- la 2,6-dicloro-4-nitroanilina
- la 2,6-dibromo-4-nitroanilina
- la 2-metoxi-4-nitroanilina
- 5. la 4-metoxi-2-nitroanilina
- la 2-etoxi-4-nitroanilina
- la 4-etoxi-2-nitroanilina
- la 2-, 3- o 4-cianoanilina
- la 2,4-dicianoanilina
- 10. la 2-metil-3-cianoanilina
- la 2-ciano-4-nitroanilina
- la 2,6-dicloro-4-cianoanilina
- la 5-cloro-4-ciano-2-nitro-anilina
- la 2,4-dinitro-6-ciano-anilina
- 15. la 3-trifluorometilanilina
- la 3,5-bis-(trifluorometil)-anilina
- la 2-trifluorometil-4-cloro-anilina
- la 2-trifluorometil-5-cloro-anilina
- 20. el éster metílico de ácido 2-, 3- o 4-aminobenzoico
- el éster etílico de ácido 2-, 3- o 4-aminobenzoico
- el éster butílico de ácido 2-, 3- o 4-aminobenzoico
- el éster fenílico de ácido 2-, 3- o 4-aminobenzoico
- el éster bencílico de ácido 2-, 3- o 4-aminobenzoico
- 25. el éster metílico de ácido 2-amino-3 o 4-clorobenzoico
- el éster metílico de ácido 2-amino-3,5-diclorobenzoico
- el éster metílico de ácido 4-amino-3-bromobenzoico



- el éster metílico de ácido 3-amino-4-clorobenzoico
el éster fenílico de ácido 3-amino-4-clorobenzoico
el éster fenílico de ácido 3-amino-4,6-diclorobenzoico
5. el éster 2',4',6'-trimetilfenílico de ácido 2-, 3-
o 4-amino-benzoico
la amida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la monometilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
10. la dimetilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la etilenimida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la isopropilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la dietilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
15. la n-butilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la morfólida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la anilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la N-metil-anilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
20. la N,N-dimetilhidracida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
la (gamma-dimetilamino-propilamida) de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
25. el éster 4'-tercibutilfenílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico
el éster metílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzen-sulfónico
el éster etílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-ben-



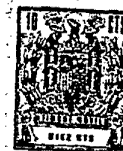
- cen-sulfónico
- el éster beta-cloroetílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- el éster butílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
5. el éster n-hexílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- el éster fenílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
10. el éster (4'-metil-fenílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- el éster (4'-n-butyl-fenílico) de ácido 2-, 3- o 4-aminobencen-sulfónico
- el éster (4'-metoxi-fenílico) de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
15. el éster 4'-n-butyl-fenílico) de ácido 2-, 3- o 4-aminobencen-sulfónico
- la amida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- la monometilamida de ácido 2-, 3- o 4-aminobencen-sulfónico
20. la dimetilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- la etilnimida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
25. la dietilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- la di-n-butylamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencen-sulfónico
- la morfólida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencensulfónico



- la ciclohexilamida de ácido 2-, 3- o 4-aminobensulfónico
- la anilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencensulfónico
- la N-metil-anilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-bencensulfónico
5. la amida de ácido 1-metil-2-amino-bencen-4-sulfónico
- la n-hexilamida de ácido 1-metil-2-amino-bencen-4-sulfónico
- la amida de ácido 1-metoxi-2-amino-bencen-4-sulfónico
10. la dimetilamida de ácido 1-metoxi-2-amino-bencen-4-sulfónico
- la di-n-butylamida de ácido 1-metoxi-2-amino-bencen-4-sulfónico
- la N-metil-anilida de ácido 1-metoxi-2-amino-bencen-4-sulfónico
15. la dimetilamida de ácido 1-cloro-2-amino-bencen-4-sulfónico
- la beta-etoxi-etilamida de ácido 1-cloro-2-amino-bencen-5-sulfónico
20. la amida de ácido 1-cloro-3-amino-bencen-4-sulfónico
- la dimetilamida de ácido 1-cloro-4-amino-bencen-2-sulfónico
- la ciclohexilamida de ácido 1-nitro-4-amino-bencen-3-sulfónico
25. la di-n-butylamida de ácido 1-nitro-4-amino-bencen-3-sulfónico
- la 2-, 3- o 4-aminoacetofenona
- la 2-, 3- o 4-aminobenzofenona
- la 4'-amino-2-clorobenzofenona



- la 4-amino-2',4'-diclorobenzofenona
- la 2-amino-4'-bromobenzofenona
- la 3-amino-3'-bromo-4'-metilbenzofenona
- la 2-amino-2',5'-dimetilbenzofenona
- 5. la 4'amino-4'-etilbenzofenona
- la 2-amino-4'-metoxibenzofenona
- la 2-amino-4'-metoksi-2',5'-dimetilbenzofenona
- la 3-amino-3',4'-dimetoxibenzofenona
- la 4-amino-5'-cloro-2'-metoxibenzofenona
- 10. la 4-amino-4'-metoxibenzofenona
- la 3-amino-4'-metoxibenzofenona
- la 2-amino-2'-nitrobenzofenona
- la 2-amino-3'-nitrobenzofenona
- la 4-amino-4'-nitrobenzofenona
- 15. la 4-amino-2',4'-dinitrobenzofenona
- la 4-amino-4'-metil-3'-nitrobenzofenona
- la 4-amino-4'-butilbenzofenona
- la 4-amino-4'-propoxibenzofenona
- la 2-amino-4'-fluorobenzofenona
- 20. la 4-amino-2-propilbenzofenona
- la 2-amino-4,5-dipropoxibenzofenona
- la 2-amino-5-bromobenzofenona
- la 4-amino-3-clorobenzofenona
- la 2-amino-4,5-diclorobenzofenona
- 25. la 4-amino-3,5-dibromobenzofenona
- la 4-amino-2-metilbenzofenona
- la 2-amino-5-metilbenzofenona
- la 2-amino-4,5-dimetilbenzofenona
- la 3-amino-2,4-dimetilbenzofenona



- la 2-amino-4,5-dimetoxibenzofenona
- la 2-amino-4-metoxibenzofenona
- la 3-amino-5-nitrobenzofenona
- la 3-amino-4-metil-5-nitrobenzofenona
- 5. la 2-amino-6-metil-3-nitrobenzofenona
- la 2-amino-3,5-dinitrobenzofenona
- la 2-amino-4-metil-3,5-dinitrobenzofenona
- la 2-amino-5-fluoro-benzofenona
- la 2-metilsulfonil-anilina
- 10. la 4-metilsulfonil-anilina
- la 4-cloro-2-metilsulfonil-anilina
- la 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina
- la 2-fenilsulfonil-anilina
- la 4-fenilsulfonil-anilina
- 15. la 2-cloro-4-fenilsulfonil-anilina
- la 4-nitro-2,6-di-(metilsulfonil)-anilina
- la 4-cloro-2-(p-clorofenilsulfonil)-anilina
- la p-(p-bromofenilsulfonil)-anilina
- la 2-cloro-4-(fenilsulfonil)-anilina
- 20. la 2-cloro-6-(fenilsulfonil)-anilina
- la 3-cloro-2-(fenilsulfonil)-anilina
- la 3-cloro-4-(fenilsulfonil)-anilina
- la 5-cloro-2-(fenilsulfonil)-anilina
- la 4-cloro-3-(fenilsulfonil)-anilina
- 25. la 4-cloro-2-(fenilsulfonil)-anilina
- la 2-bromo-4-(fenilsulfonil)-anilina
- la p-(2,4-diclorofenilsulfonil)-anilina
- la p-(2,5-dibromofenilsulfonil)-anilina
- la p-(3,4-diclorofenilsulfonil)-anilina



- la 5-cloro-2-(p-tolilsulfonil)-anilina
- la p-(p-tolilsulfonil)-anilina
- la p-(p-propilfenilsulfonil)-anilina
- la p-(p-fluorofenilsulfonil)-anilina
- 5. la p-(3-cloro-4-metoxifenilsulfonil)-anilina
- la p-(2,4-dimetoxifenilsulfonil)-anilina
- la p-(3,5-dimetoxifenilsulfonil)-anilina
- la p-(p-metoxifenilsulfonil)-anilina
- la p-(p-etoxifenilsulfonil)-anilina
- 10. la p-(2-metoxi-4-nitrofenilsulfonil)-anilina
- la o-(p-metoxifenilsulfonil)-anilina
- la p-(o-metoxifenilsulfonil)-anilina
- la p-(p-nitrofenilsulfonil)-anilina
- la 2-nitro-3-(fenilsulfonil)-anilina
- 15. la 2-nitro-5-(fenilsulfonil)-anilina
- la 2,4-dinitro-5-(fenilsulfonil)-anilina
- la 2-nitro-4-(p-nitrofenilsulfonil)-anilina
- la 2-nitro-4-(m-nitrofenilsulfonil)-anilina
- la o-(o-nitrofenilsulfonil)-anilina
- 20. la 2-nitro-4-(fenilsulfonil)-anilina
- la 2-nitro-4-(p-tolilsulfonil)-anilina
- la 2,6-dinitro-4-(p-tolilsulfonil)-anilina
- la 4-(p-butoxifenilsulfonil)-3-etilenilina
- la p-(2,5-xililsulfonil)-anilina
- 25. la p-(2,4-xililsulfonil)-anilina
- la p-(2,4-dinitrofenilsulfonil)-anilina
- la 2,4-dicloro-5-fenilsulfonil)-anilina
- la 2,3-dietil-4-fenilsulfonil)-anilina
- la 2,5-dimetoxi-4-fenilsulfonil)-anilina



- la 4-acetilamino-anilina
 - la 4-propionilamino-anilina
 - el 4-amino-azobenceno
 - el 4-amino-2',3'-metil-azobenceno
 - 5. el 4-amino-2-metil-5-metoxi-azobenceno
 - la 1-aminonaftalina
 - la 1-amino-8-cloro-naftalina
 - la dimetilamida de ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico
 - la 1-aminoantraquinona y
 - 10. la 1-amino-3-cloroantraquinona.
- De la serie heterocíclica cabe destacar particularmente los benzotiazoles, eventualmente sustituidos en el anillo bencénico por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C, así como las aminopiridinas. A título de ejemplos merecen citarse:
- 15. el 2-aminotiazol
 - el 2-amino-5-nitrotiazol
 - el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol
 - 20. el 2-amino-5-cianotiazol
 - el 2-amino-5-cianotiazol
 - el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol
 - el 2-amino-4-metiltiazol
 - el 2-amino-4-feniltiazol
 - 25. el 2-amino-4-(4'-cloro-fenil)-tiazol
 - el 2-amino-4-(4'-nitro-fenil)-tiazol
 - la 2-aminopiridina
 - la 3-aminopiridina
 - la 4-aminopiridina



- 1a 3-aminoquinolina
- 01 3-aminopirazol
- 01 3-amino-2-fenilpirazol
- 01 3-aminoindazol
- 5. 01 2-aminobenzotiazol
- 01 2-amino-4-clorobenzotiazol
- 01 2-amino-4-bromobenzotiazol
- 01 2-amino-4-nitrobenzotiazol
- 01 2-amino-4-cianobenzotiazol
- 10. 01 2-amino-6-bromobenzotiazol
- 01 2-amino-6-cianobenzotiazol
- 01 2-amino-6-nitrobenzotiazol
- 01 2-amino-6-trifluorometil-benzotiazol
- 01 6-acetil-2-aminobenzotiazol
- 15. 01 2-amino-6-trifluoroacetil-benzotiazol
- 01 2-amino-6-valeroilbenzotiazol
- 01 2-amino-6-(beta-hidroxiopropionil)-benzotiazol
- 01 2-amino-6-ciclohexilcarbonil-benzotiazol
- 01 2-amino-6-(p-toluoil)-benzotiazol
- 20. 01 2-amino-6-(o-clorobenzoil)-benzotiazol
- 01 2-amino-6-(p-bromobenzoil)-benzotiazol
- 01 2-amino-6-(m-nitrobenzoil)-benzotiazol
- 01 2-amino-6-metilsulfonil-benzotiazol
- 01 2-amino-6-(2'-hidroxiotilsulfonil)-benzotiazol
- 25. 01 2-amino-6-propilsulfonil-benzotiazol
- 01 2-amino-6-ciclohexilsulfonil-benzotiazol
- 01 2-amino-6-fenilsulfonil-benzotiazol
- 01 2-amino-6-(o-tolilsulfonil)-benzotiazol
- 01 2-amino-6-(m-clorofenilsulfonil)-benzotiazol



- el 2-amino-6-(p-bromofenilsulfonil)-benzotiazol
- el 2-amino-6-(m-nitrofenilsulfonil)-benzotiazol
- el 2-amino-6-otoxicarbonil-benzotiazol.
- el 2-amino-6-butoxicarbonil-benzotiazol
- 5. el 2-amino-6-trifluorometilsulfonil-benzotiazol
- el 2-amino-4-bromo-6-nitrobenzotiazol
- el 2-amino-4,6-dinitrobenzotiazol
- el 2-amino-4,6-dicianobenzotiazol
- el 2-amino-6-bromo-4-metilbenzotiazol
- 10. el 2-amino-4-metoxi-6-nitrobenzotiazol
- el 2-amino-6-bromo-4-propoxibenzotiazol
- el 2-amino-4-ciano-6-nitrobenzotiazol
- el 2-amino-6-cloro-4-cianobenzotiazol
- el 2-amino-6-cloro-4-nitrobenzotiazol
- 15. el 2-amino-6-bromo-4-cianobenzotiazol
- el 2-amino-6-ciano-4-metilbenzotiazol
- el 2-amino-6-metil-4-nitrobenzotiazol
- el 2-amino-6-metoxi-4-nitrobenzotiazol
- el 2-amino-6-butoxi-4-clorobenzotiazol
- 20. el 2-amino-4-cloro-6-metoxibenzotiazol
- el 2-amino-4-bromo-6-metoxibenzotiazol
- el 2-amino-4,6-diclorobenzotiazol
- el 2-amino-4,6-dibromobenzotiazol
- el 2-amino-4-metil-6-trifluorometil-benzotiazol
- 25. el 2-amino-4-metil-6-propionilbenzotiazol
- el 2-amino-4-cloro-6-metilsulfonil-benzotiazol
- el 2-amino-6-metilsulfamoil-4-nitrobenzotiazol
- el 2-amino-4-cloro-ciclohexilsulfonil-benzotiazol
- el 2-amino-4-bromo-6-etilsulfonil-benzotiazol

