

CORB, DOGP 3 4 2071A

CONCEPCIÓN PATENTE DE INVENCION
Le A 15.777-Sp.
CONCEPCIÓN

25 OCT. 1976

Memoria Descriptiva

sobre:

PRECEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS
EXENTOS DE GRUPOS SULFO.

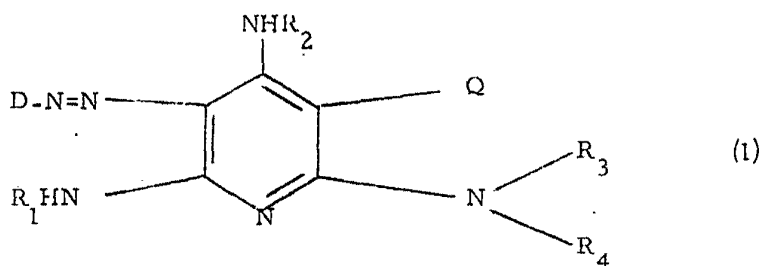
=====

849

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal-
Alemana.

=====

Constituye el objeto de la invención un
procedimiento para preparar colorantes azóicos exen-
tos de grupos sulfo, de fórmula



en la que D es un radical benceno sustituido por sustituyentes con valores ζ_p -positivos o un radical tiazolil-2- o benzotiazolil-2 - eventualmente sustituido,

R_1 y R_2 son un radical alquilo de C_1 a C_4 lineal no sustituido,

5 R_3 es alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido,

R_4 es hidrógeno; alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido o conjuntamente con R_3 bajo inclusión del átomo N un heterociclo de 5 o 6 miembros, y

10 Q es hidrógeno, un grupo ciano o un grupo carbonamida o éster de ácido carboxílico eventualmente sustituido.

Los colorantes obtenidos por la invención son útiles para teñir materiales hidrófobos sintéticos.

15 Substituyentes apropiados en D con valores ζ_p positivos son tales como los citados en : H.A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1970, o son particularmente sustituyentes no iónicos atrayentes de electrones, usuales en la química de colorantes, y el grupo carboxilo.

Radicales R_1 y R_2 preferidos son radicales metilo.

20 Los radicales alquilo R_3 y R_4 tienen preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono y pueden estar sustituidos por ejemplo por -

un grupo ciano, amino, hidroxilo, alcoxi de C_1 a C_8 o alcoxi = carbonilo de C_1 a C_5 .

5. Como radicales cicloalquilo entran en consideración preferiblemente radicales ciclohexilo que pueden estar substituidos por ejemplo por 1 a 3 radicales metilo.

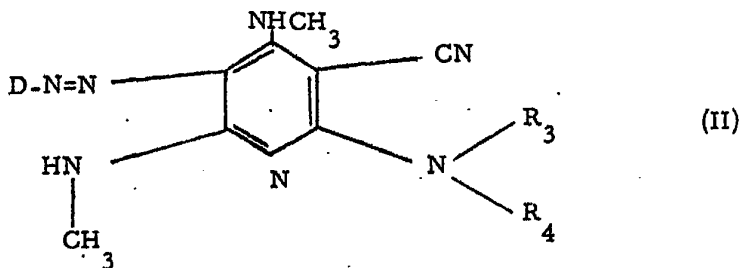
Radicales aralquilo R_3 y R_4 apropiados son preferiblemente radicales bencilo y feniletílicos que pueden estar substituidos por ejemplo 1 a 3 veces por cloro, alquilo de C_1 a C_4 o alcoxi de C_1 a C_4 .

10 Radicales arilo R_3 y R_4 apropiados son sobre todo radicales fenilo eventualmente substituidos 1 a 3 veces por alquilo de C_1 a C_4 , alcoxi de C_1 a C_4 , halógeno o ciano, entendiéndose bajo halógeno particularmente fenilo.

15 Heterociclos apropiados susceptibles de ser formados por R_3 y R_4 conjuntamente, son: pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina y N-metilpiperacina, imidazol.

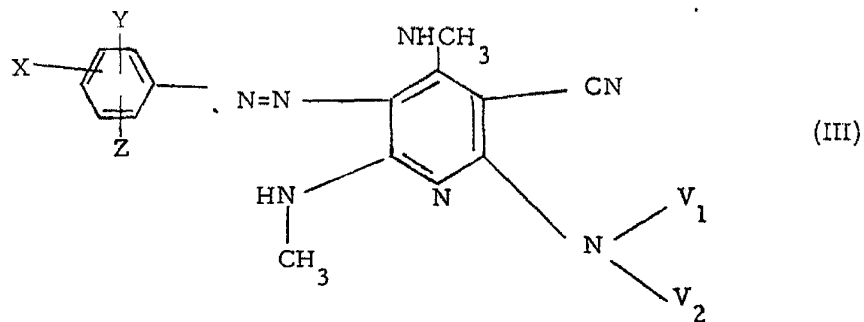
20 Radicales Q apropiados son, además del preferido grupo ciano, sobre todo radicales alcoxycarbonilo de C_1 a C_4 , el radical carbamoilo, así como radicales de la fórmula $-CONT_1T_2$, en la cual T_1 y T_2 corresponden en sus significados a aquellos de R_3 y R_4 .

Colorantes preferidos son tales de la fórmula:



en la cual D, R₃ y R₄ tienen los significados arriba indicados.

