

Nº. 439.046

| |
|--------------------------|
| Inst. nº: e 09B // D 06P |
| |
| |

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

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

Solicitante: SANDOZ AG.

Domicilio: CH-4002 BASLE, SUIZA

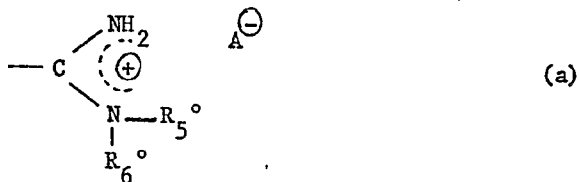
Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN
COLORANTE CATIONICO.

Prioridad: De la solicitud de patente suiza nº 9103/74
del 3 de Julio de 1974.

La presente invención se refiere a colorantes catiónicos del tipo de la cumarina o cumarin-imida.

De acuerdo con la invención, se proporcionan colorantes catiónicos que son derivados de cumarina o cumarin-imida, exentos

de grupos sulfo, los que llevan un grupo amino en la posición 7 y que se caracterizan porque tienen en la posición 3 un grupo catiónico que corresponde a la fórmula (a),



en la que A^{\ominus} significa un anión,

o bien R_5° significa hidrógeno o un grupo alquilo o cicloalquilo en caso dado sustituidos, y

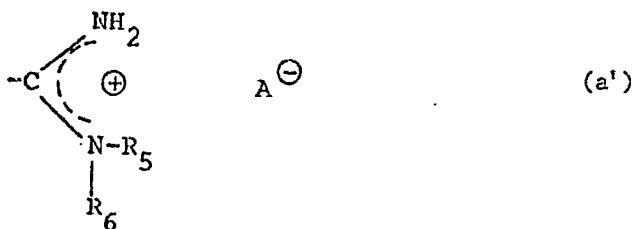
R_6° significa hidrógeno, o un grupo alquilo o cicloalquilo en caso dado sustituidos, o, cuando R_5° es hidrógeno, la R_6° también puede ser hidroxilo, naftilo, un grupo amino o alcoxi en caso dado sustituidos, o un grupo fenilo mono-sustituido por fenoxi, por clorofenoxi, por bencilo, por amino o por alquil- C_1-C_4 -amino,

o bien R_5° y R_6° , junto con el átomo de nitrógeno con el que están unidas, significan un heterociclo no aromático, y la línea punteada indica que la carga positiva es sin localizar.

El núcleo de cumarina o cumarin-imida, el grupo amino en la posición 7, y los grupos representados por R_5° y R_6° , eventualmente sustituidos, pueden llevar sustituyentes que se deban elegir de

modo que no perjudiquen las propiedades tintóreas de los compuestos. Así, por ejemplo, la posición 4 del núcleo puede estar sustituida por un radical alquilo en caso dado sustituido, y el grupo amino en la posición 7 puede ser primario, secundario, terciario o cíclico; el grupo amino secundario lleva, por ejemplo, un radical alquilo, ciclohexilo, fenilo o naftilo en caso dado sustituidos, el grupo amino terciario lleva, por ejemplo, dos radicales alquilo en caso dado sustituidos, el grupo amino cíclico es no-aromático, en caso dado sustituido y contiene eventualmente un ulterior heteroátomo. La posición 6 del núcleo puede estar sustituida, por ejemplo por halógeno o por un radical alquilo eventualmente sustituido, o puede estar enlazada con el átomo de nitrógeno presente en el grupo amino en la posición 7 a través de un grupo de puente para formar un anillo heterocíclico.

Los radicales de fórmula (a) preferidos son los radicales que corresponden a la fórmula (a'),



en la que A^{\ominus} es tal como definida más arriba,

o bien R_5 significa hidrógeno; alquilo C_1-C_6 , sin sustituir o mono-sustituído por hidroxilo, por fenilo, por fenoxi o por alcoxi C_1-C_4 ; o significa ciclohexilo sin sustituir o sustituido por un máximo de tres radicales alquilo C_1-C_4 , y

R_6 significa hidrógeno; alquilo C_1-C_6 ; ciclopentilo; o ciclohexilo sin sustituir o sustituido por un máximo de tres radicales alquilo C_1-C_4 ; o, cuando R_5 es hidrógeno, R_6 también puede significar hidroxilo; alcoxi C_1-C_4 ; amino; mono- o di-alquil- (C_1-C_4) -amino; fenilamino; bencilamino; morfolino; pirrolidino; naftilo; o fenilo mono-sustituido por fenoxi, por mono-clorofenoxi, por amino, por mono-alquil- (C_1-C_4) -amino o por bencilo,

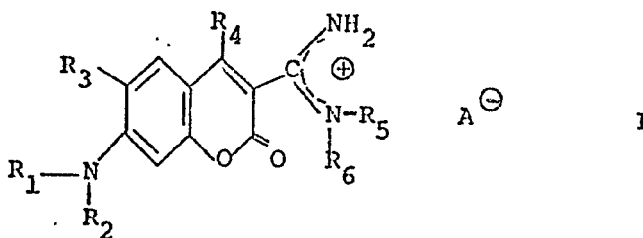
o bien R_5 y R_6 , junto con el nitrógeno con el que están enlazadas, forman un heterociclo no-aromático de 5 o 6 miembros, que contiene eventualmente un ulterior heteroátomo, por ejemplo un ciclo morfolino, piperacino o piperidino.

Cuando R_5 no está unida con R_6 para formar un heterociclo, los significados preferidos de dicha R_5 son: hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , 3-alcoxi- (C_1-C_4) -propilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, feniletilo y ciclohexilo, de preferencia hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , 3-alcoxi- (C_1-C_4) -propilo y ciclohexilo, y de mayor preferencia

hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo y 3-metoxi-propilo, siendo el hidrógeno el más preferido.

Si R_6 no está unida con R_5 , los significados preferidos de dicha R_6 son: hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o ciclohexilo, o, cuando R_5 es hidrógeno, la R_6 también puede significar hidroxilo, 1-naftilo, amino, mono- o di-alquil- (C_1-C_2) -amino, fenilamino, bencilamino, morfolino, pirrolidino o un grupo fenilo mono-sustituido por fenoxi, por bencilo o por amino, de preferencia significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o ciclohexilo, o, cuando R_5 es hidrógeno, la R_6 también puede significar amino, fenilamino, dimetilamino, morfolino, pirrolidino, hidroxilo o un grupo fenilo mono-sustituido por fenoxi, por bencilo o por amino, de mayor preferencia significa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o ciclohexilo o, cuando R_5 es hidrógeno, la R_6 también puede significar amino, dimetilamino o hidroxilo. Se prefiere sobre todo que R_6 sea hidrógeno.