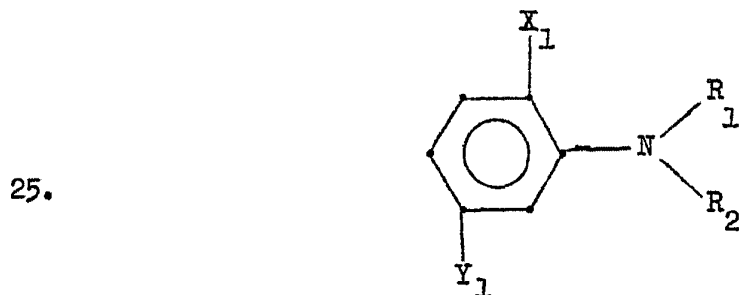


- la 2-amino-N,N-dimetil-4-nitro-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N-bencil-4-cloro-N-etil-6-benzotiazolsulfonamida
- 5. la 2-amino-4-bromo-N-etil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N,N-dipropil-4-metil-6-benzotiazolsulfonamida
- el 2-amino-4-cloro-6-metoxicarbonil-benzotiazol
- el 2-amino-4-bromo-6-butoxicarbonil-benzotiazol
- 10. el 2-amino-6-benzoilbenzotiazol
- el 2-amino-6-acetilbenzotiazol
- la 2-amino-N,N-dibutil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N-etil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N-butil-N-metil-6-benzotiazolsulfonamida
- 15. la 2-amino-N-bencil-N-etil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N-bencil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N-isopropil-N-metil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N-isobutil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N,N-dietil-6-benzotiazolsulfonamida
- 20. la 2-amino-N-secubutil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N,N-dimetil-6-benzotiazolsulfonamida
- la 2-amino-N,N-dipropil-6-benzotiazolsulfonamida
- el 5-metilsulfonil-2-aminotiazol
- el 5-benzoil-2-aminotiazol
- 25. el 2-aminoimidazol
- el 4,5-diciano-2-aminoimidazol
- el 4,5-difenil-2-aminotiazol
- el N-óxido de 2-aminopiridina
- el 2-aminotiofeno

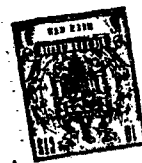


- el 2-amino-3,4-tiadiazol
- el 2-amino-3,5-tiadiazol
- el 2-aminobencimidazol
- el 3-aminobenzoisotiazol
- 5. el 3-amino-5-cloro-benzoisotiazol
- el 3-amino-5-nitro-benzoisotiazol
- el 3-amino-5-nitro-7-bromo-benzoisotiazol
- el 3-amino-5-nitro-7-cloro-benzoisotiazol
- el 3-amino-5,7-diclorobenzoisotiazol
- 10. el 3-amino-5-cloro-7-bromo-benzoisotiazol
- el 3-amino-5,7-dibromo-benzoisotiazol
- el 3-amino-6-metil-benzoisotiazol
- el 3-amino-5-metil-sulfonil-benzoisotiazol
- el 2-amino-3,4-oxadiazol
- 15. el 2-amino-3-ciano-tetrahidrobenzotiofeno
- el 3-aminocarbazol
- y en particular
- el 3-amino-1,2,4-triazol.

- En concepto de componentes de copulación entran
- 20. en cuenta preferentemente los de la serie de las dialquilanilinas y en especial los de la fórmula



en la que



- R_1 y R_2 significan radicales alquílicos, los cuales pueden estar substituídos eventualmente por átomos de halógeno, por grupos de hidroxilo, ciano o carbamoilo, por grupos de alcoxilo con 1 a 4 átomos de C, por grupos de alcoxicarbonilo o alcoxycarboniloxilo con 2 a 6 átomos de C, por grupos dialquilamínicos con 1 a 4 átomos de C con los radicales alquílicos o por grupos (eventualmente substituídos por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C) de fenoxycarbonilo, fenoxycarboniloxilo, fenilo o fenoxilo,
- 5.
- 10.
- X_1 significa un átomo de H o un grupo alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de C
- 15.
- e
- Y_1 significa un átomo de H, un grupo alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de C, un grupo fenoxílico o benzoilamínico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo formilamínico, un grupo alcanoilamínico con 2 a 6 átomos de C o un grupo alquilsulfonilamídico con 1 a 6 átomos de C.
- 20.
- 25.

Como ejemplos cabe reseñar los componentes de copulación siguientes:

dimetilanilina

dimetil-m-toluidina



- di-(n-propil)-o-toluidina
N-metil-N-(beta-cianoetil)-anilina
N-etil-N-cianoetil-anilina
N,N-bis-(beta-cianoetil)-anilina
5. N-metil-N-(gamma-cianopropil)-m-toluidina
N-cianoetil-N-(beta-acetoxietil)-anilina
N,N-bis-(beta-acetoxietil)-anilina
N,N-bis-(gamma-butiloxipropil)-m-toluidina
N,N-bis-(beta-benzoiloxietil)-m-toluidina
10. N,N-bis-(beta-poliioxietil)-m-toluidina
N-(beta-cianoetil)-N-(beta-benzoiloxietil)-anilina
N-etil-N-(beta-cianoetil)-anilina
N-etil-N-(beta-cianoetil)-m-toluidina
N-(beta-cianoetil)-N-(beta-hidroxietil)-anilina
15. N,N-bis-(2-hidroxietil)-anilina
N,N-bis-(beta-hidroxietil)-m-toluidina
N-(beta-cianoetil)-N-(beta-mesitoiloxietil)-anilina
N,N-bis-(beta-pivaloiloxietil)-anilina
m-clorodimetilanilina
20. N,N-bis-(beta-carbamoietil)-anilina
N-etil-N-bencil-2-metoxi-5-acetilamino-anilina
N-metil-N-beta-feniletil-3-metil-anilina
N,N-dibencil-2-metoxi-5-acetilamino-anilina
N-bencil-N-cianoetil-3-acetilamino-anilina
25. N-etil-N-beta-(piridil-1)-etil-anilina
N-etil-N-beta-(piridil-1)-etil-3-acetilamino-anilina
N,N-bis-(2'-acetoxietil)-5-benzoilamino-anilina
N,N-bis-(2'-benzoiloxietil)-5-benzoilamino-2-metoxi-5-benzoilamino-N,N-dietilanilina



- N,N-bis-(2'-benzoiloxietil)-5-metansulfonileminoanilina
- N,N-bis-(2'-benzoiloxietil)-5-toluensulfonileminoanilina
5. N,N-bis-(2'-acetoxietil)-3-metansulfonilamino-anilina
N,N-dimetil-2-metoxi-5-metilanilina
N,N-bis-(2'-hidroxietil)-2-metoxi-5-cloroanilina
N,N-dimetil-2,5-dimetoxianilina
N-metil-N-(2',3'-dihidroxipropil)-2-cloro-5-metilanilina
10. na
N-(2'-metoxifenil)-morfolina
N-metildifenilamina
N,N-(2'-hidroxietil)-2-cloro-5-(p-nitrobenzoilamino)-anilina
15. N-etil-2-cloro-5-(2',4'-dimetoxibenzoilamino)-anilina
N-(2'-cianoetil)-2,5-dimetoxianilina
N-etil-N-(beta-cianoetil)-cresidina
N,N-bis-(beta-cianoetil)-m-anisidina
N,N-dimetil-5-(o-anisoilamino)-anilina
20. N-metil-N-(2',3'-dihidroxipropil)-m-toluidina
N-(2'-cianoetil)-N-(benzoiloxietil)-anilina y
N,N-dietil-3-propionilamino-anilina.

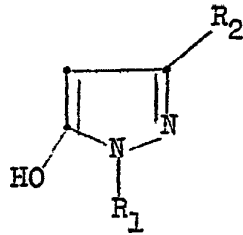
25. En concepto de componentes de copulación heterocíclicos cabe citar especialmente los compuestos heterocíclicos pentagonales o hexagonales que contienen 1-2 heteroátomos (en particular, átomos de N) y preferentemente un grupo ceto enolizado o enolizable en el anillo; por ejemplo, las pirazolonas, las piridonas, las quinolonas, la isoquinolona, las pirimidonas, las piridazonas, las cuma-



rinas o los indolos.

De la serie de las pirazolonas merecen mención especial las de la fórmula

5.



en la que

10.

R_1 significa un grupo alquílico (eventualmente substituído por grupos alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C o por grupos de ciano o fenilo) o un radical fenílico o fenilsulfonílico (eventualmente substituído por átomos de halógeno, por grupos de alquilo o alcoxilo o por grupos de alquilsulfonilo o alquilsulfamilo con 1 a 4 átomos de C)

15.

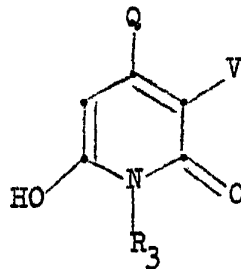
y

20.

R_2 significa el grupo metílico o carbamílico o un grupo de alcoxicarbonilo o mono- o dialquilcarbamilo con 2 a 8 átomos de C.

De la serie de las piridonas cabe mencionar especialmente las de la fórmula

25.





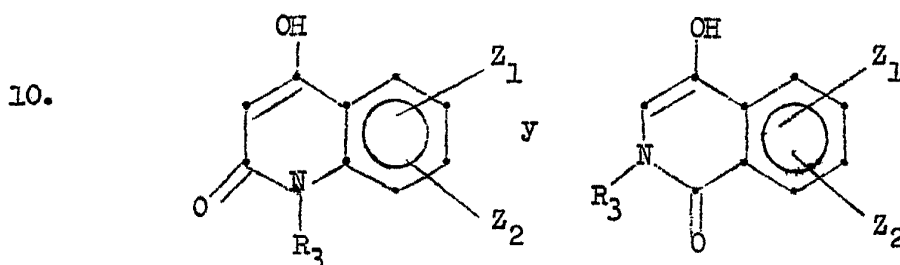
en la que

5. R_3 significa un radical alquílico (eventualmente substituído por grupos alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono o por grupos de ciano o fenilo) o un radical fenílico (eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C),
10. Q significa un átomo de H, un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de C, un grupo cicloalquílico con 5 ó 6 átomos de C, un radical fenílico (eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C), un grupo ciano o un grupo alcoxicarbonílico con 2 a 6 átomos de C o un grupo de la fórmula $-CONR_3R_4$ (donde R_3 representa un átomo de H, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o un radical fenílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C y R_4 representa un átomo de H o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C)
15. y
20. V significa un átomo de H o de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de C (eventualmente substituído por radicales fenílicos), un grupo cicloalquílico con 5 ó 6 átomos de C, un grupo alca-
- 25.



5. noflico con 2 a 4 átomos de C, un grupo alquilsulfónico con 1 a 4 átomos de C, un grupo benzoil- o fenilsulfónico o un grupo de la fórmula $-\text{CONR}_3\text{R}_4$ o $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$ (donde R_3 y R_4 tienen el significado indicado antes).

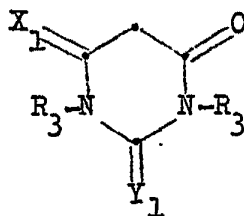
De la serie de las quinolonas e isoquinolonas merecen mención especial las de las fórmulas



donde

15. R_3 tiene el mismo significado que antes, y Z_1 y Z_2 significan átomos de H o de halógeno o grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C.

20. De la serie de las pirimidonas cabe señalar particularmente los derivados de ácido barbitúrico de la fórmula



25. en la que

R_3 tiene el mismo significado que antes,



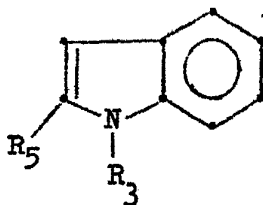
aunque los radicales R_3 pueden ser también diferentes entre sí,

X_1 significa un átomo de O o un grupo imínico
e

5. Y_1 significa un átomo de O o de S o un grupo imínico.

De la serie de los indoles cabe destacar particularmente los de la fórmula

10.



en la que

15. R_3 tiene el mismo significado que antes
y

R_5 significa un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o un radical fenílico.