Colorantes particularmente preferidos son tales de la fórmula



5 en la que X es NO₂, CN, CONH₂, CONW₃W₄, COW₃, COOW₄, CF₃, CL, F, Br, SO₂W₃, SOW₃, SO₂NH₂, SO₂NW₃W₄, SO₂OW₃, SCN, o un radical fenilazo sustituido por X, Y y Z, teniendo W₃ la misma definición que R₃ y W₄ que R₄; Y y Z son H o X; V₁ es alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado, alquileno (C₂ a C₄)-OH, alquileno (C₂ a C₄)-O-alquilo (C₁ a C₄), cianoetilo, fenil-alquilo (C₁ a C₃), fenilo o tolilo, V₂ es V₁ igual o diferente o hidrógeno o V₂ conjuntamente con V₁ bajo inclusión del átomo N forma un anillo de pirrolidina, piperidina o morfina.

10

Dentro del cuadro de la fórmula III a su vez son preferidos tales colorantes, en los cuales

15 X = NO₂, SO₂CH₃, SO₂C₂H₅, SO₂OCH₃, SO₂OC₂H₅, SO₂NH₂, SO₂NHCH₃, SO₂NHC₂H₅, SO₂N(CH₃)₂ o SO₂N(C₂H₅)₂;

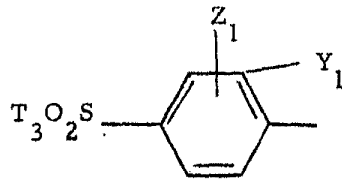
Y = H, NO₂, CN, CL, Br o CF₃ y

Z = H, Cl, Br, CN.

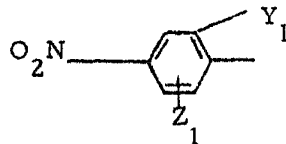
Particularmente son preferidos los colorantes de la -

fórmula III, cuyo componente diazótico se deriva de los siguientes radicales:

A)



B)



5

en las cuales

$Y_1 = H, Cl, Br, NO_2, CN$ o SO_2W_3 ,

$Z_1 = H, Cl, Br$ o CN y

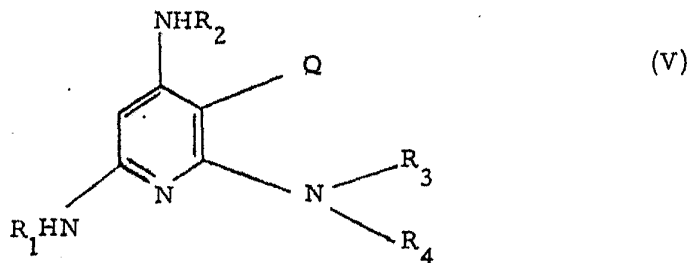
$T_3 =$ metilo, etilo, NH_2 , $NHCH_3$, NHC_2H_5 , NH -bencilo, NHC_2H_4OH ,
 $N(CH_3)_2$ o $N(C_2H_5)_2$.

10

Los nuevos colorantes azóicos son obtenidos si aminas diazotadas de fórmula:



en la cual D tiene el significado arriba definido, se copulan con componentes de copulación de fórmula:



La copulación de las aminas diazotadas IV con los -
compuestos V precede de un modo en si conocido en un medio debil-
mente ácido, neutro o debilmente alcalino acuoso o organico-acuoso,-
siendo oportunamente recomendable la adición de un agente ligador de
5 ácidos, tal como por ejemplo acetato de sodio.

Como componentes diazóticos apropiados de la fórmula
IV, a título de ejemplo, sean mencionados,

3- o 4-amino-benzotrifluoruro,
2- 3- o 4-cloroanilina,
10 2-, 3- o 4-bromoanilina,
2-, 3- o 4-nitroanilina,
2-, 3- o 4-cianoanilina,
2, 3-, 2, 4-, 2, 5- o 3, 4-dicloroanilina,
2, 3-, 2, 4-, 2, 5- o 3, 4-dibromoanilina,
15 2, 4, 5-, 2, 4, 6- 3, 4, 5- o 3, 4, 6-tricloroanilina
4-cloro-2-amino-benzotrifluoruro,
5-cloro-2-amino-benzotrifluoruro,
5-nitro-2-amino-benzotrifluoruro,
2-cloro-4-nitroanilina,
20 2-bromo-4-nitroanilina
2-ciano-4-nitroanilina
4-cloro-2-nitroanilina
4-bromo-2-nitroanilina
4-ciano-2-nitroanilina
25 2, 5- o 2, 6-dicloro-4-nitroanilina,
2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina,
2-cloro-5-bromo-4-nitroanilina,
2-cloro-5-ciano-4-nitroanilina,
2, 5- o 2, 6-dicloro-4-nitroanilina,
30 2, 4-dinitroanilina

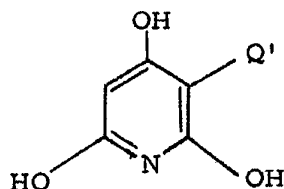
- 5-cloro o 6-cloro-2,4-dinitroanilina
5-bromo o 6-bromo, 2,4-dinitroanilina;
2,4,6-trinitroanilina
1-amino-2-ciano-5-cloro-benceno,
5 4-ciano-3-nitroanilina,
2,5-dicloro-4-ciano-anilina,
1-amino-2,4-dicianobenceno,
1-amino-2,4-dicianobenceno,
1-amino-2,6-diciano-4-nitrobenceno,
10 1-amino-2,5-diciano-4-metil-sulfona,
1-amino-2-cloro-4-metil-sulfona,
1-amino-2-cloro-4-etil-sulfona,
1-amino-2,5-dicloro-4-metil-sulfona,
2-amino-2,5-dicloro-4-etil-sulfona,
15 2-metilsulfonil-4-nitroanilina
4-metilsulfonil-2-nitroanilina,
4-metilsulfonilanilina,
4-etilsulfonilanilina,
4-butilsulfonilanilina,
20 4-bencilsulfonilanilina,
2-, 3- o 4-amino-acetofenona,
2-amino-5-nitro-acetofenona,
2-, 3- o 4-amino-benzofenona,
4-amino-5-nitro-benzofenona,
25 ácido-2-, 3- o 4-amino-benzoico,
éster etílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,
éster n-butílico de ácido-2-, 3- o 4-amino-benzóico
éster ciclohexílico de ácido-2-, 3- o 4-amino-benzóico;
amida de ácido 2-, 3-, o 4-amino-benzóico,
30 monometilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,

dimetilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,
etilenimida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,
isopropilamida de ácido 2-, 3- o 4- amino-benzóico,
diethylamida de ácido 2-, 3-, o 4-amino-benzóico,
5 ácido-3-amino-cinámico,
ácido-4-amino-fenilacético,
di-n-butylamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,
morfolida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,
anilida de ácido-2-, 3- o 4-amino-benzóico,
10 N-metilanilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benzóico,
tiocionato de 4-amino-fenilo,
2-fluor-4-nitro- anilina,
éster etílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
éster fenílico de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
15 amida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
monometilamida de ácido 2-, 3- o 4 amino-benceno sulfónico,
dimetilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
etilenimida de ácido-2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
monoetilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
20 dietilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
di-n-butylamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
morfolida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
ciclohexilamida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
anilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico,
25 N-metilanilida de ácido 2-, 3- o 4-amino-benceno-sulfónico.
dimetilamida de ácido-1-cloro-2-amino-benceno-4-sulfónico,
-etoxi-etilamida de ácido 1-cloro-2-amino-benceno-5-sulfónico,
amida de ácido-1-cloro-3-amino-benceno-4-sulfónico,
dimetilamida de ácido-1-cloro-4-amino-benceno-2-sulfónico,
30 amida de ácido-1, 4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,

- metilamida de ácido-1,4-dicloro 2-amino 5-bencenosulfónico,
dimetilamida de ácido-1, 4-dicloro 2-amino-5-bencenosulfónico,
etilamida de ácido-1, 4, dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,
dietilamida de ácido-1, 4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,
5 N-butilamida de ácido 1,4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,
morfolida de ácido 1,4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,
ciclohexilamida de ácido 1,4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,
bencilamida de ácido 1,4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico,
5-nitro-2-amino-tiazol,
10 2-amino-benzotiazol,
2-amino-6-metoxi-benzotiazol,
2-amino-6-nitro-benzotiazol,
2-amino-6-cloro-benzotiazol,
2-amino-6-metilsulfonyl-benzotiazol,
15 2-amino-6-tiocianato-benzotiazol,
4-amino-azo-benceno,

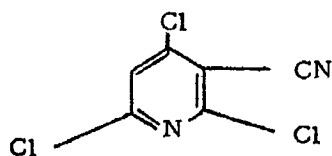
Para la producción de los componentes de copulación
V varios caminos de síntesis se recomienda.

20 Un procedimiento se caracteriza porque compuestos de
la fórmula VI



(VI)

en la cual Q' representa CN o un grupo carbonamida, por tratamien-
to con POCl_3 y/o PCl_5 -convenientemente en presencia de bases ter-
ciarias orgánicas -se transforman en los compuestos de la fórmula -
VII -



(VII)

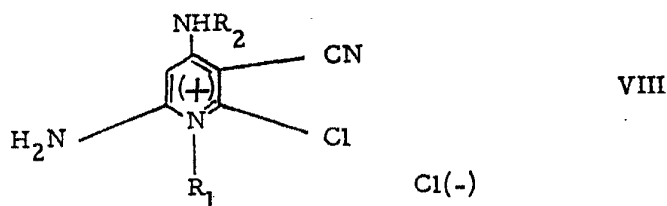
subsiguientemente se intercambian los átomos de halógeno contenidos en los últimos por grupos amino o radicales de heterociclos de nitrógeno más arriba detalladamente definidos y, en el caso deseado, subsiguientemente se transforma el grupo ciano en forma en sí conocida en un grupo amido o éster (compárese: por ejemplo solicitud de Patente holandesa 7.216.930).

La transformación del grupo ciano en un grupo amida puede ser efectuada también en el compuesto de la fórmula VII, por ejemplo por tratamiento con ácido sulfúrico al 70-90% a 70-100°C (compárese: Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana 2.062.717).

Los compuestos de la fórmula VI son conocidos (Compárese: Arch. Pharm. 296, 501 (1963)). Su transformación en los compuestos VII procede a temperaturas de 100 a 160°C, eventualmente en presencia de bases orgánicas terciarias apropiadas, tales como piridina y N,N-dimetilanilina.

Como disolventes para la reacción de intercambio son apropiados por ejemplo metanol, etanol, butanol, acetona, β -metoxietanol, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida o éter dimetílico de etilenglicol. Las reacciones pueden ser llevadas a cabo también bajo presión. Para ligar el ácido clorhídrico gaseoso liberado en la reacción con aminas, se emplea ya sea amino en exceso o sea un agente ligador de ácidos, tal como Na_2CO_3 , NaHCO_3 o MgO .

Un método ulterior para la producción de los compuestos V se caracteriza porque sales de piridinio de la fórmula VIII



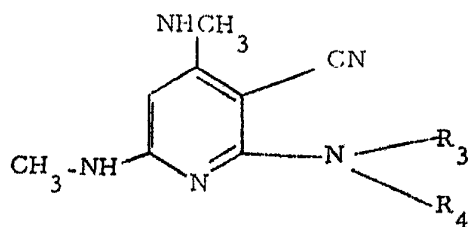
se hacen reaccionar con por lo menos 2 equivalentes de una amina - HNR_3R_4 a temperaturas de 80 a 200°C, preferiblemente de 120 a 150°C, y se transforma el grupo ciano del modo en sí conocido en un grupo éster o amida.