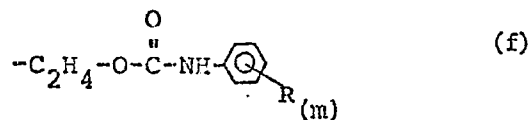
Como compuestos representativos de los compuestos producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención, pueden darse los compuestos de fórmula I,



en la que R_5 y R_6 y sus significados preferidos son tales como
definidos más arriba,

A^{\ominus} es tal como definida más arriba,

o bien R_1 significa hidrógeno; fenilo; ciclohexilo;
alquilo C_1-C_6 sin sustituir o sustituido por
un máximo de 2 átomos de halógeno o por un gru-
po que se selecciona entre hidroxilo, ciano,
alcoxi C_1-C_4 , fenilo, fenoxi, benzoiloxi, bencil-
oxi, carboxamida, alcoxi- (C_1-C_4) -carbonilo o
benzoilo; o significa un radical (f),



en donde R significa halógeno, alquilo C_1-C_4

o alcoxi, y

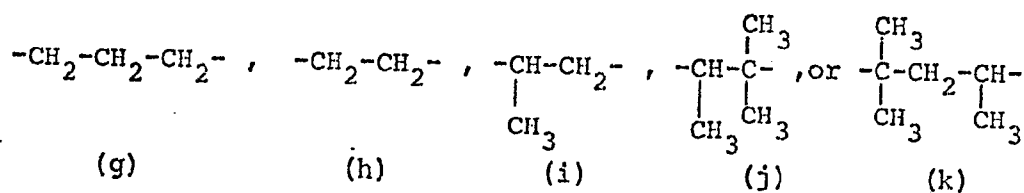
m es cero, 1 o 2,

y R_2 significa hidrógeno; alquilo C_1-C_6 sin sustituir
o sustituido por un máximo de 2 átomo de halóge-
no o por un grupo que se selecciona entre hidroxilo,
ciano, alcoxi C_1-C_4 , fenilo, fenoxi, alcoxi- (C_1-C_4) -
carbonilo, benciloxi, carboxamida o benzoiloxi;
o significa un radical (f), según definido más
arriba,

o bien R_1 y R_2 , junto con el nitrógeno, forman un ciclo no-aromático de 5 o 6 miembros que contiene eventualmente un ulterior heteroátomo, preferiblemente un ciclo morfolino, pirrolidino, piperacino o piperidino, y de mayor preferencia un ciclo morfolino o piperidino,

o bien R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo C_1-C_4 ,

o bien R_3 junto con R_2 , significa un radical de puente de fórmula (g) a (k),



y R_4 significa hidrógeno, bencilo o alquilo C_1-C_4 .

Cuando cualquier grupo alquilo representado por R_1 o R_2 está sustituido por hidroxilo, ciano, fenoxi o por alcoxi C_1-C_4 , dicho grupo alquilo contiene preferiblemente 2 átomos de carbono; cuando está sustituido por benciloxi, dicho grupo alquilo contiene preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono, y cuando está sustituido por fenilo, dicho grupo alquilo es preferiblemente metilo, formando, por ejemplo, un radical bencilo.

La R_1 , cuando no forma un heterociclo con R_2 , es preferiblemente alquilo C_1-C_4 , ciclohexilo, bencilo, 2-fenoxi-etilo,

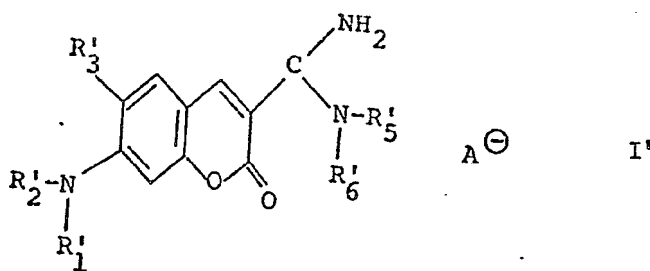
2-alcoxi-(C₁-C₄)-etilo, 2-ciano-etilo, 2-hidroxi-etilo, 2-fenil-carbamoiloxi-etilo o 2-benciloxi-etilo, 2-benciloxi-propilo o 3-benciloxi-propilo, de preferencia alquilo C₁-C₄, ciclohexilo o 2-benciloxi-etilo, y de mayor preferencia metilo o etilo.

La R₂, cuando no forma con R₁ un heterociclo, ni con R₃ un puente, dicha R₂ es preferiblemente alquilo C₁-C₄ (preferiblemente metilo o etilo), bencilo o 2-benciloxi-etilo, de preferencia alquilo C₁-C₄ o 2-benciloxi-etilo, de mayor preferencia metilo o etilo.

Cuando R₁ y R₂ juntas forman un heterociclo, los heterociclos los más preferidos son los indicados más arriba en la fórmula I.

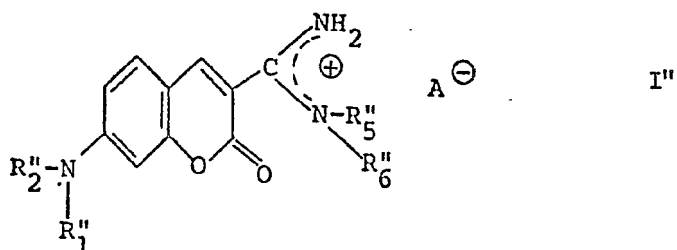
La R₃, cuando no forma un puente con R₂, es preferiblemente hidrógeno. Cuando R₂ y R₃ forman un puente, éste corresponde preferiblemente a la fórmula (i), (j) o (k), definidas más arriba. R₄ es preferiblemente hidrógeno.

Como clase preferida de los compuestos pueden darse los compuestos que corresponden a la fórmula I',

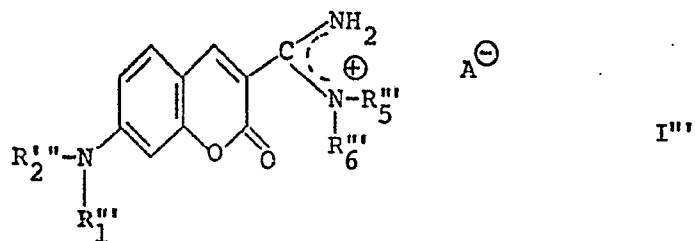


- en la que A^{\ominus} es tal como definida más arriba,
- o bien R_1^I significa alquilo C_1-C_4 , ciclohexilo, bencilo, 2-fenoxi-etilo, 2-alcoxi-(C_1-C_4)-etilo, 2-ciano-etilo, 2-hidroxi-etilo, 2-fenilcarbamoiloxi-etilo o 2-benciloxi-etilo o 2- o 3-benciloxi-propilo, y
- R_2^I significa alquilo C_1-C_4 , bencilo o 2-benciloxi-etilo,
- o bien R_1^I y R_2^I , junto con el nitrógeno, forman un ciclo morfolino o piperidino,
- o bien R_3^I significa hidrógeno,
- o bien R_2^I y R_3^I , juntas, forman un radical de puente (i), (j) o (k), definido más arriba,
- o bien R_5^I significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , 3-alcoxi-(C_1-C_4)-propilo, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, fenil-etilo o ciclohexilo, y
- R_6^I significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o ciclohexilo, o, cuando R_5^I es hidrógeno, la R_6^I también puede ser hidroxilo, 1-naftilo, amino, mono- o di-alquilo- C_1-C_2 -amino, fenilamino, bencilamino, N-morfolino, N-pirrolidino, o un grupo fenilo mono-sustituido por fenoxi, por bencilo o por amino,
- o bien R_5^I y R_6^I , junto con el nitrógeno, forman un ciclo morfolino, piperacino o piperidino.