A título de ejemplos cabe citar los componentes de copulación siguientes:

20. a) Pirazolonas

1,3-dimetilpirazolona-5

1-cianoetil-3-metil-pirazolona-5

1-metil-3-metoxicarbonil-pirazolona-5

1-metil-3-etoxicarbonil-pirazolona-5

25. 1-fenil-3-metilpirazolona-5

1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metilpirazolona-5

1-(2'-, 3'- o 4'-metilfenil)-3-metilpirazolona-5

1-(2'-, 3'- o 4'-metoxifenil)-3-metilpirazolona



- 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metilpirazolona-5
1-(4'-metilsulfonilfenil)-3-metilpirazolona-5
1-(4'-nitrofenil)-3-metilpirazolona-5
1-(3'-dimetilsulfamoilfenil)-3-metilpirazolona-5
5. 1-bencil-3-metilpirazolona-5
1-fenilsulfonil-3-metilpirazolona-5
- b) Piridonas
- 6-hidroxi-piridona-2
4-metil-6-hidroxi-piridona-2
10. 4-fenil-6-hidroxi-piridona-2
4-(p-metoxifenil)-6-hidroxi-piridona-2
4-ciano-6-hidroxi-piridona-2
4-metoxicarbonil-6-hidroxi-piridona-2
4-fenoxicarbonil-6-hidroxi-piridona-2
15. 4-dietilcarbamoil-6-hidroxi-piridona-2
1-metil-6-hidroxi-piridona-2
1-etil-6-hidroxi-piridona-2
1,4-dimetil-6-hidroxi-piridona-2
1-etil-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
20. 1-isopropil-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
1-fenil-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
1-cianoetil-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
1-metil-3-ciano-6-hidroxi-piridona-2
1-fenil-3-ciano-6-hidroxi-piridona-2
25. 1,4-dimetil-3-ciano-6-hidroxi-piridona-2
1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
1-n-butyl-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
1-bencil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-2
3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-2



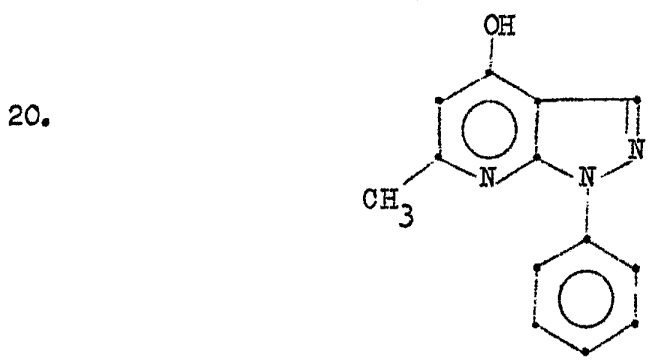
- 1-metil-3-acetil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-etil-3-acetil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-fenil-3-acetil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-bencil-3-acetil-6-hidroxi-piridona-2
- 5. 1,4-dimetil-3-acetil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-fenil-4-metil-3-acetil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-metil-3-benzoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-fenil-3-benzoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1,4-dimetil-3-benzoil-6-hidroxi-piridona-2
- 10. 1-metil-3-metoxicarbonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-etil-3-metoxicarbonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1,4-dimetil-3-metoxicarbonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-metil-3-dimetil-carbamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-fenil-3-dimetil-carbamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 15. 1,4-dimetil-3-dimetil-carbamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-metil-3-fenilcarbamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-fenil-3-fenilcarbamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1,4-dimetil-3-fenilcarbamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-metil-3-metilsulfonil-6-hidroxi-piridona-2
- 20. 1,4-dimetil-3-metilsulfonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-metil-3-fenilsulfonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-fenil-3-fenilsulfonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1,4-dimetil-3-fenilsulfonil-6-hidroxi-piridona-2
- 1-metil-3-dimetilsulfamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 25. 1-fenil-3-dimetilsulfamoil-6-hidroxi-piridona-2
- 1,4-dimetil-3-dimetilsulfamoil-6-hidroxi-piridona-2
- c) Quinolonas e isoquinolonas
- 2,5-dihidroxiquinolina
- 2,3-dihidroxiisoquinolina



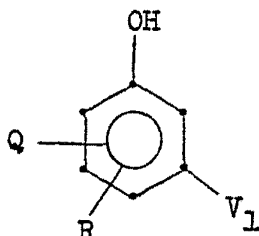
- 1-metil-4-hidroxi-quinolona-2
1-etil-4-hidroxi-quinolona-2
1-n-butil-4-hidroxi-quinolona-2
1-(beta-metoxietil)-4-hidroxi-quinolona-2
5. 1-(beta-cianoetil)-4-hidroxi-quinolona-2
2-metil-3-hidroxi-quinolina
- d) Pirimidonas
- tetrahidro-pirimidona-2
ácido barbitúrico
10. ácido N,N'-dimetilbarbitúrico
ácido N,N'-difenilbarbitúrico
ácido N-metil-N'-fenilbarbitúrico
ácido N-metil-N'-(3"-clorofenil)-barbitúrico
ácido N-(beta-metoxietil)-N'-fenil-barbitúrico
15. ácido N,N'-dibencilbarbitúrico
2,4-dihidroxi-dihidro-pirimidina
2,4-diimino-6-oxo-hexahidro-pirimidina
2-imino-4,6-dioxo-hexahidro-pirimidina
2-tio-4,6-dioxo-hexahidro-pirimidina
20. e) Indoles
2-metil-indol
2-metil-5 o 6-cloroindol
2-metil-5-nitro-indol
2-metil-5-metoxicarbonil-indol
25. 2,4-dimetil-7-metoxi-indol
2-etil-indol
2-fenil-indol
2-fenil-5-etoxi-indol
2-hidroxiindol



- 1,2-dimetil-indol
- 1-metil-2-fenil-indol
- 1-(beta-metoxietil)-2-fenil-indol
- 1-(beta-cianoetil)-2-fenil-indol
- 5. indoxilo
- 5-cloro-indoxilo
- 5-bromo-indoxilo
- 2,5-dicloroindoxilo
- 2,5-dibromoindoxilo
- 10. f) Varios
- piridazona-3
- 4,5-dicloro-piridazona-3
- 4-metil-imidazol
- 4-fenil-imidazol
- 15. 4,5-difenil-imidazol
- 4-hidroxicumarina
- S-dióxido de tioindoxilo
- así como el compuesto de la fórmula



25. Como componentes de copulación de la serie de los compuestos hidroxílicos aromáticos cabe mencionar especialmente los de la fórmula



5. en la que
- V_1 significa un átomo de H o un grupo hidroxílico o alcofílico con 1 a 4 átomos de C,
- Q significa un átomo de H o de halógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C,
10. R significa un átomo de H o de halógeno, un grupo alquílico o alcofílico con 1 a 12 átomos de C, un grupo cicloalquílico con 5 ó 6 átomos de C, un grupo cianoalquílico o alcocarbonil-alquílico con 3 a 6 átomos
15. de C, un grupo fenílico, un grupo alcanofílico o alcanoilamínico con 2 a 6 átomos de C,
- 7 un grupo de éster alquílico de ácido sulfónico o sulfonalquilsulfonílico, un grupo alquil- o dialquil-sulfamofílico con 1 a 8
20. átomos de C o un grupo de éster fenílico de ácido sulfónico, de fenilsulfonilo, de fenilsulfamofilo o de benzofilo
- o bien los radicales
- Q y R formen un anillo pentagonal o hexagonal
25. anillado bencénico, alicíclico o heterocíclico.

Como ejemplos cabe mencionar:

el fenol



- el 3- o 4-clorofenol
- el 2-, 3- o 4-metilfenol
- el 4-tercibutilfenol
- el 4-tercioctilfenol
- 5. el 4-nonilfenol
- el 4-decilfenol
- el 4-dodecilfenol
- el 4-ciclohexilfenol
- el 3,4-dimetilfenol
- 10. el 2,4-dimetilfenol
- el 4-metil-2-butilfenol
- el 4-beta-cianoetilfenol
- el 2-metil-4-beta-cianoetilfenol
- el 2-metil-4-beta-metoxicarboniletil-fenol
- 15. el 3- o 4-hidroxidifenilo
- el 4-metoxifenol
- el 4-butoxifenol
- el 4-octiloxifenol
- el 4-acetilaminofenol
- 20. el 4-metoxicarbonilamino-fenol
- el 4-metil-2-acetilamino-fenol
- el 4-propionilamino-fenol
- el 3-dietilaminofenol
- la resorcina
- 25. la 4-benzoilresorcina
- el éter monometílico o monoetilico de resorcina
- la N-metil-3-hidroxi-difenilamina
- la N-butil-3-hidroxi-difenilamina
- el 1-nafteno



- el 5-cloro-1-nafteno
- el 5,8-dicloro-1-nafteno
- el 4-metil-1-nafteno
- el 4-metoxi-1-nafteno
- 5. el 5-acetilamino-1-nafteno
- el 5-bencilamino-1-nafteno
- el 5-benzoilsulfonilamino-1-nafteno
- la dimetilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico
- la fenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico
- 10. la dimetilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-5-sulfónico
- la fenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-5-sulfónico
- la dimetilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
- la difenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
- el éster fenílico de ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico
- 15. el 3,4- o 5-metilsulfonil-1-nafteno
- el 2-nafteno
- el 6-cloro-2-nafteno
- el 6-bromo-2-nafteno
- la 2,6- y 2,7-dihidroxinaftalina
- 20. la 1,3- y 1,5-dihidroxinaftalina
- el 6-metil-6-ciano-2-nafteno
- el 8-acetilamino-2-nafteno
- el 8-benzoilamino-2-nafteno
- el 8-metoxicarbonilamino-2-nafteno
- 25. el 8-metansulfonilamino-2-nafteno
- el 8-bencensulfonilemino-2-nafteno
- el 5-acetilamino-2-nafteno
- la dimetilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico



- la (N-metil-N-beta-hidroxi-etilamida) de ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico
- la (N-metil-N-beta-acetoxi-etilamida) de ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico
5. la dimetilamida de ácido 2-hidroxi-naftalin-7-sulfónico
el éster fenílico de ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico
el éster fenílico de ácido 2-hidroxi-naftalin-7-sulfónico
la 8-hidroxi-quinolina
la 5-cloro-8-hidroxi-quinolina
10. la 6,8-dihidroxi-quinolina
el óxido de 2-hidroxi-difenileno
el 4-hidroxi-fluoreno y
el 5-hidroxi-indano.

- En calidad de agentes de diazoación se usan
15. ésteres de ácido nitroso, particularmente los de alcoholes alifáticos primarios o secundarios, mono- y di-valentes, con 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales ésteres son los nitritos líquidos de alcohol butílico, pentílico o isopentílico, y también los ésteres de ácido
20. nitroso con alcohol heptílico y decílico, propilenglicol, glicol, éter monoalquílico de glicol con radicales alquílicos de 1 a 5 átomos de C y asimismo alcohol bencílico, de punto de ebullición superior a 50° C; se emplean con ventaja los ésteres con alcoholes de 1 a 3
25. átomos de carbono, o sea los ésteres metílicos, etílico, propílicos o isopropílicos, que presentan un punto de ebullición inferior a 50° C y son líquidos gaseosos o de muy fácil volatilidad. Los ésteres pueden aportarse a la mezcla reaccional en forma líquida o disueltos en



un disolvente (por ejemplo, en el mismo en que se desarrolla la reacción); los de punto de ebullición bajo pueden introducirse también en estado gaseoso.

5. En concepto de catalizadores se emplean sales de ácidos orgánicos o inorgánicos con aminas terciarias o con el componente diazoico utilizado.

10. En calidad de ácidos inorgánicos merecen mención, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido sulfúrico o los diversos ácidos fosfóricos.

15. De la serie de los ácidos orgánicos entran en cuenta tanto los ácidos carboxílicos como los sulfónicos; por ejemplo, el ácido fórmico, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, ácidos carboxílicos alifáticos alfa-halogenados con 2 a 6 átomos de C, como el ácido cloroacético, el ácido alfa-cloropropiónico, el ácido alfa-clorobutírico, el ácido alfa-cloroisovaleriano y los respectivos ácidos bromados; ácidos carboxílicos polihalogenados, como el ácido dicloroacético, el ácido tricloroacético, el ácido trifluoroacético y el ácido perfluorobutírico, así como el ácido cianoacético.
20. De la serie de los ácidos carboxílicos aromáticos merecen mención los ácidos benzoicos y sus derivados sustituidos en el núcleo, como el ácido 2-, 3- o 4-clorobenzoico, el ácido 2,4- o 2,5-diclorobenzoico, ácidos benzoicos alquilados, como el ácido 2-, 3- o 4-metilbenzoico, los ácidos nitrobenzoicos o el ácido ftálico, así como
- 25.



el ácido fenilacético.

5. A título de ejemplos de ácidos sulfónicos orgánicos cabe citar los ácidos sulfónicos alifáticos, como el ácido metan- o etan-sulfónico, pero en particular los ácidos sulfónicos aromáticos, como los ácidos benzen- o naftalin-sulfónicos.

10. En lugar de los ácidos pueden emplearse también sales de reacción ácida, como el cloruro de zinc, el cloruro de hierro o el cloruro de aluminio, o bien cambiadores ácidos de iones.

15. Resulta particularmente ventajoso emplear como catalizadores las sales de dichos ácidos con el componente diazoico o el de copulación. Esto puede realizarse en forma prácticamente conveniente por adición de los ácidos a la mezcla reaccional.

20. También se pueden incluir las sales de dichos ácidos con otras aminas terciarias; por ejemplo, con bases piridínicas o trialquilaminas, de preferencia las que presentan en sus radicales alquílicos de 1 a 6 átomos de C, como la trimetilamina o la trietilamina.

25. La cantidad del catalizador que se emplee es de conveniencia de 0,0001 a 0,5 moles, y preferentemente de 0,001 a 0,1 moles, por mol de componente diazoico. La cantidad óptima de catalizador es sin embargo distinta para cada ácido y depende en gran medida de sus constantes de disociación.

La reacción se desarrolla en un diluyente orgánico.

Como tales entran en cuenta los disolventes or-



- gánicos miscibles con el agua (hidrófilos); por ejemplo, alcoholes alifáticos, como el metanol, el etanol, el isopropanol, etc.; cetonas, como la acetona, la metiletiletona o la ciclohexanona; éteres, como el éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, el tetrahidrofurano o el dioxano; amidas, como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona o la tetrametilurea, o también el sulfóxido de dimetilo y el sulfolano. Pero también resultan aptos disolventes no miscibles con el
5. agua, de preferencia hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos; por ejemplo, el cloruro de metileno, el cloroforno, el tetracloruro de carbono, el 1,1-dicloroetano, el 1,2-dicloroetano, el 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, el 1,1,2,2-tetracloroetano, el 1,2-dicloropropano, el 1,3-dicloropropano, el clorobenceno, el o-diclorobenceno, el 1,2,4-triclorobenceno o mezclas de ellos. En calidad de mezclas se prefieren las que se componen de un disolvente de punto de ebullición bajo, inferior a 90° C, y un disolvente de punto de ebullición alto,
10. superior a 130° C, como las mezclas de 1,1,1-tricloroetano y clorobenceno, o de 1,2-dicloroetano y o-diclorobenceno, o de cloroformo y 1,2,4-tricloroetano. Otros disolventes apropiados son los hidrocarburos líquidos a la temperatura del ambiente, como el benceno, el tolueno, el xileno, el ciclohexano, la tetralina y la decalina, así como las fracciones de aceite mineral.
15. 20. 25.