5 Aminas NHR_3R_4 apropiadas son por ejemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, β -metoxietilamina- β -etoxietilamina, 3-hidroxipropilamina-(1)-3-metoxipropilamina-(1), 3-etoxipropilamina-(1), 3-butoxipropilamina-(1), éter 3-aminopropil-2-etil-hexílico, 4-hidroxibutilamina-(1), 4-etoxi-butilamina-(1); 1,4-diaminobutano, 1-amino-4-dimetilaminobutano; dimetilamino, dietilamino, di-iso-propilamina, di-n-propilamina, di-n-butilamina, metilbutilamina, etilbutilamina, metilhexilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina-N-metilpiperacina-ciclohexilamina-4-amino-1-metilciclohexano, aminometil, ciclohexano; anilina, -
10 orto-, meta- o para -aminotolueno; bencilamina- 1-amino-1-feniletano, 1-amino-2-feniletano.

La reacción de VIII con estas aminas procede ya sea en amina en exceso o en presencia de un disolvente indiferente, tal como por ejemplo cloroformo, acetonitrilo, tetrahidrofurano y otros, -
20 eventualmente bajo presión.

Las sales de piridinio VIII son en parte conocidas de - Angew. Chemie 84, 1184 (1972) o son obtenibles según el procedimiento ahí descrito.

25 Componentes de copulación V apropiados son, por ejemplo los compuestos detallados en la siguiente table, de la fórmula general IX:



(IX)

(IX)	R ₃	R ₄
	H	CH ₃
	H	C ₂ H ₅
	H	C ₃ H ₇
	H	C ₄ H ₉
5	H	CH ₂ -Fenilo
	H	CH ₂ -CH ₂ -Fenilo
	H	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	H	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
	H	CH ₂ -CH ₂ -OC ₄ H ₉
10	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OC ₄ H ₉
	H	-(CH ₂) ₃ -O-CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₄ -CH ₃
	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
15	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN
	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NHCH ₃
	H	CH ₂ -CH ₂ -OCOCH ₃
20	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCOC ₂ H ₅
	H	CH ₂ -COOCH ₃
	H	CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₃
	H	CH ₂ -CH ₂ -COOC ₂ H ₅
	H	CH ₂ -CH ₂ -COOH
25	H	Ciclohexil
	H	CH ₂ -Ciclohexil
	CH ₃	CH ₃

(IX)	R ₃	R ₄
28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
29	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
5 30	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
31	CH ₃	C ₄ H ₉
32	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
33		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂
34		-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -
10 35		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂
36	-CH ₂ -CH ₂ -NCH ₃ -CH ₂ -CH ₂	
37	-CH=N-CH=CH-	

Los nuevos colorantes o sus mezclas entre sí o con otros colorantes se prestan muy bien para teñir y estampar sobre cuerpos configurados de materiales hidrófobos sintéticos, tales como por ejemplo poliolefinas, compuestos de polivinilos, 2,5 - acetato de celulosa y particularmente materiales de triacetato de celulosa y materiales de poliésteres. Sobre estos materiales producen, según los usuales procedimientos de teñir y estampar, teñiduras y estampados amarillos hasta rojos de buenas propiedades de resistencia particularmente de buena resistencia a la luz y a la sublimación. Además, la de hacerse resaltar la buena capacidad de afinidad y de estructuración de los colorantes en la teñidura de materiales de fibras de poliéster en baño acuoso en el procedimiento de agotamiento del baño.

25 Producción de los compuestos de partida (VI) y (VII), respectivamente.

Ejemplo 1

Nitrilo de ácido 2,4,6-trihidroxi-nicotínico (X)

5 A una solución de 11,5 partes de sodio en 400 partes -
en volumen de etanol absoluto se agregan 40 partes de éster dietílico -
de ácido malónico, 28,2 partes de éster etílico de ácido cianoacético -
y 4,25 partes de amoníaco (como solución etanólica al 25% aproximada
mente) y se calienta la mezcla 8 a 10 horas en el autoclave a 110-120°
C. Después del enfriamiento, el producto de reacción es recogido por
succión y disuelto en agua. Por mezclamiento de la solución acuosa -
con ácido clorhídrico, el producto de reacción es precipitado. Después
de recoger por succión y de secar, se obtienen 29 partes (77,5% de la
10 teoría) de nitrilo de ácido 2,4,6-trihidroxi-nicotínico en bruto (X) que
es suficientemente puro para la elaboración ulterior en nitrilo de ácido
2,4,6-tricloro = nicotínico (XI). Una prueba purificada según las indica
ciones de K.E. Schulte y R. Mang (Arch. Phar. 296 (1963) 509) compro
bó ser idéntico con el producto obtenido por los mismos autores a par
15 tir de éster dietílico de ácido malónico y de cianoacetamida en presen
cia de etilato de sodio.