Ulteriores compuestos preferidos son los compuestos que corresponden a la fórmula I'',



en la que A[⊖] es tal como definida más arriba,
R₁'' significa alquilo C₁-C₄, 2-benciloxi-etilo o ciclohexilo,
R₂'' significa alquilo C₁-C₄ o 2-benciloxi-etilo,
R₅'' significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, 3-alcoxi-(C₁-C₄)-propilo o ciclohexilo, y
R₆'' significa hidrógeno; ciclohexilo; o alquilo C₁-C₄; o, cuando R₅'' es hidrógeno, la R₆'' también puede significar amino; fenilamino; dimetilamino; hidroxilo; fenilo mono-sustituido por fenoxi, por bencilo o por amino; N-morfolino o N-pirrolidino, particularmente los compuestos de fórmula I''',



en la que A[⊖] es tal como definida más arriba,

R₁^{'''} y R₂^{'''} significan, independientemente la una de la otra, metilo o etilo,

R₅^{'''} significa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo o 3-metoxipropilo,

R₆^{'''} significa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o ciclohexilo, o, cuando R₅^{'''} es hidrógeno, la R₆^{'''} también puede significar amino, dimetil-amino o hidroxil.

De interés particular son los compuestos de fórmula I''', en la que cada una de R₅^{'''} y R₆^{'''} significa hidrógeno.

Por halógeno, tal como indicado aquí, se entiende bromo, flúor, yodo o cloro, siendo el halógeno preferido el cloro.

La naturaleza exacta del anión A[⊖] no es crítica, puesto que pueden utilizarse cualquier aniones convencionalmente empleados en el arte de colorantes catiónicos, prefiriéndose que dichos cationes sean no-cromofóricos. Como ejemplos adecuados pueden darse los

aniones cloruro, bromuro, sulfato, bisulfato, metilsulfato, amino-sulfato, perclorato, bencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succinato, tartrato, maleato, metanosulfonato y benzoato, así como los aniones complejos, tales como ZnCl_3^- .

Los compuestos según la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de un derivado de anilina sustituido en la posición 3 por hidroxilo o por alcoxi, en la posición 4 por un grupo aldehído o ceto, y en la posición 6 eventualmente por halógeno o por alquilo, con un compuesto de fórmula



en la que Z' significa $\text{-C} \begin{array}{l} \text{Z} \\ \text{O-R}_o \end{array}$ o -CN ,

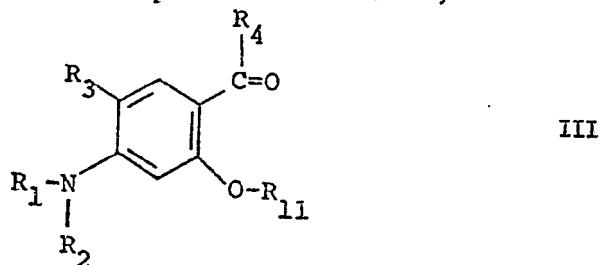
Z significa O o NH ,

R_o significa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y

A^- , R_5° y R_6° son tales como definidas más arriba.

En particular, los compuestos de fórmula I pueden obtenerse

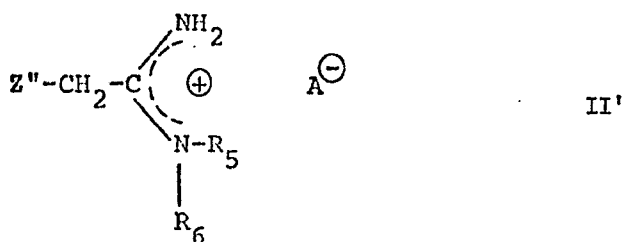
a) mediante reacción de un compuesto de fórmula III,



en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 son tales como definidas más arriba, y

R_{11} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

con un compuesto de fórmula II',



en la que R_5, R_6 y A^\ominus son tales como definidas más arriba,

Z'' significa $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{O-R}_0 \end{array}$ o $-\text{CN}$, y

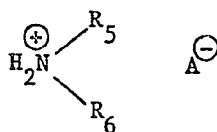
R_0 es tal como definida más arriba, o

- b) se obtiene un compuesto de fórmula I, en el que R_6 no significa naftilo ni fenilo sustituido, mediante reacción de un compuesto de fórmula III, definida más arriba, con un compuesto de fórmula IV,



en la que Z'' es tal como definida más arriba,

y con un compuesto de fórmula V,



V

en la que R_5 , R_6 y A^{\ominus} son tales como definidas más arriba.

El procedimiento que involucra la reacción con el compuesto II, y en particular el procedimiento a), se lleva a cabo ventajosamente en medios orgánicos, por ejemplo en alcoholes de bajo peso molecular o cetonas, particularmente en alcanoles mono- o poli-hídricos o en éteres de alcanoles, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, cellosolve, metil-cellosolve y tetrahidrofurano.

La reacción se efectúa ventajosamente a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 150°C , preferiblemente entre 60° y 80°C . Conviene efectuar la reacción en presencia de un catalizador básico, por ejemplo en presencia de una base orgánica, tal como aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo piperidina o morfolina.

El procedimiento b) se realiza convenientemente en condiciones similares a las indicadas más arriba. Si, en el compuesto V, el símbolo A^{\ominus} significa un anión débil, por ejemplo un anión acetato o propionato, la reacción puede efectuarse sin catalizador. Sin embargo, si A^{\ominus} es un anión fuerte, tal como el anión cloruro, se prefiere operar en presencia de un catalizador básico, por ejemplo en presencia de piperidina.

El anión A^{\ominus} particular, obtenido en el procedimiento arriba descrito, puede intercambiarse, si se deseara, por otro anión de manera convencional, por ejemplo utilizando un intercambiador de iones.

Los compuestos de la invención resultantes pueden aislarse y purificarse de manera habitual.

Las materias de partida utilizadas en los procedimientos arriba descritos, son conocidos o pueden obtenerse de manera convencional a partir de materias iniciales disponibles.

Los compuestos preparados de acuerdo con la invención, son colorantes catiónicos apropiados para la tintura y la estampación de sustratos básicamente teñibles, particularmente de sustratos que consistan de o que contienen homo-polímeros o polímeros mixtos de acrilonitrilo, dicianoetileno asimétrico, poliamidas modificadas por ácidos y poliésteres modificados por ácidos. Los citados colorantes pueden utilizarse asimismo para la tintura de plásticos en la masa y para la tintura de cuero.

Los sustratos poliméricos son, por ejemplo, sustratos textiles que pueden estar presentes, por ejemplo, en forma de fibras, de filamentos, de tejidos o de géneros no-tejidos. Poliamidas modificadas por ácidos figuran, por ejemplo, en la Patente belga No. 706.104, y poliésteres modificados por ácidos figuran, por ejemplo, en la Patente estadounidense No. 3.379.723.

Las tinturas y las estampaciones pueden efectuarse de manera habitual. Así, por ejemplo, se pueden teñir los sustratos textiles

en un medio acuoso, neutro o ácido, a temperaturas comprendidas entre 60° y la temperatura de ebullición, eventualmente bajo presión super-atmosférica.