La cantidad del disolvente empleado se mide convenientemente de modo que se origine una mezcla reaccional bien mezclable. Cuando se emplean componentes de



copulación líquidos, estos últimos pueden servir al mismo tiempo de diluentes, por lo que sólo se necesitan escasas cantidades adicionales de disolvente orgánico.

5. El diluyente empleado ha de tener la capacidad de disolver cantidades suficientes tanto del componente diazoico y del de copulación como del catalizador, para que la formación del colorante azoico pueda progresar con rapidez razonable.

10. La reacción puede efectuarse a temperatura de 0 a 80° C, y preferentemente de 0 a 50° C.

15. A causa de la diazoación y copulación prácticamente simultáneas, aceleradas por la sal amónica, la reacción se desarrolla muy rápidamente. El colorante azoico, que aparece con buen rendimiento y pureza, puede aislarse por simple filtración y eventualmente lavado consecutivo del residuo del filtro con un disolvente orgánico.

20. Los colorantes azoicos obtenibles por este procedimiento pueden destinarse a los más diversos fines, de preferencia a la tinción de fibras textiles sintéticas hidrófobas a partir de dispersión acuosa; por ejemplo, a la tinción de diacetato hasta triacetato de celulosa, pero especialmente a la tinción de ésteres macromoleculares de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polifuncionales, como los tereftalatos de polialquilenglicol. Sin embargo, estos colorantes pueden emplearse también para teñir fibras de poliamida sintética.
- 25.

La tinción se realiza por los métodos usuales.

En lugar de aislar los colorantes, es factible



- efectuar a continuación en la mezcla reaccional reacciones secundarias con el colorante obtenido, como acilaciones, alquilaciones o aminaciones. Así, colorantes que contengan grupos amínicos terciarios pueden cuaternizarse, por ejemplo con un haluro de alquilo, un sulfato de dialquilo, óxido de alquileo o un éster de ácido bencensulfónico, o colorantes que contengan átomos de halógeno cambiables pueden hacerse reaccionar con aminas terciarias convirtiéndolos igualmente en sales amónicas cuaternarias.
5. De este modo se obtienen colorantes catiónicos que son aptos particularmente para la tinción de fibras de poli-acrilonitrilo.
- 10.

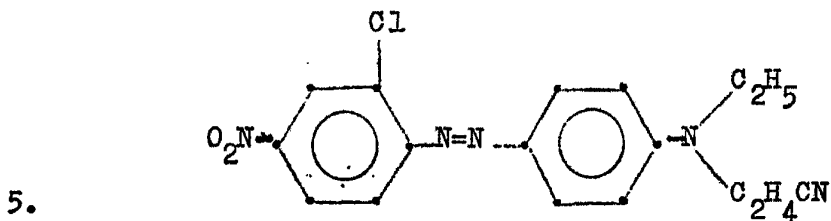
- En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 15.

Ejemplo 1

- Se prepara una mezcla de 17,26 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina, 21,22 partes de N-etil-N-cianoetil-anilina, 0,24 partes de tricloroacetato de piridina y 50 partes de mezcla de xilenos. A 20-25°, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 16,85 partes de nitrito de isopentilo. Después de 3 horas de agitación a 20-25°, se hierve a reflujo durante 1/2 horas todavía. Luego se enfría despacio la mezcla reaccional hasta 0°, se filtra el colorante precipitado, se le lava cuatro veces con 5 partes cada vez de una mezcla de ciclohexano y alcohol isoamílico 7:3 y se le seca en vacío a 60-70°. Se obtienen 27,6 partes (77,1 %) del colorante azoico rojo de
- 20.
- 25.



la fórmula



Ejemplo 2

10. Se procede como en el Ejemplo 1, pero empleando en lugar de las 0,24 partes de tricloroacetato de piridina 0,26 partes de tricloroacetato de trietilemina. El rendimiento en colorante azoico es de 27,3 partes (76,3 %).

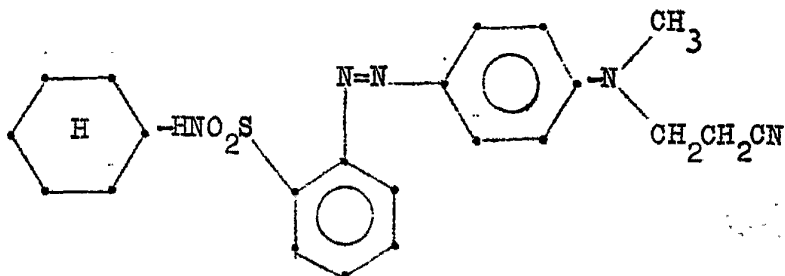
Ejemplo 3

15. Se procede como en el Ejemplo 1, pero en lugar de 0,24 partes de tricloroacetato de piridina se emplean 0,39 partes de tricloroacetato de 1,8-bis-(dimetilamino)-naftalina. El rendimiento en colorante azoico es de 25,9 partes (72,4 %).

Ejemplo 4

20. Se disuelven 28 partes de 1-amino-2-ciclohexil-sulfamoil-benceno, 16 partes de N-metil-N-(2'-cianoetil)-anilina y 1,6 partes de ácido tricloroacético en 40 partes de diclorometano y se introducen a 0-102 en la solución 8,3 partes de nitrito de etilo en forma de gas. Se deja reaccionar durante 3 horas y a continuación se reemplaza el diclorometano por 40 partes de una mezcla de alcohol y agua. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava y se le seca. Se obtienen 38 partes del colorante de la fórmula

25.

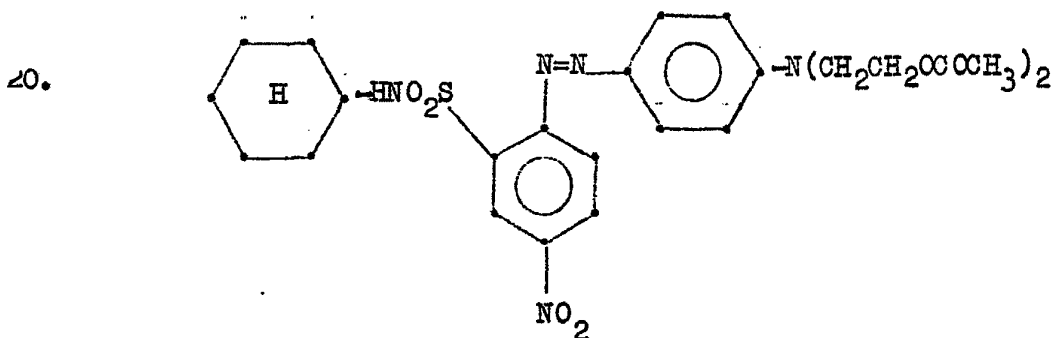


5.

el cual tinte las fibras de acetato de celulosa en tonos amarillos rojizos.

Ejemplo 5

10. Se suspenden en 100 partes de diclorometano 32,9 partes de 1-amino-4-nitro-6-ciclohexilsulfamoyl-benceno, 26,5 partes de N-bis-(2'-acetoxietil)-anilina y 3,3 partes de ácido tricloroacético y a 0-10° se introducen 8,3 partes de nitrito de etilo en forma de gas. Se deja reaccionar por 12 horas y se reemplaza el diclorometano por 100 partes de una mezcla de alcohol y agua.
15. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava y se le seca. Se obtienen 50 partes del colorante de la fórmula



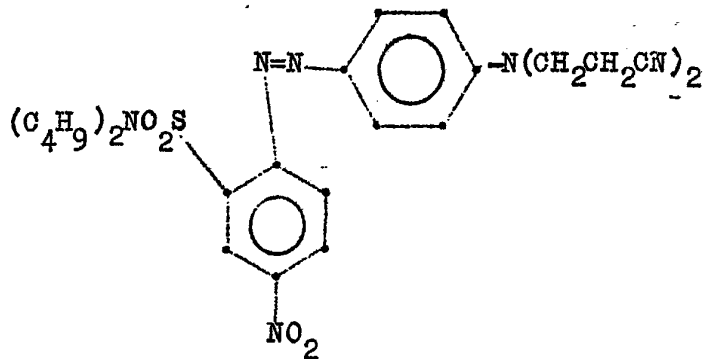
25. el cual tinte las fibras de seda de acetato en tonos rojos azulados.



Ejemplo 6

5. Se suspenden en 100 partes de diclorometano 36,2 partes de 1-amino-4-nitro-6-N,N-dibutilsulfamoil-benceno, 19,9 partes de N-bis-(beta-cianoetil)-anilina y 3,3 partes de ácido tricloroacético y a 0-10° se introducen 8,3 partes de nitrito de etilo en forma de gas. Se deja proseguir la reacción por 12 horas y se reemplaza el diclorometano por 100 partes de una mezcla de alcohol y agua. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava y se le seca. Se obtienen 48 partes del colorante de la fórmula
- 10.

15.



el cual tinte las fibras de seda de acetato en tonos anaranjados.

20.

Ejemplo 7

- Se depositan 8,4 g de 3-amino-1,2,4-triazol, 14,9 g de N,N-dietilanilina, 50 mg de ácido tricloroacético y 3 cc de isopropanol y se agita bien. A continuación se enfría hasta 0° y a temperatura de 0 a 10° se instilan 12 g de nitrito de isopropilo. Se agita durante la noche a temperatura de 0 a 10° y luego se separa por filtración el 3-(4'-N,N-dietilaminofenilazo)-1,2,4-tria-
- 25.



zol originado y se le seca en vacío a 60°. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos anaranjados.

Ejemplo 8

5. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de tricloroacetato de trietilamina, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 9

10. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de tricloroacetato de piridina, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 10

15. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de clorhidrato de piridina, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 11

20. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de tricloroacetato de dietilanilina y se emplean en lugar de 14,9 g 14,75 g de N,N-dietilanilina, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 12

25. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de tricloroacetato de 3-amino-1,2,4-triazol y los 8,4 g de 3-amino-1,2,4-triazol por 8,32 g de 3-amino-1,2,4-triazol, se obtiene el mismo producto.



Ejemplo 13

5. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de ácido dicloroacético, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 14

10. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de ácido cloroacético, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 15

15. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/100 moles de ácido acético glacial, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 16

20. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 1/1000 moles de ácido sulfúrico, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 17

25. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por 50 mg de cloruro de zinc, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 18

- Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 3 cc de isopropanol por 3 cc de metil-etilcetona, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 19



Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 3 cc de isopropanol por 3 cc de metanol, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 20

5. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 3 cc de isopropanol por 3 cc de alcohol amílico, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 21

10. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 12 g de nitrito de isopropilo por 0,14 moles de nitrito de metilo, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 22

15. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 12 g de nitrito de isopropilo por 15,5 g de nitrito de amilo, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 23

20. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 3 cc de isopropanol por 3 cc de etanol y los 12 g de nitrito de isopropilo por 10 g de nitrito de etilo, se obtiene el mismo producto.

Ejemplo 24

25. Si se procede como en el Ejemplo 7, pero se reemplazan los 50 mg de ácido tricloroacético por la cantidad correspondiente de un cambiador de iones ácido, se obtiene el mismo producto.

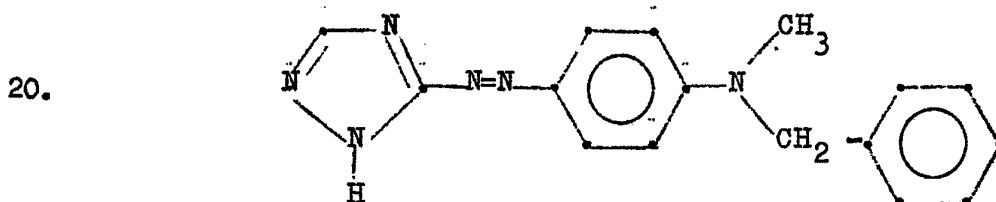
Para comprobar la acidez de la mezcla reaccional, se mezclan intensamente durante 10 minutos 8,4



- g de 3-amino-1,2,4-triazol, 14,9 g de N,N-dietilanilina, 0,5 g de ácido tricloroacético y 3 cc de isopropanol, se añaden 6,5 g de agua (lo que corresponde al 25 % del volumen de la mezcla reaccional) y se vuelve a agitar intensamente durante 10 minutos más. Después de separar las fases, se mide el pH de la fase acuosa y el de la fase orgánica saturada con agua. En ambos casos se halla pH 5,9.

Ejemplo 25

10. A una mezcla de 19,7 g de N-metil-N-bencilanilina, 8,7 g de 3-aminotriazol-1,2,4 y 10 cc de metanol se añaden como catalizador 0,26 g de tricloroacetato de trietilamina y se instilan 13,4 g de nitrito de isopropilo. Se agita a la temperatura del ambiente hasta el final de la reacción y se filtra. Después de lavar con etanol y secar en vacío, se obtienen cristales de un colorante amarillo que corresponde a la constitución siguiente



Del filtrado y las lavazas pueden aislarse todavía otras porciones del colorante.

25.

Ejemplo 26

Se obtiene un colorante de la misma constitución si se reemplaza el catalizador del Ejemplo 25 por 0,24 g de tricloroacetato de piridina.



Ejemplo 27

Se obtiene el mismo colorante si en lugar del catalizador del Ejemplo 25 se emplean 0,12 g de clorhidrato de piridina como catalizador.

5.

Ejemplo 28

Si se reemplaza el catalizador del Ejemplo 25 por 0,17 g de ácido tricloroacético, se obtienen igualmente el mismo colorante.

Ejemplo 29

10.

Si se introduce en la mezcla reaccional del Ejemplo 25, sin que contenga ningún catalizador, gas clorhídrico, se obtiene otra vez al final de la reacción el mismo colorante.

Ejemplo 30

15.

Si se reemplaza en el Ejemplo 29 el gas clorhídrico por ácido clorhídrico acuoso concentrado, la reacción conduce igualmente al colorante con la constitución indicada en el Ejemplo 25.