Ejemplo 2:

Nitrilo de ácido 2,4,6-tricloronicotínico (XI)

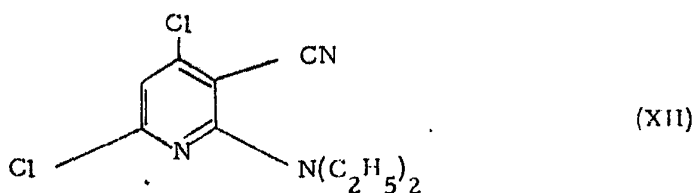
20 Se calientan 304 partes de nitrilo de ácido 2,4,6-trihi
droxinicotínico (X) conjuntamente con 2000 partes en volumen de oxiclo
ruro de fósforo durante 6 horas en el autoclave a 150°C, en lo que, -
por descarga del ácido clorhídrico gaseoso formado, se procura no de
jar subir la presión a más de 10 atmósferas de presión relativa. Sub
siguientemente, de la solución parda clara se elimina por destilación -
25 bajo presión reducida el oxicluro de fósforo hasta donde sea posible
y entonces se introduce el residuo de agua helada. Se agita durante 2
a 3 horas hasta que los compuestos de fósforo lleguen a ser totalmen
te hidrolizados, en lo que por adición oportuna de hielo no se deja su
bir la temperatura de la suspensión acuosa a más de 25°C. Subsiguien
30 temente se recoge por succión la substancia precipitada en estado cris

talino y se la lava muy bien con agua. Después de la deshidratación en vacío, se obtienen 331 partes (80% de la teoría) de nitrilo de ácido 2, 4, 6-tricloronicotínico (XI) del P. f = 110-115°C, que pueden purificarse por redisolución en unas 3000 partes en volumen de nafta de lavar. -
5 Rendimiento, después de la redisolución, bajo elaboración de la lejía madre: 304 partes (70% de la teoría), Cristales de color pardo claro del P. f = 112-115°C (Literatura: 112°, 117°C).

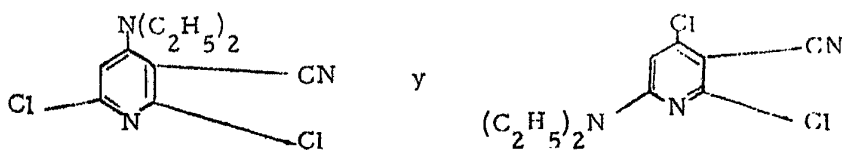
Producción del componente de copulación (V):

Ejemplo 3:

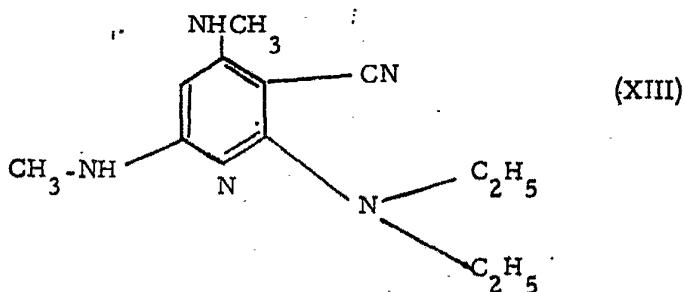
10 20,75 partes de nitrilo de ácido 2,4,6-tricloro nicotínico (XI), en 150 partes en volumen de dimetilformamida se mezclan paulatinamente con 16 partes de dietilamina, procurándose por refrigeración exterior que la temperatura de la mezcla de reacción no suba a más de 40°C. A esta temperatura se agita hasta que por cromatografía
15 de capa delgada (gel de sílice, eluyente = cloruro de metilo, observación bajo luz ultravioleta, longitud onda = 254 mm) deja de comprobarse la existencia de producto de partida. Subsiguientemente se introduce la mezcla de reacción en agua helada y se recoge por succión. Después del secamiento, se obtienen unas 21 partes de un producto en bruto que
20 funde a 106-116°C. Por redisolución. Del mismo, por redisolución en metanol, se obtienen 17 partes de un compuesto que funde a 124 - 126°C, de la fórmula probable (XII).



La lejía madre contienen pequeñas cantidades de los compuestos isómeros



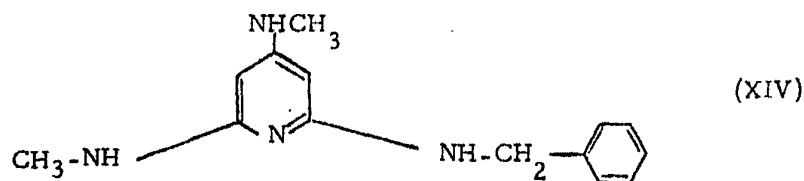
24,4 partes de 2-dietilamino-3-ciano-4,6-dicloropiridina (XII) se suspenden en unas 250 partes de una solución acuosa al 30% de metilamina y se calienta la suspensión durante 5 horas en el autoclave a 140 - 150°C. Subsiguientemente se enfría hasta aproximadamente 0°C, por filtración a succión se separa la pasta cristalina amarillenta y, después del secamiento, se obtienen unas 19 partes de un compuesto de la fórmula probable (XIII).



que, después de la recrystalización en etanol, funde a 130-132°C bajo descomposición.

Ejemplo 4:

23,3 partes de cloruro de 2-cloro-3-ciano-4-metilamino-6-amino-N-metil-piridinio (preparado según A.L. Cossey et al, Angew - Chemie 84, 1184 (1972) son introducidas en unas 100 partes de bencilamina y calentadas durante 3 a 4 horas a 130°C. Después del enfriamiento hasta aproximadamente 50°C, se vierte la solución en unas 300 partes de agua helada, sepárandose un aceite amarillento que lentamente se cristaliza. Se recoge por filtración a succión, se lava, se deshidrata y se obtienen 19 a 20 partes del compuesto (XIV)

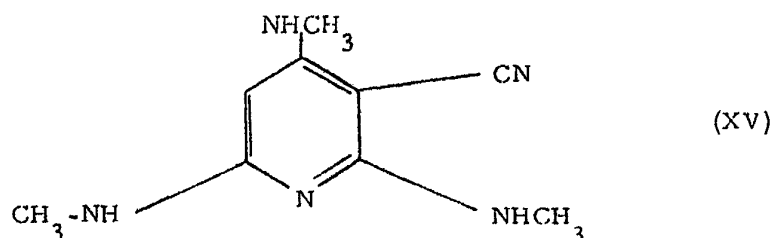


que, después de la recristalización en etanol, funde a 148-153°C bajo descomposición.