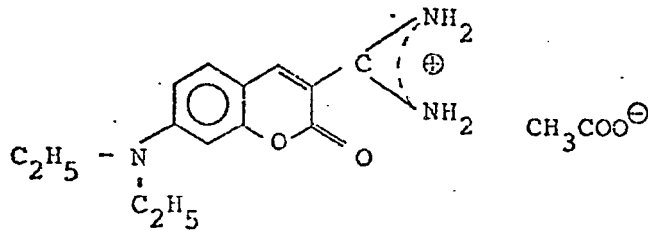
Los compuestos según la invención pueden convertirse, si se deseara, en preparaciones de tintura, por ejemplo en preparaciones tintóreas líquidas o sólidas, estables, por ejemplo mediante molturación o granulación o disolución en disolventes apropiados, en caso dado con utilización de aditivos, tales como agentes estabilizadores y auxiliares de la disolución, por ejemplo urea. Tales preparaciones pueden obtenerse, por ejemplo, según descrito en las Patentes francesas Nos. 1.572.030 y 1.581.900.

Con los colorantes preparados según la invención se consiguen tinturas en un matiz amarillo a amarillo verdoso, fluorescente, particularmente cuando obtenidos con utilización de los compuestos preferidos, y que se caracterizan por notables solideces; cabe destacar las notables solideces a la luz y al mojado, las notables solideces al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, al decatizado, al planchado, al agua de mar, al lavado en seco, al sobreteñido y a los disolventes. Los compuestos poseen notable estabilidad a la sal, así como propiedades de solubilidad, particularmente en agua y en disolventes orgánicos. Debido a su solubilidad en disolventes orgánicos, los compuestos pueden utilizarse para la tintura de plásticos naturales o sintéticos y de resinas en la masa.

Para la tintura o la estampación, los compuestos preparados según la invención pueden utilizarse solos o en mezcla con otros

E J E M P L O 1

Se disuelven completamente, a 60°, 98,6 partes de aldehído del ácido 4-dietilamino-salicílico y 56,5 partes de ciano-etilaceta- to en 200 partes de etanol. A la solución se añaden 38,5 partes de acetato de amonio anhidro. Al cabo de 5 minutos, comienza a formar- se un precipitado amarillo^{intenso}. Se completa la precipitación mediante ebullición al reflujo por espacio de 15 minutos. Luego se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se la filtra. El residuo se lava con etanol. Al producto de filtración se añade, a 60°, 3 litros de agua y luego se agita durante 1 hora. A continuación se filtra la mezcla para quedar límpida, y el colorante de fórmula



puede aislarse mediante evaporación de la solución acuosa en forma del acetato, o bien mediante salificación con cloruro de sodio en la forma del cloruro que aún contiene una pequeña cantidad de la sal común como sustancia acompañante.

Aplicados sobre fibras de poliéster modificadas por grupos aniónicos, los colorantes proporcionan tinturas en matices amarillos verdosos con fluorescencia amarilla a verdosa. Las tinturas poseen buenas solidez a la luz y a los tratamientos en mojado.

EJEMPLO DE APLICACION A

En un pulverizador se molturan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 y 80 partes de dextrina. La misma mezcla de colorante puede obtenerse asimismo preparando una pasta en 100 partes de agua y luego secarla en un atomizador. Se prepara una pasta a partir de 1 parte de la preparación obtenida y de 1 parte de ácido acético al 40%. Sobre la pasta se vierten 200 partes de agua desmineralizada, y luego se la lleva a ebullición durante poco tiempo. Seguidamente se diluye la mezcla con 7.000 partes de agua desmineralizada y se le añaden 2 partes de ácido acético glacial; en el baño preparado de este modo se introducen, a 60°, 100 partes de poliacrilonitrilo. La materia puede tratarse previamente durante 10 a 15 minutos en un baño a 60° que consta de 8.000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial.

La mezcla se lleva a 98° - 100° por espacio de 30 minutos, luego se la mantiene a ebullición durante 1 hora y media y se aclara. Se obtiene una tintura en un matiz amarillo verdoso con fluorescencia amarilla a amarillo-verdosa. Las solideces a la luz y los tratamientos en mojado son buenas.

10 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 se disuelven en 60 partes de ácido acético glacial y en 30 partes de agua. Se obtiene una solución de colorante concentrada, constante, que contiene aproximadamente un 10% del colorante y que puede utilizarse para la tintura de poliacrilonitrilo según el Ejemplo de aplicación arriba descrito.

EJEMPLO DE APLICACION B

En un molino de bolas se molturan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 y 80 partes de dextrina. Se prepara una pasta a partir de 1 parte de la preparación obtenida con 1 parte de ácido acético al 40%; sobre la pasta se vierten 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve a ebullición durante poco tiempo. Con la solución obtenida se tiñe tal como sigue:

- a) Se diluye la mezcla con 7.000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden 21 partes de sulfato de sodio anhidro, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con dicloro-fenoles; en el baño preparado de este modo, se introducen, a 60°, 100 partes de un género de poliéster modificado por ácido. La materia a teñir puede tratarse previamente durante 10 a 15 minutos en un baño a 60° que consta de 8.000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial.

Se lleva el baño de tintura a 98° - 100° por espacio de 30 minutos, se lo mantiene a ebullición durante 1 hora y luego se procede al aclarado. Se obtiene una tintura uniforme en un matiz amarillo verdoso con fluorescencia amarilla a amarillo-verdosa y que posee buenas solídeces a los tratamientos en mojado.

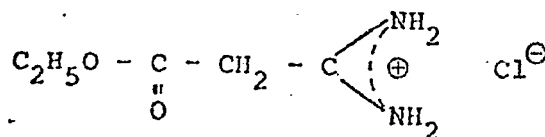
- b) Se diluye la mezcla con 3.000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden 18 partes de sulfato de sodio anhidro, 6 partes

de sulfato de amonio y 6 partes de ácido fórmico; en el baño preparado de este modo se introduce, a 60°, 100 partes de un género de poliéster modificado por un ácido. La mezcla se calienta a 110° por espacio de 45 minutos en un recipiente cerrado, y se la mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Seguidamente se enfría la mezcla a 60° por espacio de 25 minutos, y la materia a teñir se aclara. Se obtiene una tintura uniforme en un matiz amarillo verdoso con fluorescencia entre amarillo y amarillo verdoso y que posee buena solidez a los tratamientos en mojado.

- c) Se procede tal como descrito en el Ejemplo b), pero se calienta el recipiente cerrado a 120° por espacio de 1 hora.