Ejemplo 31

20.

Se depositan 18 g de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol, 16,5 g de N-etil-N-beta-hidroxietil-anilina, 500 mg de ácido tricloroacético y 30 cc de etanol y se agita bien. A la temperatura del ambiente, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el

25.

2-[4'-(N-etil-N-beta-hidroxietilamino)(fenilazo)]-6-metoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60^o C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojoazulados.



Ejemplo 32

- Se depositan 18 g de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 3 g de ácido tricloroacético y 30 cc de butanol y se agita bien. A temperatura de 0-5° se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N,N-dimetilamino)-fenilazo]-6-metoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojoazulados.
- 5.
- 10.

Ejemplo 33

- Se depositan 15 g de 3-amino-benzoisotiazol, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 3 g de ácido tricloroacético y 50 cc de etanol y se agita bien. A temperatura de 0 a 5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante una noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-dimetilamino)-fenilazo]-benzoesotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos violados.
- 15.
- 20.

Ejemplo 34

- Se depositan 15 g de 3-amino-benzoesotiazol, 26,5 g de N,N-bis-beta-acetoxietil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 30 cc de etanol y se agita bien. A temperatura de 0 a 5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-acetoxietilamino)-fenilazo]-benzoesotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tiñe las
- 25.



fibras de poliéster en tonos violados.

Ejemplo 35

- Se depositan 15 g de 3-amino-benzoisotiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-3-metil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 50 cc de etanol y se agita bien. A 0-5^o C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-3'-metil-fenilazo]-benzoesotiazol originado y se le seca en vacío a 60^o C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojiazules.

Ejemplo 36

- Se depositan 15 g de 3-amino-benzoesotiazol, 39,8 g de etil-tosilato de N-etil-N-beta-piridinio, 3 g de ácido tricloroacético y 25 cc de etanol y se agita bien. A 0-5^o C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el tosilato de 3-[4'-(N-etil-N-beta-piridinioetilamino)-fenilazo]-benzoesotiazol originado y se le seca en vacío a 60^o C. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilo en tonos rojiazules.

Ejemplo 37

- Se depositan 19,5 g de 3-amino-5-nitro-benzoesotiazol, 26,5 g de N,N-bis-beta-acetoxietil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 30 cc de etanol y se agita bien. A 0-5^o C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-acetoxietilamino)-fenilazo]-5-nitro-benzoesotiazol originado



y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos azules rojizos.

Ejemplo 38

5. Se depositan 19,5 g de 3-amino-5-nitro-benzotiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-3-metil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 80 cc de etanol y se agita bien. A 0-5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-3'-metil-fenilazo]-5-nitro-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos violados.
- 10.

Ejemplo 39

15. Se depositan 17,7 g de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-3-metil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 50 cc de etanol y se agita bien. A 0-5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante una noche. A continuación se separa por filtración el 5-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-3'-metil-fenilazo]-3-fenil-1,2,4-tiadiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos rojos amarillentos.
- 20.

Ejemplo 40

25. Se depositan 19,4 g de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol, 19 g de N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxietil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 30 cc de etanol y se agita bien. A 0-5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N-beta-cianoetil-N-beta-



-hidroxietil-amino)-fenilazo]-6-etoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojos.

Ejemplo 41

5. Se depositan 19,4 g de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetilnilina, 3 g de ácido tricloroacético y 80 cc de etanol y se agita bien. A 0-5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-fenilazo]-6-etoxi-benzotiazol originado y se le seca a 60° C en vacío. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojos amarillentos.

Ejemplo 42

15. Se depositan 13,3 g de 2-amino-4,5-dicianimidazol, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 3 g de ácido tricloroacético y 40 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N,N-dimetilamino)-fenilazo]-4,5-dicianimidazol originado y se le seca en vacío a 60°C. Este colorante tiñe el poliéster en tonos amarillos rojizos.

Ejemplo 43

25. Se depositan 18 g de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol, 16,5 g de N-etil-N-beta-hidroxietil-anilina, 500 mg de ácido tricloroacético y 25 cc de isopropanol y se agita bien. A la temperatura del ambiente, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla



5. durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N-etil-N-beta-hidroxi-etilamino)-(fenilazo)]-6-metoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos rojos azulados.

Ejemplo 44

10. Se depositan 18 g de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 3 g de ácido tricloroacético y 15 cc de isopropanol y se agita bien. A temperatura de 0 a 5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N,N-dimetilamino)-fenilazo]-6-metoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos rojos azulados.

Ejemplo 45

20. Se depositan 15 g de 3-amino-benzoisotiazol, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 3 g de ácido tricloroacético y 45 cc de isopropanol y se agita bien. A temperatura de 0 a 5° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-dimetilamino)-fenilazo]-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 60° C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos violados.

Ejemplo 46

25. Se depositan 15 g de 3-amino-benzoisotiazol, 26,5 g de N,N-bis-beta-acetoxietil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 20 cc de isopropanol y se agita bien.



- A temperatura de 0 a 52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-acetozietilamino)-fenilazo]-benzoesotiazol originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tñe las fibras de poliéster en tonos violados.
- 5.

Ejemplo 47

- Se depositan 15 g de 3-amino-benzoesotiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-3-metil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 40 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-3'-metil-fenilazo]-benzoesotiazol originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tñe las fibras de poliéster en tonos rojiazules.
- 10.
- 15.

Ejemplo 48

- Se depositan 15 g de 3-amino-benzoesotiazol, 39,8 g de tosilato de N-etil-N-beta-piridinioetil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 20 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el tosilato de 3-[4'-(N-etil-N-beta-piridinioetilamino)-fenilazo]-benzoesotiazol y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tñe las fibras de poliacrilo en tonos rojiazules.
- 20.
- 25.

Ejemplo 49

Se depositan 19,5 g de 3-amino-5-nitrobenzoesotiazol, 26,5 g de N,N-bis-beta-acetozietil-anilina,



- 3 g de ácido tricloroacético y 20 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-acetoxietilamino)-fenilazo]-5-nitro-benzoisotiazol
5. originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos azules rojizos.

Ejemplo 50

- Se depositan 19,5 g de 3-amino-5-nitro-benzoisotiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-3-metil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 60 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 3-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-3'-metil-fenilazo]-5-nitro-benzoisotiazol originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos violados.
- 10.
- 15.

Ejemplo 51

- Se depositan 17,7 g de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-3-metil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 40 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 5-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetilamino)-3'-metil-fenilazo]-3-fenil-1,2,4-tiadiazol originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos rojos amarillentos.
- 20.
- 25.

Ejemplo 52



5. Se depositan 19,4 g de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol, 19 g de N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxi-etil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 20 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxi-etil-amino)-fenilazo]-6-etoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojos.

Ejemplo 53

15. Se depositan 19,4 g de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol, 21,3 g de N,N-bis-beta-cianoetil-anilina, 3 g de ácido tricloroacético y 60 cc de isopropanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N,N-bis-beta-cianoetil-amino)-fenilazo]-6-etoxi-benzotiazol originado y se le seca en vacío a 602 C. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos rojos amarillentos.

Ejemplo 54

25. Se depositan 13,3 g de 2-amino-4,5-dicianimidazol, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 3 g de ácido tricloroacético y 50 cc de etanol y se agita bien. A 0-52 C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se separa por filtración el 2-[4'-(N,N-dimetilamino)-fenilazo]-4,5-dicianimidazol y se lo seca en vacío a 602 C. Este colorante tiñe el poliéster en tonos amarillos rojizos.



Ejemplo 55

Si en lugar de 15 cc de isopropanol se usan en el Ejemplo 44 20 cc de etanol, se obtiene el mismo colorante.

5.

Ejemplo 56

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de metanol, se obtiene el mismo colorante.

10.

Ejemplo 57

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de alcohol amílico, se obtiene el mismo colorante.

15.

Ejemplo 58

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de éter de petróleo, se obtiene el mismo colorante.

20.

Ejemplo 59

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de éter dietílico, se obtiene el mismo colorante.

25.

Ejemplo 60

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de tetrahidrofurano, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 61

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de benceno, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 62



Si en lugar de 15 cc de isopropanol se usan en el Ejemplo 44 20 cc de xileno, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 63

5. Si en lugar de 15 cc de de isopropanol se usan en el Ejemplo 44 20 cc de tolueno, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 64

10. Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de cloroformo, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 65

15. Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de cloruro de metileno, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 66

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de clorobenceno, se obtiene el mismo colorante.

20.

Ejemplo 67

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 30 cc de sulfolano, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 68

25.

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 30 cc de hexametilfosfotriamida, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 69

Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc



de isopropanol 30 cc de nitrometano, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 70

5. Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de dimetilformamida, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 71

10. Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 30 cc de nitrobenzono, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 72

15. Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de n-hexano, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 73

15. Si en el Ejemplo 44 se usan en lugar de 15 cc de isopropanol 20 cc de tetrametilurea, se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 74

20. Se depositan 9,4 g de 3-amino-piridina, 12,1 g de N,N-dimetilanilina, 1 g de ácido tricloroacético y 20 cc de benceno y se agita bien. A temperatura de 20 a 25° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se aísla la la 3-[4'-(N,N-dimetilamino)-fonilazo]-piridina originada. Este colorante tinte las fibras de poliéster en tonos amarillos rojizos.

Ejemplo 75

Se depositan 15,9 g de 2-fenil-3-amino-pira-



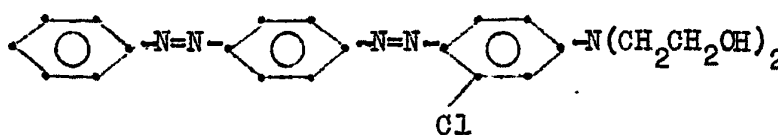
zol, 1,5 g de ácido tricloroacético y 20 cc de benceno y se agita bien. A temperatura de 20 a 25° C, se instilan 6 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se aísla el 3'-amino-2,2'-difenil-3,4'-azo-pirazol originado. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos amarillos.

Ejemplo 76

Se depositan 15,9 g de 2-fenil-3-amino-pirazol, 1,5 g de ácido tricloroacético, 12,1 g de N,N-dimetilani-
lina y 20 cc de benceno y se agita bien. A temperatura
de 20 a 25° C, se instilan 12 g de nitrito de isopropilo y se agita la mezcla durante la noche. A continuación se aísla el 2-fenil-3-(p-N,N-dimetilaminofenilazo)-pirazol originado y se le purifica. Este colorante tiñe las fibras de poliéster en tonos amarillos rojizos.

Ejemplo 77

Se prepara una mezcla de 39,6 partes de 4-amino-azobenceno, 43,1 partes de N-bis-oxietil-3-cloro-anilina, 0,5 partes de ácido tricloroacético y 500 partes de mezcla de xilenos. A 0-10° C, se introducen 17 partes de nitrito de metilo y se agita la mezcla a 10-20° C durante varias horas. Luego se elimina el xileno por destilación con vapor de agua y se trata el residuo con 100 partes de metanol. Del metanol cristalizan 70 partes del colorante azoico amarillo de la fórmula





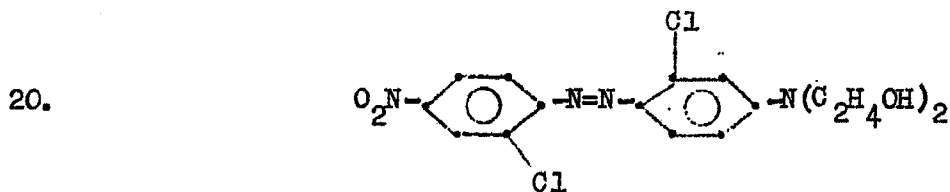
Ejemplo 78

5. Se prepara una mezcla de 39,5 partes de 4-amino-azobenceno, 39,85 partes de N-bis-cianoetil-anilina, 0,33 partes de ácido tricloroacético y 80 partes de o-xileno. A 20-25° C, se le instilan 24 partes de nitrito de isopropilo. Se agita la mezcla a 20-25° C durante 18 horas y luego se la calienta brevemente a 60° C. Con el enfriamiento cristalizan 41,3 partes del colorante azoico



Ejemplo 79

15. Se prepara una mezcla de 17,3 partes de 2-cloro-4-nitroanilina, y 21,6 partes de N-bis-oxietil-3-cloro-anilina 0,5 partes de ácido tricloroacético y 250 partes de o-xileno. A 5-10° C, se le introducen 6,5 partes de nitrito de metilo y se agita la mezcla durante 5 horas. Luego se excluye el xileno por destilación con vapor de agua, de lo que quedan 37 partes del colorante azoico



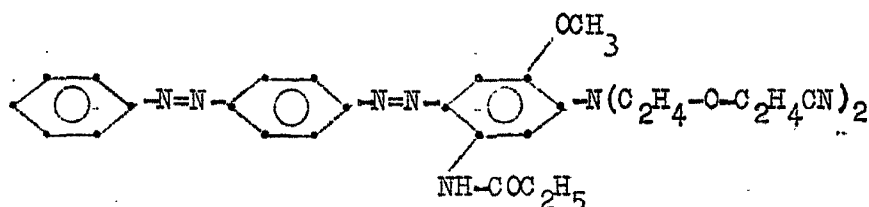
Ejemplo 80

25. Se prepara una mezcla de 19,8 partes de 4-aminoazobenceno, 38,9 partes de 2-(bis-cianoetoxietil)-amino-4-propionilamino-anisol, 5 partes de ácido cloroacético y 300 partes de xileno. A 5-10° C, se introducen en ella 9 partes de nitrito de metilo y se continúa agitando



la mezcla durante 22 horas. Después de excluir el xileno por destilación con vapor de agua, quedan 44,5 partes del colorante azoico

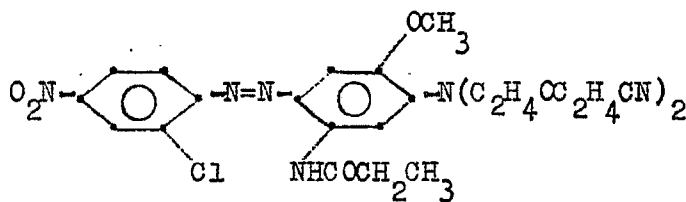
5.