Ejemplo 5

5 Se calientan 23,3 partes de cloruro de 2-cloro-3-ciano-4-metilamino-6-amino-N-metil-piridinio en 250 partes de una solución acuosa al 30% de metilamina durante 5 horas en el autoclave a 130°C.

10 Subsiguientemente se enfría la mezcla de reacción hasta 0°C; por filtración a succión se separan los cristales debilmente pardos, se los lavan con un poco de agua y, después del secamiento, se obtienen aproximadamente 12 a 13 partes del compuesto de la fórmula (XV)

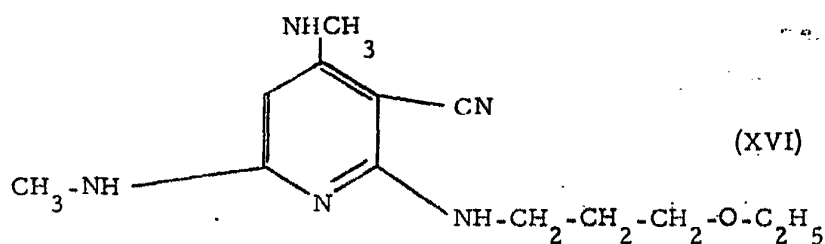


que, después de la recristalización en etanol, funde a 153-154°C (descomposición).

Ejemplo 6:

15 Se calientan 23,3 partes de cloruro de 2-cloro-3-ciano-4-metilamino-6-amino-N-metil-piridinio en 100 partes de γ -etoxipropilamina durante 4 horas a 120-125°C. Subsiguientemente se elimina por destilación en vacío la γ -etoxipropilamina en exceso y se recoge el aceite de color amarillo claro que queda en unas 200 partes de ácido acético acuoso. Según verificación analítica, la solución contiene aproximadamente 23 partes del compuesto de la fórmula (XVI)

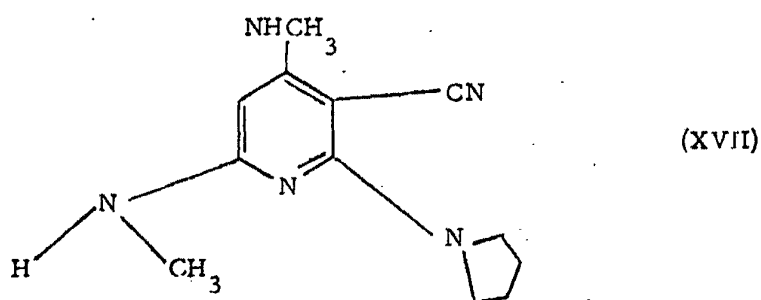
20



y sin purificación es empleado para reacciones ulteriores.

Ejemplo 7:

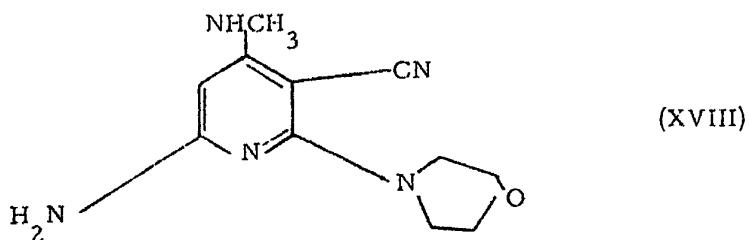
5 Se suspenden 23,3 partes de cloruro de 2-cloro-3-ciano-4-metilamino-6-amino-N-metil-piridinio en 150 partes de pirrolidina y se calienta la suspensión durante 5 horas en el autoclave a 150° C. Subsiguientemente, por destilación, se elimina la pirrolidina en ex
ceso en forma más completa posible; al residuo aceitoso-pardo todavía
caliente se agregan unas 100 partes de etanol, se calienta durante apro
ximadamente 10 minutos hasta la ebullición, entonces se enfría hasta -
10 18°C, por filtración a succión se separa la pasta cristalina amarillenta, y se la lava con mucha agua. Después del secamiento, se obtienen
aproximadamente 19 partes del compuesto (XVII) como polvo debilmente
amarillo. P. f = 161-164°C (descomposición).



Ejemplo 8:

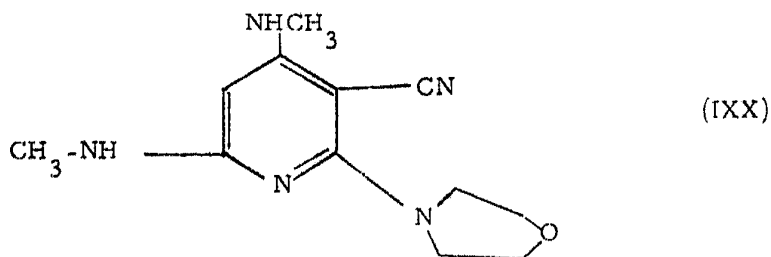
Se calientan 23,3 partes de cloruro de 2-cloro-3-ciano-4-metilamino-6-amino-N-metil-piridinio en 100 partes de morfolina durante aproximadamente 2 horas a 120-128°C. Se enfría hasta 0°C, se-

separa por filtración el precipitado de color amarillo claro, se lo lava con mucha agua y, después del secamiento se obtienen unas 8 partes - de un compuesto que según espectro de masa y espectro de resonancia magnética nuclear (RMN), corresponde a la fórmula probable (XVIII)



5 cuya formación puede ser explicada por desmetilación del producto de reacción "normal".