E J E M P L O 2

Se disuelven, a temperatura ambiente, 8,3 partes del compuesto de fórmula



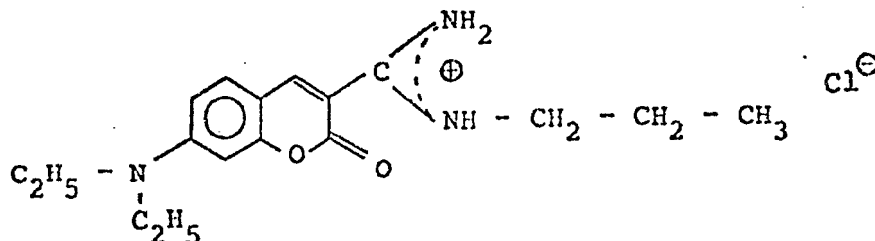
producido de acuerdo con métodos conocidos, en 30 partes de alcohol etílico que contiene 5 a 10% de agua. A la solución obtenida se añaden 9,6 partes de aldehído del ácido 4-dietilamino-salicílico, y la suspensión resultante se calienta a 50° - 55° hasta que se obtenga

una solución homogénea. A dicha solución se añaden 2,1 partes de piperidina y la mezcla, que adquiere rápidamente un color amarillo intenso, se agita a 50° - 55° durante 12 horas.

Tanto el alcohol etílico como la piperidina se evaporan en vacío con chorro de agua, después de lo cual se obtiene una pasta cristalina, amarilla, la cual se recristaliza de agua. El colorante resultante es idéntico a la forma de cloruro que figura en el Ejemplo 1.

E J E M P L O 3

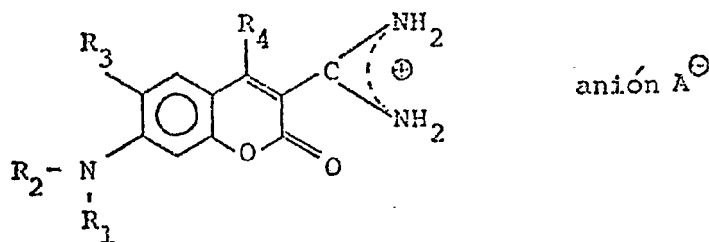
Se añaden por gotas 5,9 partes de n-propilamina a 6,0 partes de ácido acético glacial. Tan pronto que la temperatura de la reacción comience a bajar, se añaden 40 partes de alcohol etílico, 19,3 partes de aldehído del ácido 4-dietilamino-salicílico y 11,3 partes de ciano-etilacetato, y la suspensión se calienta a 75° - 78°, con lo cual se consigue la disolución completa. Gradualmente, la solución adquiere un matiz amarillo intenso. Tan pronto que en el cromatograma de capa fina se observe que el aldehído del ácido 4-dietilamino-salicílico haya completamente reaccionado, se evapora el alcohol etílico. La fusión permanente se disuelve en 80 partes de agua a 90° - 100°. La solución acuosa se agita junta con 1 parte de carbón activo, y luego se la filtra a 90°. Al producto de filtración, de color amarillo, se añaden sucesivamente 12 partes de sal común. El colorante de fórmula



precipita en forma de cristales.

Aplicado sobre fibras de poliacrilonitrilo y fibras de poliéster básicamente teñibles, el colorante proporciona matices amarillos verdosos, sólidos, con fluorescencia amarilla a amarillo verdosa. Las tinturas poseen buenas solideces a la luz y a los tratamientos en mojado.

En la Tabla I siguiente, se indica la estructura de otros colorantes que pueden producirse de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3. Dichos colorantes corresponden a la fórmula



en la que R_1 a R_4 tienen los significados indicados en las columnas.

Los aniones A^- pueden ser aquellos indicados en esta Memoria. Aplicados sobre una materia de poliéster modificado por grupos aniónicos, los colorantes proporcionan tinturas en matices amarillos verdosos con fluorescencia amarilla a amarillo-verdosa.

TABLA I.

















| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|-------------|---|---|----------------|----------------|
| 4 | H | -CH ₃ | H | H |
| 5 | H | -C ₂ H ₅ | H | H |
| 6 | H |  | H | H |
| 7 | -C ₂ H ₄ -CN | H | H | H |
| 8 | -C ₂ H ₄ -OCH ₃ | H | H | H |
| 9 | -CH ₃ | -CH ₃ | H | H |
| 10 | do. | -C ₂ H ₅ | H | H |
| 11 | -C ₂ H ₄ -OH | -CH ₃ | H | H |
| 12 | -C ₂ H ₄ -O-CH ₃ | do. | H | H |
| 13 | -C ₂ H ₄ -O-  | do. | H | H |
| 14 | -C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -  | do. | H | H |

TABLA I.

| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ |
|-------------|---|--|
| 4 | H | -CH ₃ |
| 5 | H | -C ₂ H ₅ |
| 6 | H | -CH ₂ -  |
| 7 | -C ₂ H ₄ -CN | H |
| 8 | -C ₂ H ₄ -OCH ₃ | H |
| 9 | -CH ₃ | -CH ₃ |
| 10 | do. | -C ₂ H ₅ |
| 11 | -C ₂ H ₄ -OH | -CH ₃ |
| 12 | -C ₂ H ₄ -O-CH ₃ | do. |
| 13 | -C ₂ H ₄ -O-  | do. |
| 14 | -C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -  | do. |

| R_2 | R_3 | R_4 |
|--|-------|-------|
| $-CH_3$ | H | H |
| $-C_2H_5$ | H | H |
| $-CH_2-$  | H | H |
| H | H | H |
| H | H | H |
| $-CH_3$ | H | H |
| $-C_2H_5$ | H | H |
| $-CH_3$ | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |


| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|-------------|--|-------------------------|----------------|----------------|
| 15 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-O-C-NH-}$ O  | -CH_3 | H | H |
| 16 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-CN}$ | do. | H | H |
| 17 | $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ O-CH ₂ -  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ CH ₂ -  | do. | H | H |
| 18 | $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ O-CH ₂ -  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ CH ₂ -  | do. | H | H |
| 19 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$ | $\text{-C}_2\text{H}_5$ | H | H |
| 20 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-O-CH}_3$ | do. | H | H |
| 21 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-O-}$  | do. | H | H |
| 22 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-}$  | do. | H | H |
| 23 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-O-C-NH-}$ O  | do. | H | H |
| 24 | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-O-C-NH-}$ O  -Cl | do. | H | H |




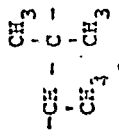
| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ |
|-------------|---|--------------------------------|
| 15 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | -CH ₃ |
| 16 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CN}$ | do. |
| 17 | $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | do. |
| 18 | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}_2}-\text{O}$ | do. |
| 19 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$ | -C ₂ H ₅ |
| 20 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$ | do. |
| 21 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ | do. |
| 22 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ | do. |
| 23 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | do. |
| 24 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ | do. |

| R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|--------------------------------|----------------|----------------|
| -CH ₃ | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| -C ₂ H ₅ | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |






| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|---------|--|--|----------------|----------------|
| 25 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$ | -C ₂ H ₅ | H | H |
| 26 | -C ₂ H ₄ -CN | do. | H | H |
| 27 | $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ | do. | H | H |
| 28 | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4$ | do. | H | H |
| 29 | -C ₂ H ₄ -OH | -C ₂ H ₄ -OH | H | H |
| 30 | -C ₂ H ₄ -OCH ₃ | -C ₂ H ₄ -O-CH ₃ | H | H |
| 31 | -C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -C ₆ H ₄ | -C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -C ₆ H ₄ | H | H |
| 32 | -C ₂ H ₄ -CN | -C ₂ H ₄ -CN | H | H |
| 33 | $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ | H | H |