Ejemplo 81

10. Se prepara una mezcla de 17,3 partes de 2-cloro-4-nitroanilina, 38,9 partes de 2-(bis-cianoetoxietil)-amino-4-propionilamino-anisol, 0,5 partes de ácido tricloroacético y 300 partes de xileno. A 5-10° C, se introducen en ella 9 partes de nitrito de metilo y se continúa agitando la mezcla durante 22 horas. Después de excluir el xileno por destilación con vapor de agua, quedan 50 partes del colorante azoico

15.



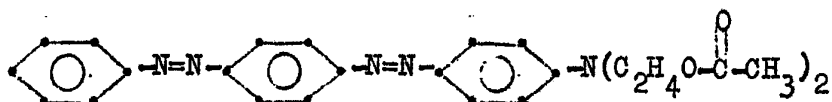
20.

Ejemplo 82

25. Se prepara una mezcla de 19,8 partes de 4-aminoazobenceno, 42,8 partes de N-bis-acetoxietil-anilina, 10 partes de ácido tricloroacético y 300 partes de xileno. A 0-10° C, se introducen en ella 9 partes de nitrito de metilo y se agita a continuación la mezcla por 22 horas. Después de excluir el xileno por destilación con vapor de agua, se filtra el colorante, se le lava noutramente

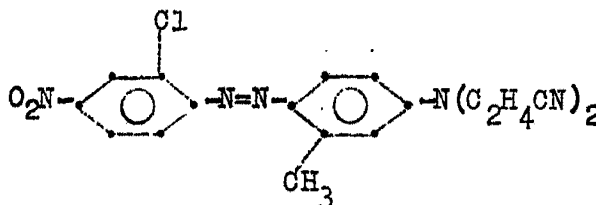


y se le seca. Rendimiento: 43 g de colorante de la fórmula



Ejemplo 83

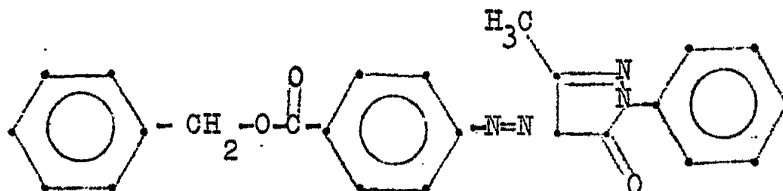
5. Se prepara una mezcla de 17,3 partes de 2-clo-ro-4-nitroanilina, 21,3 partes de N-bis-cianoetil-m-tolui-dina, 0,33 partes de ácido tricloroacético y 100 partes de xileno. A 20-25° C, se introducen en ella 9 partes de nitrito de metilo. Después de breve agitación, se separa el xileno por destilación, con lo que quedan 38,8 partes del colorante azoico



15.

Ejemplo 84

20. Se deposita una mezcla de 22,7 partes de éster bencílico de ácido 4-amino-benzoico, 17,55 partes de 3-me-til-1-fenil-5-pirazolona, 0,39 partes de tricloroacetato de éster bencílico de ácido 4-amino-benzoico y 50 partes de mezcla de xilenos. Agitando y a 25-30° C, se instilan en el curso de 1 1/4 horas 15,4 partes de nitrito de iso-pentilo. Después de unos 30 minutos de agitación, se agre-gan a la mezcla espesa otras 70 partes de xileno. Al cabo de 2 1/2 horas de agitación y 1/2 hora de ebullición en reflujo, se enfría hasta 0°, se filtra el colorante obte-nido, de la fórmula



5. se le lava por cuatro veces con 5 partes de xilenc cada vez y se le seca en vacío a 60-70º C.

Ejemplo 85

10. Se deposita una mezcla de 22,7 partes de éster bencílico de ácido 4-amino-benzoico, 17,55 partes de 3-metil-1-fenil-5-pirazolona, 0,39 partes de tricloroacetato de éster bencílico de ácido 4-amino-benzoico y 25 partes de metiletilcetona. Agitando y a 25-30º C, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 15,4 partes de nitrito de isopentilo. Al cabo de 1 hora aproximadamente de la instilación, la mezcla se vuelve esposa y deben añadirse
15. otras 20 partes de metiletilcetona. Al cabo de 2 1/2 horas de agitación, se hiervo por 1/2 hora en reflujo y a continuación se enfría hasta 0º, se separa por filtración el colorante obtenido, se le lava por 4 veces con 5 partes
20. cada vez de metiletilcetona y se le seca en vacío a 50-70º C.

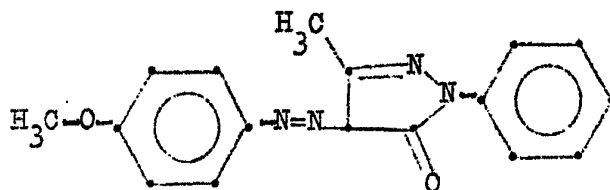
Ejemplo 86

25. Se deposita una mezcla de 12,3 partes de p-anisidina, 17,55 partes de 3-metil-1-fenil-5-pirazolona, 0,21 partes de cianoacetato de p-anisidina y 25 partes de alcohol isopentílico. Agitando y a 25-30º, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 15,4 partes de nitrito de isopentilo. Terminada la instilación, la mezcla se vuelve



espesa y se le añaden otras 10 partes de alcohol isopentí-
tilico. Después de 2 1/2 horas de agitación y 1/2 hora
de ebullición en reflujo, se enfría hasta 0°, se separa
por filtración el colorante obtenido, de la fórmula

5.



se le lava por 4 veces con 5 partes de alcohol isopentí-
lico cada vez y se le seca en vacío a 60-70°.

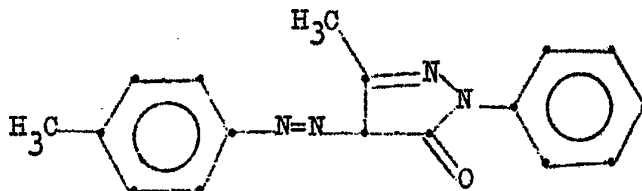
10.

Ejemplo 87

Se deposita una mezcla de 10,7 partes de p-tolui-
dina, 17,55 partes de 3-metil-1-fenil-5-pirazolona, 0,14
partes de clorhidrato de p-toluidina y 25 partes de al-
cohol isopentílico. Agitando y a 25-30°, se instilan en
el curso de 1 1/2 horas 15,4 partes de nitrito de iso-
pentilo. Al cabo de 2 1/2 horas de agitación y 1/2 hora
de ebullición en reflujo, se enfría hasta 0°, se separa
por filtración el colorante obtenido, de la fórmula

15.

20.



se le lava por 4 veces con 5 partes de alcohol isopentí-
tilico cada vez y se le seca en vacío a 60-70°.

25.

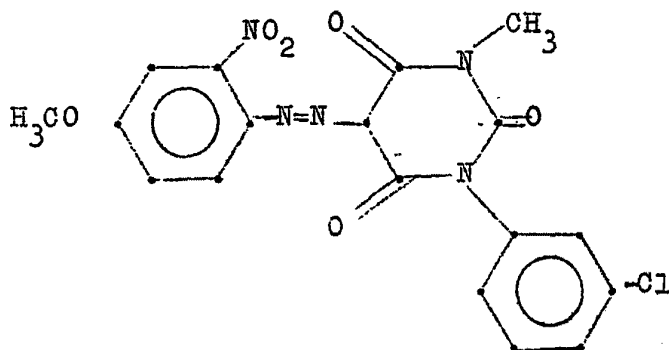
Ejemplo 88

Se deposita una mezcla de 16,8 partes de 2-ni-



5. tro-4-metoxi-anilina, 28,0 partes de ácido N-(m-clorofenil)-N'-metil-barbitúrico, 0,33 partes de ácido tricloroacético y 20 partes de metiletilcetona. Con agitación y a 20-25°, se instilan en el curso de 1 hora 17,0 partes de nitrito de isopentilo. Al cabo de unos 10 minutos la mezcla se vuelve espesa, por lo que se le agregan 60 partes de ciclohexano. Después de 3 horas de agitación, se enfría hasta 0°, se separa por filtración el colorante obtenido, de la fórmula

10.



15.

se le lava con 15 partes de ciclohexano y se le seca en vacío a 60-70°.

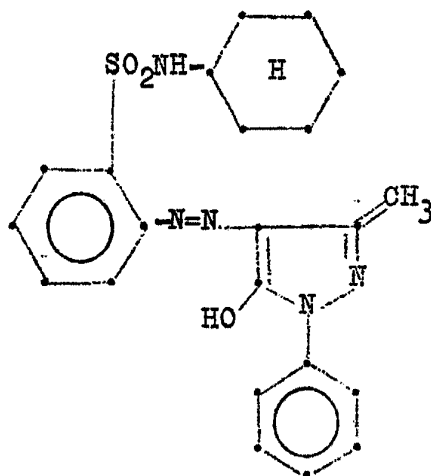
Ejemplo 89

20. Se disuelven en 100 partes de diclorometano 26 partes de 2-aminobencen-1-ciclohexilsulfemida, 17,4 partes de 1-fenil-3-metilpirazolona-(5) y 1,6 partes de ácido tricloroacético y en el curso de unos 20 minutos se introducen a 0-10° 9,1 partes de nitrito de etilo en forma de gas. Se deja reaccionar por tres horas y a continuación
25. se reemplaza el diclorometano por 100 partes de mezcla de alcohol y agua. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava y se le seca. Se obtienen 44 par-



tes del colorante de la fórmula

5.



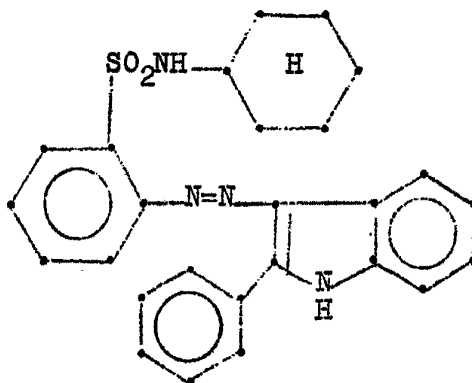
10.

Ejemplo 90

Se suspenden en 250 partes de diclorometano 26 partes de 2-aminobencen-1-ciclohexilsulfamida, 19,5 partes de 2-fenilindol y 1,6 partes de ácido tricloroacético y en unos 20 minutos y a 0-10° se introducen 9,1 partes de nitrato de etilo. Se agita por 3 horas a 10-20°, se excluye por destilación el diclorometano y se agita con 200 partes de mezcla de etanol y agua. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava y se le seca. Se obtienen 49 partes de un colorante pardo de la fórmula

15.

20.



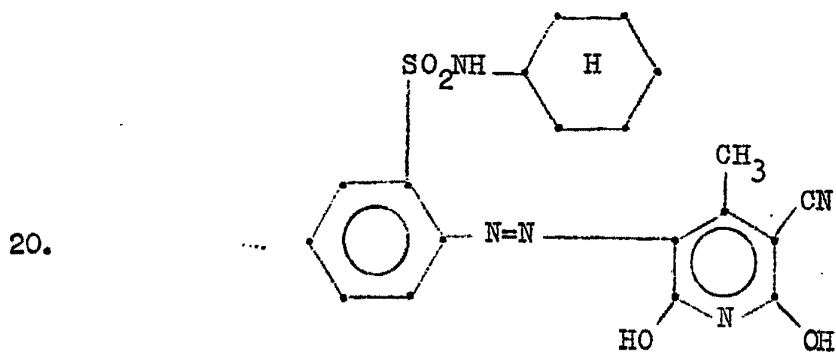
25.



que se disuelve en cloruro de metileno dando coloración rojoescarlata.

Ejemplo 91

5. Se suspenden en 200 partes de diclorometano 26 partes de 2-aminobencen-1-ciclohexilsulfamida, 15 partes de 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2) y 2,4 partes de tricloroacetato de piridinio y a 0-10² y en el curso de 1 hora se introducen 9,1 partes de nitrito de etilo en forma de gas. La suspensión, al principio verdiamarilla, se vuelve verde oscura al cabo de 12 horas de agitación. Se excluye por destilación el diclorometano y se le reemplaza por 100 partes de mezcla de etanol y agua. Se separa por filtración el colorante, se le lava y se le seca. Se obtienen 32 partes de un colorante verde claro, de la fórmula
- 10.
- 15.



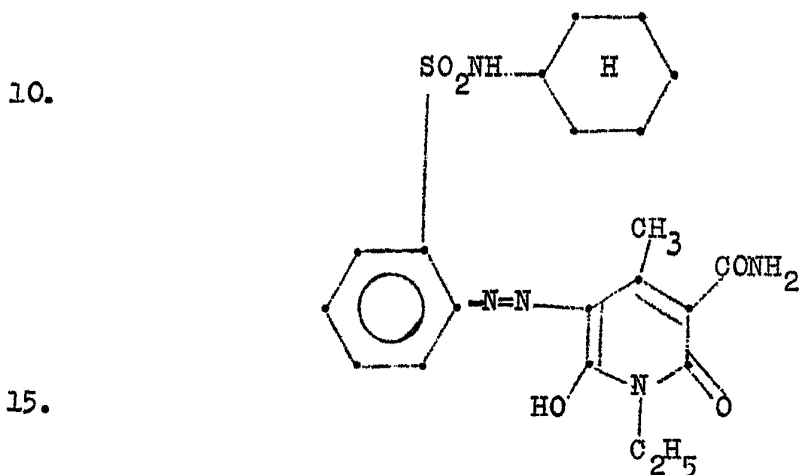
el cual se disuelve en diclorometano dando coloración verdiamarilla.