El filtrado obtenido después de la separación del compuesto (XVIII), es concentrado hasta la sequedad y el aceite pardo viscoso que queda, es recogido en más 150 partes de ácido acético glacial. Según verificación analítica, esta solución contiene aproximadamente -
10 14 partes del compuesto (IXX).



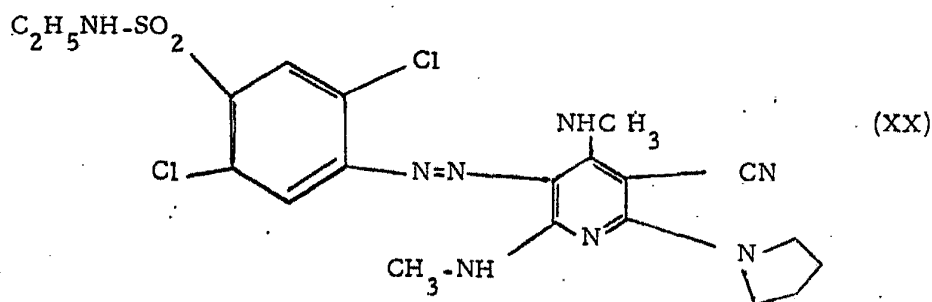
que sin purificación puede ser empleado para reacciones ulteriores.

Producción de los colorantes (I):

Ejemplo 9:

15 26,9 partes de N-etilamida de ácido 1,4-dicloro-2-amino-5-bencenosulfónico son diazotados en forma conocida en ácido sulfú-

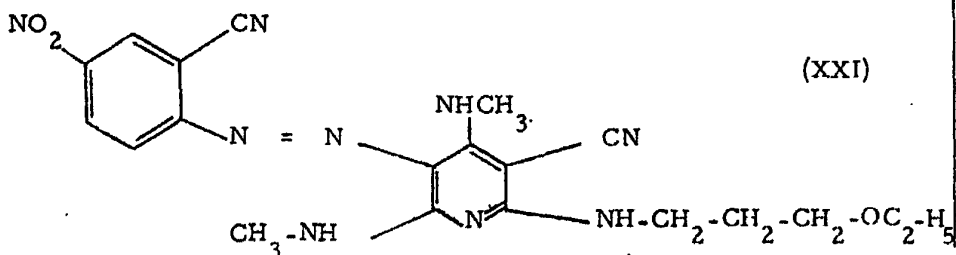
rico con ácido nitrosulfúrico y son unidos con una solución de 23,1 partes de 2-pirrolidino-3-ciano-4,6-bis-(metilamino)-piridina (XVII) en más 200 partes de ácido acético glacial. Para completar la copulación, se aumenta el valor pH de la mezcla de reacción, por adición de una solución acuosa de acetato de sodio, hasta aproximadamente 3 a 4 y entonces se separa por filtración el colorante precipitado de la fórmula (XX)



se lo lava con agua y se lo seca. Se obtienen unas 47 partes de un polvo rojizo que tinte materiales de poliéster de matices amarillos dorados.

10 Ejemplo 10:

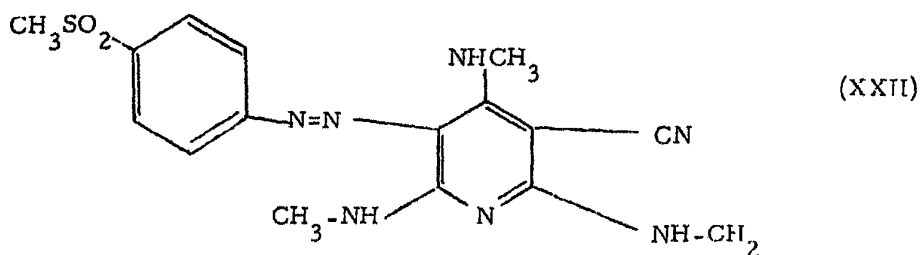
16,3 partes de 2-ciano-4-nitro-anilina son diazotadas en forma conocida en ácido acético glacial/ácido propiónico a 0,5°C con ácido nitrosulfúrico. La solución de sal de diazonio es agregada a una solución de 26,3 partes de 2(γ-etoxi-propilamino)-3-ciano-4,6bis-(metilamino)-piridina (XVII) en unas 150 partes de ácido acético glacial. Se aumenta el valor pH a 3-4 por adición de una solución acuosa de acetato de sodio y, una vez terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado de la fórmula (XXI)



se lo lava con agua y, después del secamiento, se obtienen unas 40 partes de un polvo rojo oscuro que tinte materiales de poliéster de matices intensos de escarlata.

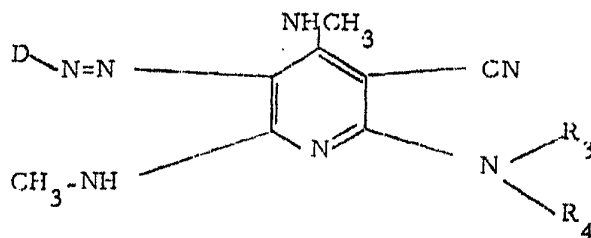
Ejemplo II:

5 17,1 partes de 4-metilsulfonil-anilina son suspendidas en forma conocida en unas 200 partes de una solución de ácido clorhídrico a 0°C y diazotadas con una solución acuosa al 30% de nitrito de sodio. Se agrega la solución de sal de diazonio a una solución de 26,7 partes de 2-bencilamino-3-ciano-4-bis-(metilamino)-piridina (XIV) en 10 unas 200 partes de ácido acético glacial y se aumenta el valor pH de la solución por adición de una solución acuosa de acetato de sodio hasta aproximadamente 3 a 4. El colorante precipitado de la fórmula (XXII).