| Ej. No. | R ₁ | R ₂ |
|------------|---|--|
| 25 | $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ | -C ₂ H ₅ |
| 26 | -C ₂ H ₄ -CN | do. |
| 27 | $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{C}}}$ | do. |
| 28 | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$ | do. |
| 29 | -C ₂ H ₄ -OH | -C ₂ H ₄ -OH |
| 30 | -C ₂ H ₄ -OCH ₃ | -C ₂ H ₄ -O-CH ₃ |
| 31 | -C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅ | -C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅ |
| 32 | -C ₂ H ₄ -CN | -C ₂ H ₄ -CN |
| 33 | $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{C}}}$ | $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{C}}}$ |




| R_2 | R_3 | R_4 |
|---|-------|-------|
| $-C_2H_5$ | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| do. | H | H |
| $-C_2H_4-OH$ | H | H |
| $-C_2H_4-O-CH_3$ | H | H |
| $-C_2H_4-O-CH_2-$  | H | H |
| $-C_2H_4-CN$ | H | H |
| $-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$ | H | H |

| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|-------------|---|---|------------------|--|
| 34 | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH | H | H |
| 35 | -C ₂ H ₄ -O-C-NH-  | -C ₂ H ₄ -O-C-NH-  | H | H |
| 36 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H |
| 37 | do. | do. | H | -CH ₃ |
| 38 | do. | do. | H | -C ₂ H ₅ |
| 39 | do. | do. | H | -CH ₂ -  |
| 40 | R ₁ junto con R ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ - | | H | do. |
| 41 | -CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ - | | H | do. |
| 42 | H | R ₂ junto con R ₃  | | do. |
| 43 | -CH ₃ | | | do. |

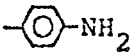

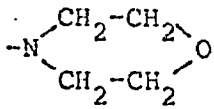

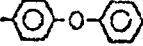
| R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|--|------------------|---|
| -CH ₂ -CH ₂ -OH | H | H |
| H ₄ -O-C(=O)-NH-C ₆ H ₅ | H | H |
| -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H |
| do. | H | -CH ₃ |
| do. | H | -C ₂ H ₅ |
| do. | H | -CH ₂ -C ₆ H ₅ |
| 2 | H | do. |
| | H | do. |
| R ₂ junto con R ₃ | | |
| -CH - C(CH ₃) ₂ - | | do. |
| do. | | do. |



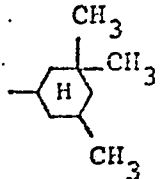
| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|-------------|--|---|----------------|--|
| 44 | -C ₂ H ₅ | R ₂ : junto con R ₃ | | -CH ₂ -  |
| 45 | H | -CH-CH ₂ - CH ₃ | | do. |
| 46 | -CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | | H |
| 47 | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | -C-CH ₂ -CH- CH ₃ CH ₃ | | H |
| 48 | -CH ₂ -  | do. | | H |
| 49 | -CH ₂ -CH ₂ -  | do. | | H |
| 50 | -CH ₂ -CH ₂ -O-C-NH-  O | do. | | H |
| 51 | -CH ₂ -CH ₂ -OH | do. | | H |
| 52 | -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃ | do. | | H |
| 53 | -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -  | do. | | H |
| 54 | -CH ₃ | do. | | -CH ₃ |


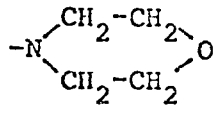
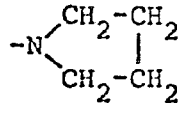




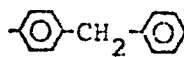
| Ejemplo No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-------------|--|----------------|---|
| | | | R ₂ : junto con R ₁ |
| 44 | -C ₂ H ₅ | | -CH-CH ₂ - CH ₃ |
| 45 | H | | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - |
| 46 | -CH ₃ | | -C-CH ₂ -CH- CH ₃ CH ₃ CH ₃ |
| 47 | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | | do. |
| 48 | -CH ₂ -  | | do. |
| 49 | -CH ₂ -CH ₂ -  | | do. |
| 50 | -CH ₂ -CH ₂ -O-C-NH-  O | | do. |
| 51 | -CH ₂ -CH ₂ -OH | | do. |
| 52 | -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃ | | do. |
| 53 | -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -  | | do. |
| 54 | -CH ₃ | | do. |






| | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|--|---|----------------|--|
| | R ₂ junto con R ₃ | | |
| | -CH-CH ₂ - CH ₃ | | -CH ₂ -  |
| | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | | do. |
| | -C-CH ₂ -CH- CH ₃ CH ₃ CH ₃ | | H |
| I ₃ | do. | | H |
| | do. | | H |
|) | do. | | H |
|  | do. | | H |
| | do. | | H |
| 3 | do. | | H |
|  | do. | | H |
| | do. | | -CH ₃ |

T A B L A II

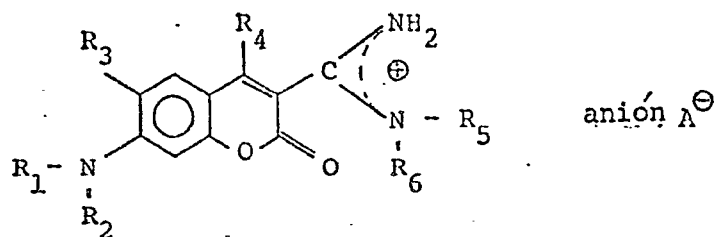
| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₆ |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 55 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 56 | do. | do. |  |
| 57 | do. | do. | -C ₄ H ₉ |
| 58 | do. | do. | -C ₆ H ₁₃ |
| 59 | do. | do. | (CH ₃) ₂ -CH- |
| 60 | do. | do. | -(CH ₂) ₃ -O-CH ₃ |
| 61 | do. | do. |  |
| 62 | do. | do. | NH ₂ |
| 63 | do. | do. | -N(CH ₃) ₂ |
| 64 | do. | do. |  |
| 65 | do. | do. | -OH |
| 66 | do. | do. | -OCH ₃ |
| 67 | do. | do. | -NH-  |
| 68 | do. | do. |  |

| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₆ |
|------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|
| 69 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |  |
| 70 | -CH ₃ | do. | -C ₂ H ₅ |
| 71 | do. | do. | -C ₂ H ₄ -OH |
| 72 | do. | do. | -n-C ₄ H ₉ |
| 73 | do. | do. | -C ₃ H ₆ -O-CH ₃ |
| 74 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₄ CN | -CH ₃ |
| 75 | do. | do. | -C ₂ H ₅ |
| 76 | do. | do. | -n-C ₃ H ₇ |
| 77 | do. | do. | iso-C ₃ H ₇ |
| 78 | do. | do. | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ |
| 79 | do. | do. | -C ₄ -H ₉ -terc. |
| 80 | do. | do. | amilo terc. |
| 81 | do. | do. |  |
| 82 | do. | do. |  |

| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₆ |
|---------|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| 83 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₄ CN |  |
| 84 | do. | do. | -NH ₂ |
| 85 | do. | do. | -N(CH ₃) ₂ |
| 86 | do. | do. |  |
| 87 | do. | do. |  |
| 88 | do. | do. | -NH-  |
| 89 | -CH ₃ | -CH ₃ | -CH ₃ |
| 90 | do. | do. | -C ₃ H ₆ -OCH ₃ |
| 91 | do. | do. | -C ₂ H ₅ |
| 92 | do. | do. |  |
| 93 | do. | do. |  |
| 94 | do. | do. | -NH ₂ |
| 95 | do. | do. | -N(CH ₃) ₂ |
| 96 | do. | do. | -N  |
| 97 | do. | do. |  |

| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₆ |
|---------|---|---|--|
| 98 | -CH ₃ | -CH ₃ | -NH-  |
| 99 | do. | do. |  |
| 100 | do. | -C ₂ H ₄ OH | -CH ₃ |
| 101 | do. | do. | -C ₂ H ₅ |
| 102 | do. | do. | -C ₂ H ₄ -OH |
| 103 | do. | do. | -C ₃ H ₆ -OCH ₃ |
| 104 | -C ₂ H ₅ |  | -C ₂ H ₅ |
| 105 |  | H | -CH ₃ |
| 106 | do. | H | -C ₂ H ₅ |
| 107 | do. | H | -C ₃ H ₆ -OCH ₃ |
| 108 | do. | H | iso-C ₃ H ₇ |
| 109 | do. | H | -C ₄ H ₉ -terc. |
| 110 | do. | H | -NH ₂ |
| 111 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |  |

En la Tabla III siguiente, se indica la estructura de ulteriores colorantes que pueden producirse de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3. Dichos colorantes corresponden a la fórmula



en la que R₁ a R₆ tienen los significados indicados en las columnas.

Los aniones A[⊖] pueden ser aquellos indicados en esta Memoria.

Aplicados sobre una materia de poliéster modificado por grupos aniónicos, los colorantes proporcionan tinturas en matices amarillos verdosos con fluorescencia amarilla a amarillo-verdosa.

TABELA III








| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|---------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|---|--|
| 112 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 113 | do. | do. | H | H | -C ₃ H ₇ | -C ₃ H ₇ |
| 114 | do. | do. | H | H | -CH ₃ |  |
| 115 | do. | do. | H | H |  | do. |
| 116 | -CH ₃ | do. | H | -CH ₃ | H | -C ₂ H ₅ |
| 117 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₄ -CN | H | H | -CH ₃ | -CH ₃ |
| 118 | do. | do. | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 119 | -CH ₃ | -CH ₃ | -CH ₃ | H | H | -CH ₃ |
| 120 | do. | do. | H | -CH ₃ | H | -C ₃ H ₆ -O-CH ₃ |
| 121 | do. | do. | H | H | -CH ₃ | do. |



TABLA III


| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|---------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|
| 112 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H | H |
| 113 | do. | do. | H | H |
| 114 | do. | do. | H | H |
| 115 | do. | do. | H | H |
| 116 | -CH ₃ | do. | H | -CH ₃ |
| 117 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₄ -CN | H | H |
| 118 | do. | do. | H | H |
| 119 | -CH ₃ | -CH ₃ | -CH ₃ | H |
| 120 | do. | do. | H | -CH ₃ |
| 121 | do. | do. | H | H |


TABLE III


| R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|------------------|------------------|---|--|
| H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| H | H | -C ₃ H ₇ | -C ₃ H ₇ |
| H | H | -CH ₃ |  |
| H | H |  | do. |
| H | -CH ₃ | H | -C ₂ H ₅ |
| H | H | -CH ₃ | -CH ₃ |
| H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| -CH ₃ | H | H | -CH ₃ |
| H | -CH ₃ | H | -C ₃ H ₆ -O-CH ₃ |
| H | H | -CH ₃ | do. |

| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|---------|---|------------------------------------|----------------|----------------|--|--------------------------------|
| 122 | -CH ₃ | -CH ₃ | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 123 | do. | do. | H | H |  | -CH ₃ |
| 124 | do. | -C ₂ H ₄ -OH | H | H | -CH ₃ | do. |
| 125 | do. | do. | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 126 |  | H | H | H | -CH ₃ | -CH ₃ |
| 127 | do. | H | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 128 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H | H | R ₅ junto con R ₆ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| 129 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| 130 |  | H | H | H | do. | do. |
| 131 | do. | H | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |

| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|---------|---|------------------------------------|----------------|----------------|
| 122 | -CH ₃ | -CH ₃ | H | H |
| 123 | do. | do. | H | H |
| 124 | do. | -C ₂ H ₄ -OH | H | H |
| 125 | do. | do. | H | H |
| 126 |  | H | H | H |
| 127 | do. | H | H | H |
| 128 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H | H |
| 129 | do. | do. | H | H |
| 130 |  | H | H | H |
| 131 | do. | H | H | H |

| R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|------------------------------------|----------------|----------------|--|--------------------------------|
| -CH ₃ | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| do. | H | H |  | -CH ₃ |
| -C ₂ H ₄ -OH | H | H | -CH ₃ | do. |
| do. | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| H | H | H | -CH ₃ | -CH ₃ |
| H | H | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| -C ₂ H ₅ | H | H | R ₅ junto con R ₆ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| H | H | H | do. | |
| H | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |

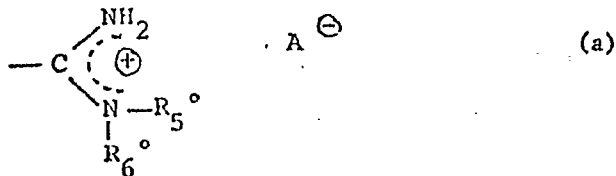
| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|---------|---|--------------------------------|----------------|----------------|--|----------------|
| 132 |  | H | H | H | R ₅ junto con R ₆ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | R ₆ |
| 133 | do. | H | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - | |
| 134 | -CH ₃ | -CH ₃ | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| 135 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| 136 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| 137 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - | |
| 138 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| 139 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| 140 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| 141 | do. | do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - | |

| Ej. No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | |
|------------|---|--------------------------------|----------------|----------------|-----|
| 132 |  | H | H | H | - |
| 133 | do. | H | H | H | -C |
| 134 | -CH ₃ | -CH ₃ | H | H | |
| 135 | do. | do. | H | H | -CH |
| 136 | do. | do. | H | H | - |
| 137 | do. | do. | H | H | -C |
| 138 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H | H | |
| 139 | do. | do. | H | H | -CH |
| 140 | do. | do. | H | H | - |
| 141 | do. | do. | H | H | -C |

| R_2 | R_3 | R_4 | R_5 | R_6 |
|--------------------------------|-------|-------|--|-------|
| H | H | H | R_5 junto con R_6 -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| H | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - | |
| -CH ₃ | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - | |
| -C ₂ H ₅ | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - | |
| do. | H | H | -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - | |

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de un colorante catiónico que es un derivado de cumarina o de cumarin-imida, exento de grupos sulfo, el que lleva en la posición 7 un grupo amino, opcionalmente sustituido y en la posición 3 lleva un grupo catiónico de fórmula (a),



en la que A^{\ominus} significa un anión,

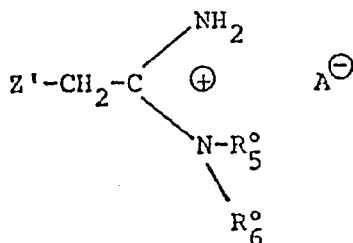
o bien R_5° significa hidrógeno, o un grupo alquilo o cicloalquilo en caso dado sustituidos, y

R_6° significa hidrógeno, o un grupo alquilo o cicloalquilo en caso dado sustituidos, o, cuando R_5° significa hidrógeno, la R_6° también puede ser hidroxilo, naftilo, un grupo amino o alcoxi en caso dado sustituidos, o un grupo fenilo mono-sustituido por fenoxi, por clorofenoxi, por bencilo, por amino o por alquil- C_1-C_4 -amino,

o bien R_5° y R_6° , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidas, significan un heterociclo no-aromático, y la línea punteada indica que la carga positiva es sin localizar,

caracterizándose el procedimiento porque se reacciona un derivado de

anilina, sustituido en la posición 3 por hidroxilo o por alcoxi, en la posición 4 por un grupo aldehído o ceto y en la posición 6 eventualmente por halógeno o por alquilo y opcionalmente, N-sustituido con un compuesto de fórmula II,



II

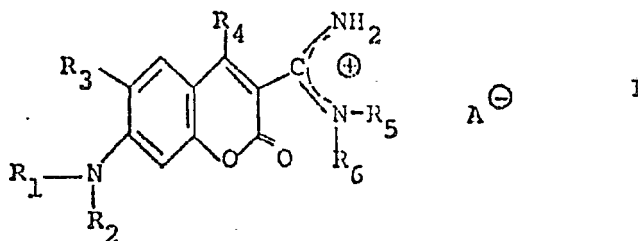
en la que Z' significa $\begin{array}{c} \text{Z} \\ \text{C} \\ \text{O-R}_o \end{array}$ o -CN,

Z significa O o NH,

R_o significa alquilo C₁-C₄, y

A[⊖], R₅[∘] y R₆[∘] son tales como definidas más arriba.

2^a : Un procedimiento según la reivindicación 1, para la producción de un compuesto de fórmula I,



I

en la que A[⊖] es tal como definida en la reivindicación 1,

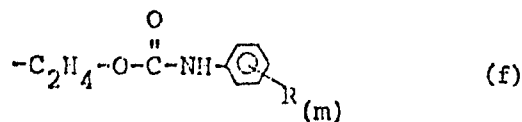
o bien R₅ significa hidrógeno; alquilo C₁-C₆ sin sustituir o mono-sustituido por hidroxilo, por fenilo, por fenoxi o por alcoxi C₁-C₄; o ciclohexilo sin sustituir o sustituido por un máximo de tres

radicales alquilo C_1-C_4 , y

R_6 significa hidrógeno; alquilo C_1-C_6 ; ciclopentilo; o ciclohexilo sin sustituir o sustituido por un máximo de tres radicales alquilo C_1-C_4 ; o, cuando R_5 es hidrógeno, la R_6 también puede significar hidroxilo; alcoxi C_1-C_4 ; amino; mono- o di-alquil- (C_1-C_4) -amino; fenilamino; bencil-amino; morfolino; pirrolidino; naftilo; o un grupo fenilo mono-sustituido por fenoxi, por monoclorofenoxi, por amino, por monoalquil- (C_1-C_4) -amino o por bencilo,

o bien R_5 y R_6 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un heterociclo no-aromático de 5 o 6 miembros, que contiene eventualmente un ulterior heteroátomo,

o bien R_1 significa hidrógeno; fenilo; ciclohexilo; alquilo C_1-C_6 sin sustituir o sustituido por un máximo de 2 átomos de halógeno o por un grupo que se selecciona entre hidroxilo, ciano, alcoxi- C_1-C_4 , fenilo, fenoxi, benzoiloxi, benciloxi, carboxamida, alcoxi- (C_1-C_4) -carbonilo o benzoilo; o significa un radical (f),



en donde R significa halógeno, alquilo C₁-C₄
o alcoxi, y

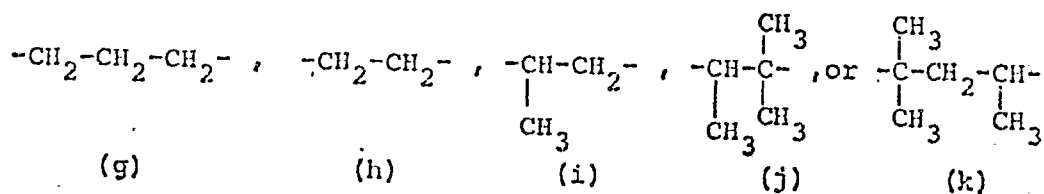
m es cero, 1 o 2,

y R₂ significa hidrógeno; alquilo C₁-C₄ sin sustituir
o sustituido por un máximo de 2 átomos de haló-
geno o por un grupo que se selecciona entre hi-
droxi, ciano, alcoxi C₁-C₄, fenilo, fenoxi,
alcoxi-(C₁-C₄)-carbonilo, benciloxi, carboxamida
o benzoiloxi; o significa un radical (f), según
definido más arriba,

o bien R₁ y R₂, junto con el nitrógeno, forman un ciclo no-aro-
mático de 5 o 6 miembros, que contiene eventual-
mente un ulterior heteroátomo,

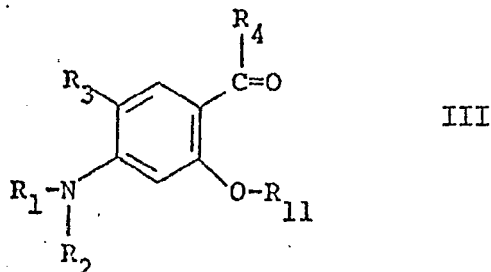
o bien R₃ significa hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄,

o bien R₃, junto con R₂, significa un radical de puente
de fórmula (g) a (k),



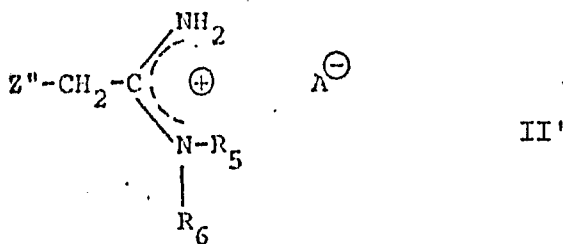
y R₄ significa hidrógeno, bencilo o alquilo C₁-C₄,
caracterizándose el procedimiento porque

se reacciona un compuesto de fórmula III,



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son tales como definidas más arriba, y

R_{11} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , con un compuesto de fórmula II',



en la que R_5 , R_6 y A^- son tales como definidas más arriba,

Z'' significa $-C(=O)-O-R_0$ o $-CN$, y

R_0 significa alquilo C_1-C_4 ,

3ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COLORANTE CATIONICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 1 de Julio de 1975
BERNARDO UNGRIA
P.P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'BU' or similar, with a long, sweeping underline that extends downwards and to the left.