Ejemplo 92

25. Se suspenden en 200 partes de diclorometano 26 partes de 2-aminobencen-1-ciclohexilsulfamida, 19,5 partes de 1-etil-4-metil-3-carboxamido-6-hidroxi-pirido-



- na-(2) y 1 parte de ácido cianoacético y a 0-10^o y en una hora aproximadamente se introducen 9,1 partes de nitrito de etilo en forma de gas. Se agita a 10-15^o por 3 horas, se excluye por destilación el diclorometano y se agita con 100 partes de mezcla de etanol y agua. Se separa por filtración el colorante, se le lava y se le seca. Se obtienen 25 partes del colorante de la fórmula



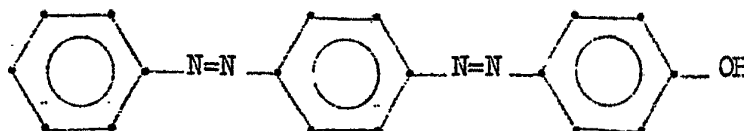
el cual se disuelve en acetato de etilo dando coloración amarilla.

Ejemplo 93

20. Se prepara una mezcla de 29,88 partes de p-aminoazobenceno 15,53 partes de fenol, 0,54 partes de tricloroacetato de p-aminoazobenceno y 50 partes de mezcla de xilenos. A 50-55^o y en el curso de 1 1/2 horas se instalan 25,3 partes de nitrito de isopentilo. Después de agitar por una noche a 50-55^o, se hierve durante 1/2 hora en reflujo, se enfría despacio la mezcla reaccional hasta 0^o, se la filtra, se lava el colorante cuatro veces con 5 partes cada vez de ciclohexano/alcohol isoamílico 7:3
- 25.



y se seca en vacío a 60-70°. Resultan 36,2 partes del colorante de la fórmula



lo que corresponde a un rendimiento del 79,1 % del teórico.

Ejemplo 94

10. Se procede como en el Ejemplo 93, pero empleando en lugar de 0,54 partes de tricloroacetato de p-aminoazobenceno 0,36 partes de tricloroacetato de piridina. Rendimiento: 33,9 partes de colorante, lo que corresponde al 74,1 % de la teoría.

Ejemplo 95

15. Se procede como en el Ejemplo 93, pero empleando en lugar de 0,54 partes de tricloroacetato de p-aminoazobenceno 0,40 partes de tricloroacetato de trietilamina. Rendimiento: 37,7 partes de colorante, lo que corresponde al 82,3 % de la teoría.

Ejemplo 96

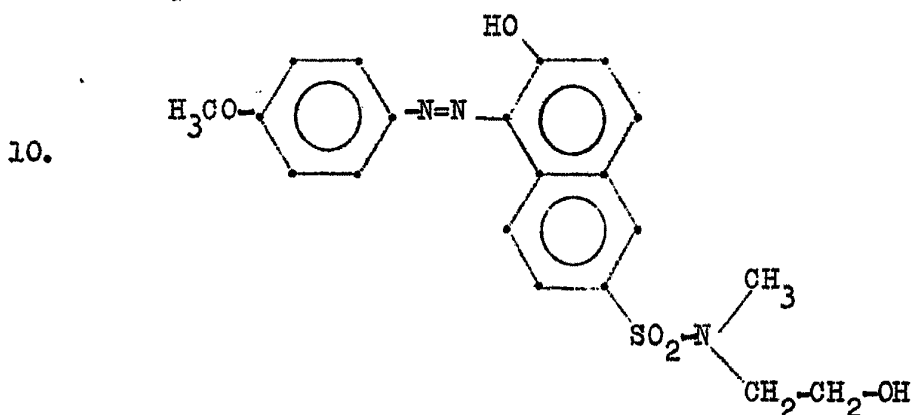
20. Se procede como en el Ejemplo 93, pero empleando en lugar de 0,54 partes de tricloroacetato de p-aminoazobenceno 0,58 partes de tricloroacetato de 1,8-bis-(dimetilamino)-naftalina. Rendimiento: 37,1 partes de colorante, lo que corresponde al 81,0 % de la teoría.

Ejemplo 97

25. Se deposita una mezcla de 24,7 partes de p-anisidina, 61,8 partes de (N-metil-N-beta-hidroxietil)-amida



- de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico, 0,17 partes de ácido cianoacético y 120 partes de ligroína. Agitando y a 25-30°, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 20,7 partes de nitrito de isopropilo disueltas en 30 partes de ligroína. Al cabo de 16 horas de agitación a la temperatura del ambiente, se enfría hasta 0-5°, se separa por filtración el colorante de la fórmula
- 5.



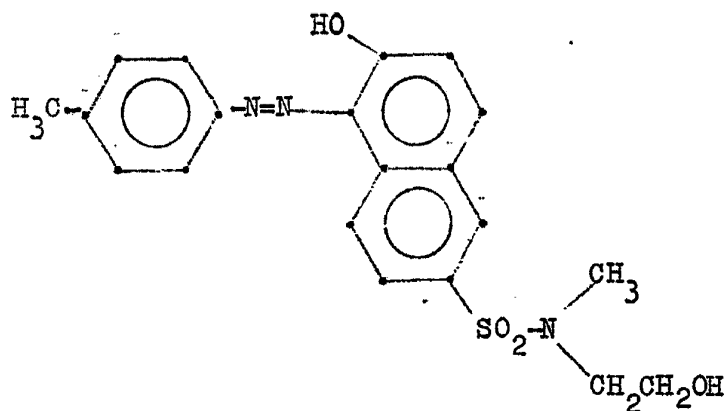
15. se le lava con una mezcla de 5 partes de isopropanol y 20 partes de ligroína y se le seca en vacío a 60°.

Ejemplo 98

- Se deposita una mezcla de 10,7 partes de p-toluidina, 28,1 partes de (N-metil-N-beta-hidroxietil)-amida de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico, 0,085 partes de ácido cianoacético y 25 partes de dioxano. Con agitación y a 25-30°, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 15,4 partes de nitrito de isopentilo. Después de 20 horas de agitación a la temperatura del ambiente, se hierve 1/2 hora en reflujo y a continuación se enfría hasta 0°. Se separa por filtración el colorante de la fórmula
- 20.
- 25.



5.



10.

se lo lava por 3 veces con 10 partes de dioxano cada vez y se lo seca en vacío a 60-70° C.

Ejemplo 99

Si en el Ejemplo 98 se reemplazan las 0,085 partes de ácido cianoacético por 0,19 partes de cianoacetato de p-toluidina, se obtiene el mismo colorante.

15.

Ejemplo 100

Se obtiene el mismo colorante si en el Ejemplo 98 se reemplazan las 0,085 partes de ácido cianoacético por 0,12 partes de clorhidrato de piridina.

Ejemplo 101

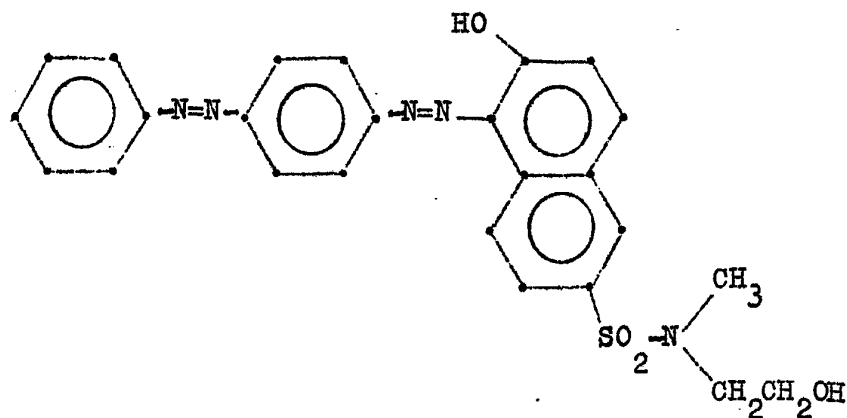
20.

Se deposita una mezcla de 2,0 partes de p-amino-azobenceno, 2,8 partes de (N-metil-N-beta-hidroxietil)-amida de ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico, 0,1 parte de ácido tricloroacético y 16 partes de alcohol isopentílico. Agitando y a 55-60°, se instilan en el curso de 20 minutos 5 partes de nitrito de isopentilo. Después de 2 1/2 horas de agitación a 55-60°, se enfría hasta la temperatura del ambiente, se separa por filtración el colorante de la fórmula

25.



5.



se le lava con 20 partes de alcohol isoamílico y se le seca en vacío a 70-80°.

10.

Ejemplo 102

15.

A 80° C, se disuelven en 200 cc de dicloroetano 8,9 g de anilina y 11,0 g de resorcina. Después del enfriamiento hasta 30° C, se añaden 1,26 g de trichloroacetato de anilinio y en el curso de 20 minutos se introducen alrededor de 6,1 g de nitrito de metilo que se libera con ácido clorhídrico de una mezcla de metanol, nitrito sódico y agua. Se mantiene la temperatura entre 30 y 35° C y luego se deja reaccionar durante 1 hora a 30° C y se concentra la solución reaccional en el Rotavan.

20.

A continuación se recoge el residuo resultante en una solución de 16,1 g de lejía de sosa cáustica al 30 % y 70 cc de agua, se disuelve la mezcla a unos 50° C y para la precipitación se la deja afluir despacio a una mezcla helada de 24,5 g de ácido clorhídrico al 30 % y 300 cc de agua con hielo. Se filtra inmediatamente el precipitado de color pardo anaranjado y se le lava con unos 300 cc de agua helada. Después de secar en vacío a 70-80° C, se obtienen 19,7 g de colorante, lo que corresponde a un ren-

25.



dimiento teórico de 96 %.

Ejemplo 103

Se depositan en 200 cc de ciclohexano 14,4 g de 1-nafteno y 8,9 g de anilina. Después de breve calentamiento a unos 70° C, con lo que se obtiene una solución, se vuelve a enfriar la mezcla hasta 30° C, se añaden 0,55 g de cloroacetato de anilinio y se introducen en el curso de 15 minutos y con agitación enérgica alrededor de 6,1 g de nitrito de metilo. El colorante que se forma se va precipitando continuamente y la temperatura sube hasta unos 40° C. Se enfría luego la suspensión hasta 30° C, se la agita brevemente a la temperatura del ambiente, se la filtra y se la lava cuidadosamente con unos 20 cc de ciclohexano frío. El colorante seco importa 18,4 g, o sea alrededor del 78 % de la teoría; de las aguas madres pueden obtenerse todavía 1,5 g a lo menos de colorante, lo cual corresponde a un rendimiento total que es el 84 % del teórico.

Ejemplo 104

Se depositan en 100 cc de benceno 8,0 g de 1,3-dihidroxinaftalina y 6,9 g de m-nitroanilina, se hierve la suspensión brevemente en reflujo y luego se la vuelve a enfriar hasta 20° C. Después de añadir 436 mg de tricloroacetato de piridinio, se introducen en cosa de 1 hora alrededor de 6,1 g de nitrito de metilo que se libera de una mezcla de metanol, nitrito sódico y agua con ácido clorhídrico. Se agita durante una hora a la temperatura del ambiente la suspensión parda, se la enfría hasta 0° y se la mantiene a esta temperatura du-



- rante cosa de una hora todavía. A continuación se filtra la suspensión, se lava la torta del filtro, primeramente con 20 cc de benceno y después con 70 cc de ciclohexano, y se seca en la estufa de vacío, a 70° C, el colorante resultante. Se obtienen 12,3 g de colorante homogéneo, o sea un rendimiento del 80 % respecto al componente diazocico incluido.
- 5.
- Ejemplo 105
- Se hierven en reflujo durante 10 minutos 16,0 g de 1,5-dihidroxinaftalina en 200 cc de 1,1,2-tricloroetano. Luego se enfría la suspensión hasta 60° C y se le añaden todavía 487 mg de tricloroacetato de piracinio. Con una temperatura de reacción de 10° C y agitando onórgicamente se introducen en unos 110 minutos alrededor de 6,1 g de nitrito de metilo recién hecho. Luego se deja calentarse la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente, se la diluye con 50 cc de tricloroetano, se la enfría hasta 0° C y se mantiene esta temperatura durante 30 minutos por lo menos. Se separa por filtración el producto, se le lava con 20 cc de tricloroetano y luego todavía con 80 cc de éter de petróleo y se le seca en la estufa de vacío. Resultan alrededor de 22,8 g de colorante, que se aísla por filtración. En las aguas madres tricloroetánicas se halla todavía una cantidad adicional. El rendimiento asciende al 71 % de la teoría.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

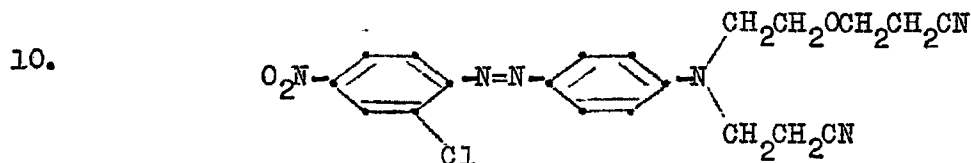
Ejemplo 106

A una mezcla de 127,7 partes de N-cianoetil-N-cianoetoxietil-anilina, 86,3 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina y 180 partes de ciclohexano se añaden como cata-



lizador 0,5 partes de ácido tricloroacético y a 45° y agitando se instilan 70,9 partes de nitrito de isopentilo. Luego se enfría despacio hasta 10° y se agita durante 2 horas a esta temperatura. Se filtra el colorante precipitado y se le lava con una mezcla de 50 partes de ciclohexano y 10 partes de alcohol isopentílico. Después de secar en vacío a 80-90°, se obtienen 190 partes de un colorante rojo de la constitución

- 5.



lo cual corresponde a un rendimiento del 89 % de la teoría.