15 es separado por filtración a succión, lavado con agua y secado, se obtienen unas 42 partes de un polvo rojizo que tinte materiales de poliéster de matices amarillos intensos.

20 En la siguiente tabla, se detallan colorantes posteriores de acuerdo con la presente invención, así como los matices de las tintaduras y estampados obtenibles con ellos sobre materiales de poliéster.



No.	D	R ₃	R ₄	Matiz sobre poliéster
1	4-clorofenilo	H	bencilo	amarillo
2	4-nitrofenilo	H	bencilo	anaranjado
5	3	H	bencilo	amarillo
4	2,5-diclorofenilo	H	C ₄ H ₉	amarillo
5	2-trifluormetil-4-nitro-fenilo	H	C ₄ H ₉	anaranjado
10	6		-CH ₂ -(CH ₂)-CH ₂ -	escarlata
7	2-metilsulfonil-4-nitro-fenilo	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	rojo
8	2-ciano-4-nitro-6-bromofenilo	H	C ₄ H ₉	rojo
15	9	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	rojo
10	10	H	bencilo	escarlata
11	11	H	CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂	rojo
20	12	H	C ₄ H ₉	rojo
13	13	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	rojo
14	14	H	bencilo	amarillo
25	15	H	bencilo	amarillo
16	16	H	C ₄ H ₉	amarillo
17	17	H	C ₄ H ₉	anaranjado
30	18	H	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	anaranjado

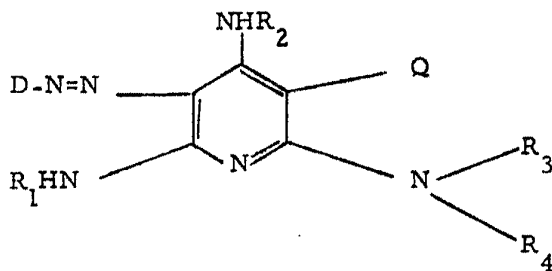
No.	D	R ₃	R ₄	Matiz sobre poliéster	
19	4-sulfonamido-fenilo	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	amarillo	
5	20	2-cloro-4-sulfonamido = fenilo	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	amarillo
10	21	2-cloro-4-N-etilsulfonamido-fenilo	H	C ₄ H ₉	amarillo
	22	2,5-dicloro-4-sulfonamido-fenilo	H	bencilo	amarillo
15	23	2,5-dicloro-4-N-metil-sulfonamido-fenilo	H	C ₄ H ₉	amarillo
	24	2,5-dicloro-4-N-etilsulfonamido-fenilo	H	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	amarillo
20	25	2,5-dicloro-4-N-N-dimetil-sulfonamido-fenilo	H	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	amarillo dorado
	26	2,5-dicloro-4-N-N-dietil-sulfonamido-fenilo		-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂	amarillo
25	27	tiazolilo-2	H	C ₄ H ₉	amarillo
	28	benztiazolilo-2	H	bencilo	anaranjado
	29	6-cloro-benztiazolilo-2	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	escarlata
	30	6-nitro-benztiazolilo-2	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	escarlata
30	31	2-cloro-5-trifluormetilfenilo	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	amarillo

32	2-ciano-5-clorofenilo	C_2H_5	C_2H_5	amarillo	
33	2,5-dicloro-4-ciano- fenilo	H	$CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3$	anaranjado	
34	4-carboetoxifenilo	H	bencilo	amarillo	
35	4-fenilazofenilo	H	C_4H_9	escarlata	
5	36	2,4,6-triclorofenilo	H	$CH_2-CH_2-OC_2H_5$	amarillo dorado
	37	2-cloro-4-etilsulfonil- fenilo	H	$CH_2-CH_2-CH_2$ OC_2-H_5	amarillo dorado

NOTA

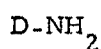
10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así
 como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, -
 que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de mo-
 dificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; -
 también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de -
 15 Patente presentada en Alemania, con fecha 31 de julio de 1.974, nº P
 24 36 898.7; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden -
 los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-
 cia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención -
 por 20 años en España, sobre: Procedimiento para preparar colorantes
 20 azoicos exentos de grupos sulfo; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar colorantes azóicos - -
 exentos de grupos sulfo, de fórmula

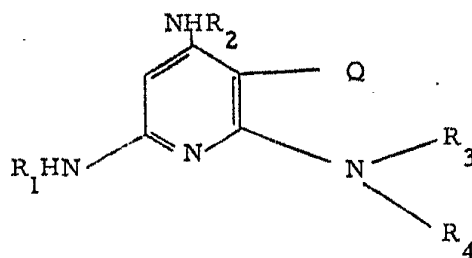


5 en la que D es un radical benceno sustituido por substituyentes con valores δ p positivos o un radical tiazolil-2- o benzotiazolil-2-eventualmente sustituido, R_1 y R_2 son un radical alquilo de C_1 a C_4 lineal no sustituido, R_3 es alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido, R_4 es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido, o conjuntamente con R_3 bajo inclusión del átomo N un heterociclo de 5 o 6 miembros, y Q es hidrógeno, un grupo ciano o un grupo carbonamida o éster de ácido carboxílico eventualmente sustituido; caracterizado porque aminas diazotadas de fórmula

10



en la cual D tiene el significado indicado en la cláusula 1, se copulan con componentes de copulación de fórmula



en la cual R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y Q tienen los significados arriba definidos.

15 2.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos -
exentos de grupos sulfo tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

30 JUL 1975
I. GOMEZ ACEBS Y MOBET
p. p. Francisco J. Suarez Diaz

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francisco J. Suarez Diaz', is written over a large, stylized signature line.