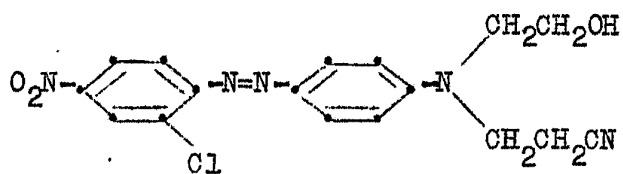
15. Ejemplo 107

A una mezcla de 104,3 partes de N-hidroxiethyl-N-cianoethyl-anilina, 86,3 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina y 120 partes de ciclohexano se añaden como catalizador 0,82 partes de ácido tricloroacético y a 45° y agitando se

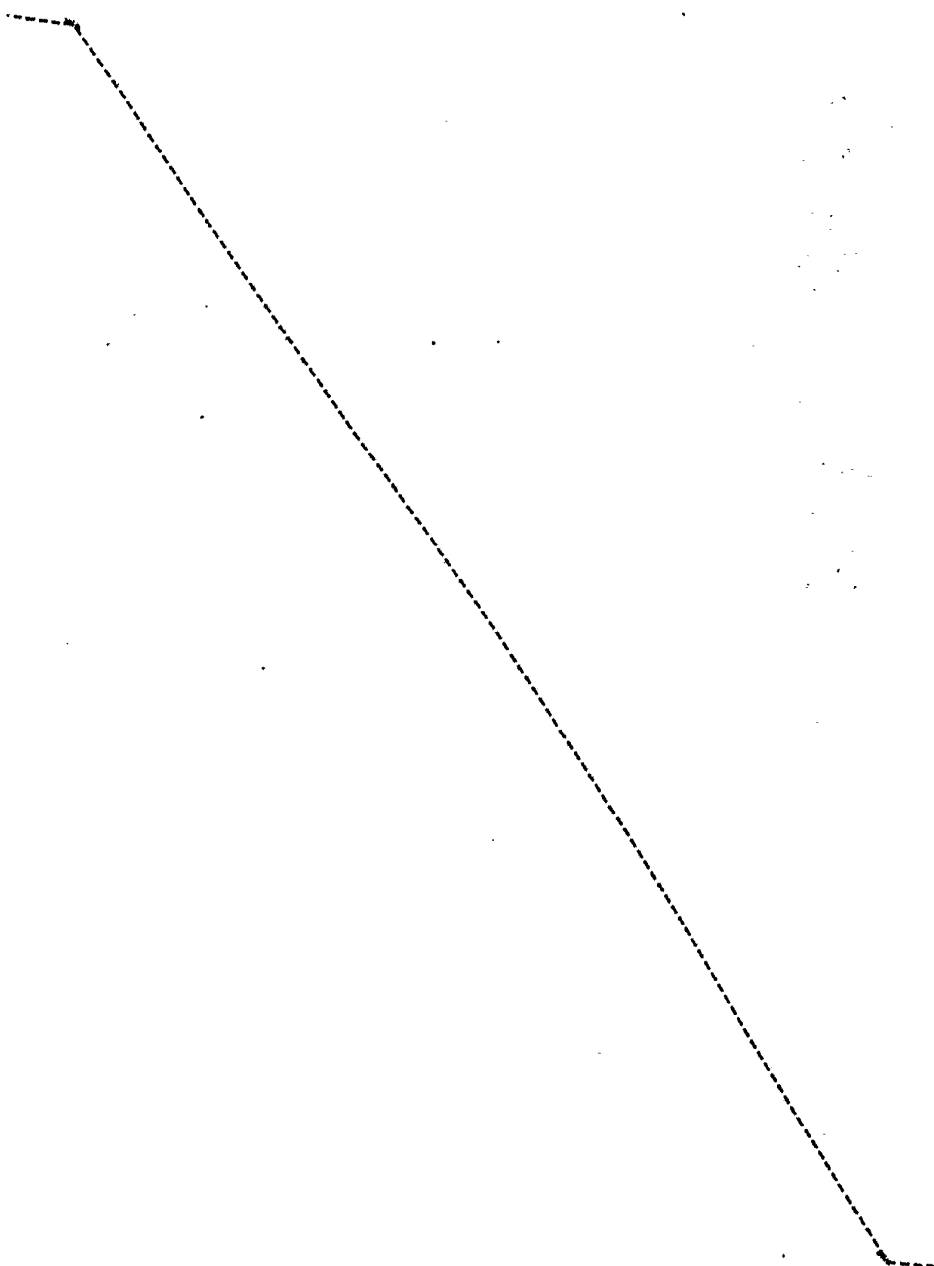
- 20.

instilan 74 partes de nitrito de isopentilo. Se deja proseguir la agitación a 45° durante dos horas y a continuación se enfría despacio hasta 10° y se agita a esta temperatura por una noche. Se filtra el colorante precipitado y se le lava con una mezcla de 30 partes de ciclohexano y 30 partes de alcohol isopentílico. Después de secar en vacío a 80-90°, se obtienen 169 partes de un colorante rojo de la constitución

- 25.



lo que corresponde a un rendimiento del 88 % de la teoría.



De



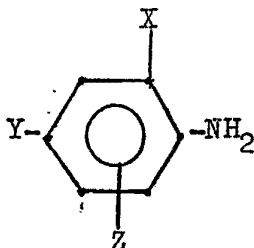
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 3296/74 del 8 de Marzo de 1974, . 3297/74

5. del 8 de Marzo de 1974 y 3298/74 del 8 de Marzo de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos, caracterizado por combinarse con una composición molar, fundamentalmente anhidra, de una amina diazoble carente de grupos de ácido sulfónico y una amina aromática terciaria copulante en posición orto o para respecto al grupo amínico, o un componente de copulación heterocíclico copulante en el heterociclo, o un compuesto hidroxílico aromático carente de grupos de ácido carboxílico o de amida de ácido carboxílico, en cuya composición los componentes de copulación han de estar exentos de grupos diazobles de amina y de ácido sulfónico, un éster del ácido nítrico, en presencia de menos de la cantidad molar de una sal de una amina terciaria o del componente diazoico incluido.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una amina diazocable de la fórmula



25.



en la que

- X e Y significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo, grupos de alquilsulfonilo o alquilsulfamoilo con 1 a 4 átomos de C, grupos de cicloalquilsulfamoilo con 5 ó 6 átomos de C, grupos de nitro, ciano, carbamoilo o trifluorometilo, grupos de alcoxicarbonilo, alcoanoilo o alquilcarbamoilo con 2 a 6 átomos de C o grupos de fenoxilo, fenalcoxilo, fenilcarbamoilo, fenilsulfonilo, fenilsulfamoilo, benzoilo o fenilazo, eventualmente substituídos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C,
- 5.
- 10.
15. mientras que
- Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo trifluorometílico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de un aminobenceno con 2 substituyentes electronegativos a lo sumo.
- 20.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse de un aminobenceno con dos substituyentes electronegativos iguales.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse de un aminobenceno con dos substituyentes electronegativos diferentes.
- 25.
6. Procedimiento según la reivindicación 2,



caracterizado por partirse de un aminobenceno con un solo sustituyente electronegativo.

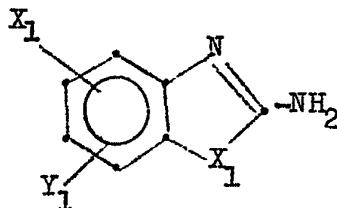
5. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un componente diazoico heterocíclico con dos sustituyentes electronegativos a lo sumo.

10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por partirse de un componente diazoico heterocíclico con dos sustituyentes electronegativos iguales.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por partirse de un componente diazoico heterocíclico con dos sustituyentes electronegativos diferentes.

15. 10. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por partirse de un componente diazoico heterocíclico carente de sustituyentes electronegativos.

20. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una amina diazoable de la fórmula



25. en la que

X_1 significa un átomo de O o de S o un grupo

Dej



iminico

y

5. X_2 y X_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C, grupos de nitro, ciano, tiociano o carbamilo, grupos de alcoxycarbonilo o alquilcarbamilo con 2 a 6 átomos de C o grupos de alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de C.

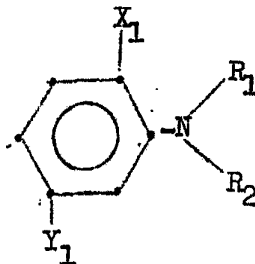
10. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por partirse de un 2-aminobenzotiazol, eventualmente substituido en el anillo bencénico por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C.

15. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse el 3-amino-1,2,4-triazol como componente diazoico.

20. 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse una aminopiridina como componente diazoico.

15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse una amina de la fórmula

25.



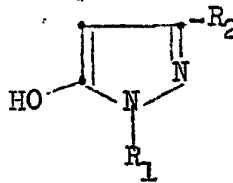
Pa



como componente de copulación.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse como componente de copulación una pirazolona de la fórmula

5.



en la que

10.

R_1 significa un grupo alquílico, eventualmente sustituido por grupos alcoxicos con 1 a 4 átomos de C o por grupos de ciano o fenilo, o bien un radical fenilico o fenilsulfonilico, eventualmente sustituido por átomos de halógeno, por grupos de alquilo o alcoxilo o por grupos de alquilsulfonilo o alquilsulfamilo con 1 a 4 átomos de C

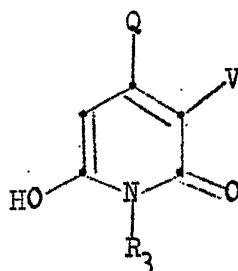
15.

y

20.

R_2 significa el grupo de metilo o carbamilo o bien un grupo de alcoxicarbonilo o mono- o di-alquilcarbamilo con 2 a 8 átomos de C.

17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse como componente de copulación una piridona de la fórmula



5.

en la que

- R₃ significa un radical alquílico, eventualmente sustituido por grupos de alcoxilo con 1 a 4 átomos de C o por grupos de ciano o fenilo, o bien un radical fenílico, eventualmente sustituido por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C,
- 10.
- Q significa un átomo de H, un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de C, un grupo cicloalquílico con 5 o 6 átomos de C, un radical fenílico, eventualmente sustituido por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo ciano o un grupo alcocarbonílico con 2 a 6 átomos de C o un grupo de la fórmula -CONR₃R₄ (donde R₃ es un átomo de H, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o un radical fenílico, eventualmente sustituido por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxi-
- 15.
- 20.
- 25.
- lo con 1 a 4 átomos de C; y R₄ es un átomo de H o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C)

Be

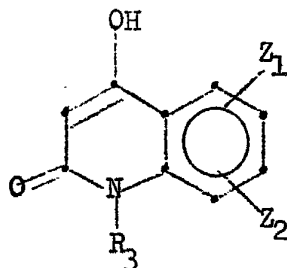


y

5. V significa un átomo de H o de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquílico o cicloalquílico con 1 a 6 átomos de C, eventualmente substituido por radicales fenílico, un grupo alcanóilico con 2 a 4 átomos de C, un grupo alquilsulfonílico con 1 a 4 átomos de C, un grupo benzóilico o fenilsulfonílico o un grupo de la fórmula $-\text{CONR}_3\text{R}_4$ o $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$, donde 10. R_3 y R_4 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

18. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse como componente de copulación una quinolona de la fórmula

15.



20.

en la que

R_3 tiene el mismo significado que en la reivindicación 17 y

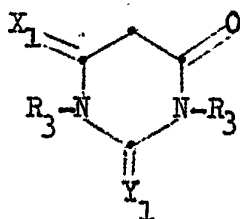
Z_1 y Z_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C.

25.

19. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse como componente de



copulación una pirimidona de la fórmula



5.

en la que

R₃ tiene el mismo significado que en la reivindicación 17, aunque los radicales R₃ pueden ser también diferentes entre sí,

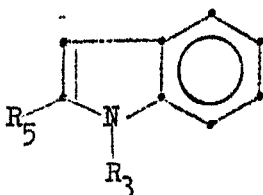
10.

X₁ significa un átomo de O o un grupo imínico e

Y₁ significa un átomo de O o de S o un grupo imínico.

15.

20. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse como componente de copulación un indol de la fórmula



20.

en la que

R₃ tiene el mismo significado que en la reivindicación 17 y

25.

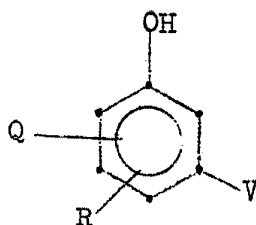
R₅ significa un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o un radical fenílico.

21. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



14, caracterizado por emplearse un componente de copulación de la fórmula

5.



en la que

10. V significa un átomo de H, un grupo hidroxílico o un grupo de alcoxilo con 1 a 4 átomos de C,
- Q significa un átomo de H o de halógeno o un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de C
- y
15. R significa un átomo de H o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 12 átomos de C, un grupo cicloalquílico con 5 ó 6 átomos de C, un grupo cianoalquílico o alcóxicarbonilalquílico con 3 a 6 átomos de C,
20. un grupo fenílico, un grupo alcanófilico o alcanoilamínico con 2 a 6 átomos de C, un grupo de éster alquílico de ácido sulfónico o de alquilsulfonilo, un grupo de alquil-dialquil-sulfamoilo con 1 a 8 átomos de C,
25. un grupo de éster fenílico de ácido sulfónico, un grupo de fenilsulfonilo, un grupo de fenilsulfamoilo o un grupo de benzoilo
- o bien los radicales
- Q y R forman un anillo anillado bencénico, alicí-



clico o heterocíclico, pentagonal o hexagonal.

22. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por emplearse en concepto de sal amínica una sal del componente diazoico.
5. 23. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por emplearse en concepto de sal amínica una sal de una base terciaria heterocíclica.
24. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por emplearse en concepto de sal amínica una sal del componente de copulación.
10. 25. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado por emplearse de 0,0001 a 0,1 moles de sal amínica por 1 mol del componente diazoico.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por emplearse de 0,01 a 0,1 moles de sal amínica por 1 mol del componente diazoico.
15. 27. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por prepararse la sal amínica en la mezcla reaccional.
20. 28. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado por emplearse en concepto de agente de diazoación un éster del ácido nitroso con un alcohol alifático que contenga de 1 a 6 átomos de C.
29. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia
- 25.

Rg



de un disolvente orgánico hidrófilo.

30. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un hidrocarburo o halohidrocarburo líquido a la temperatura del ambiente.

5. 31. Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos.

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

Madrid, a 7 de Marzo de 1975

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO