



ESPAÑA

19 ES	21 22	446847	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION	
		- 8 APR 1976	

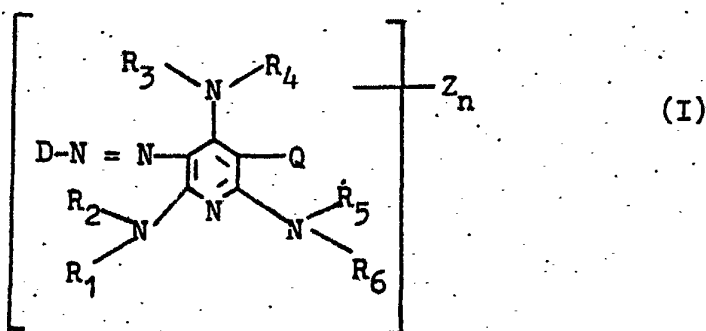
PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES: 21 NUMERO			22 FECHA			23 PAIS		
P 25 15 662.1			10 de abril de 1975			República F. Alemana		
27 FECHA DE PUBLICIDAD		25 CLASIFICACION INTERNACIONAL			26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
		C09B; D06P						
24 TITULO DE LA INVENCION								
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS 18 FEB. 1977								
27 SOLICITANTE (S)								
BAYER ANTIKREBSEL-SCHUTZ, entidad alemana								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.								
28 INVENTOR (ES)								
Henning Reel, Karl-Ludwig Moritz, Karl-Heinz Schündehütte.								
29 TITULAR (ES)								
30 REPRESENTANTE								
GOMEZ-ACERO								

POOR  
QUALITY

La presente invención se refiere a colorantes azoicos hidrosolubles, a procedimientos para su obtención y a su empleo para teñir y estampar materiales textiles naturales y sintéticos, especialmente aquellos de poliamidas sintéticas.

Los nuevos colorantes corresponden en forma del ácido libre a la fórmula general



donde D significa el resto de un componente diazoico aromático, carbo- ó heterocíclico,

R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> independientes entre si, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo, arilo o aralquilo ó, en cada caso, R<sub>1</sub> con R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> con R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> con R<sub>6</sub> conjuntamente con el correspondiente átomo de nitrógeno pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros,

Z significa SO<sub>3</sub>H, OSO<sub>3</sub>H ó B-SO<sub>2</sub>-NH-SO<sub>2</sub> y

B significa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo ó arilo, en caso dado sustituido,

Q significa hidrógeno, CN, CONH<sub>2</sub>, CONT<sub>1</sub>T<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>T<sub>1</sub>, CO<sub>2</sub>T<sub>2</sub>, COT<sub>1</sub>, NO<sub>2</sub>, halógeno ó SO<sub>3</sub>H, donde T<sub>1</sub> significa alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo y T<sub>2</sub> significa hidrógeno ó T<sub>1</sub> ó junto con T<sub>1</sub> y el átomo de nitrógeno forma un heterociclo de 5 a 7 miembros, y

n representa los números 1, 2, 3 ó 4.

Componentes diazoicos D adecuados son, por ejem-

5 plo, aquellos de la serie benceno o nafteno, del azobenceno, ftalimida, tiazol, benzotiazol, 2-fenilbenzotiazol, triazol ó tiadiazol, que pueden estar sustituidos por halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, trifluorometilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilo, ciano, fenilsulfonilo, nitro, carboxilo, sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilaminosulfonilo, fenilsulfonilaminosulfonilo, en caso dado sustituido por halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, carbonamida, sulfonamida, carbonamida o sulfonamida mono- ó disustituidas por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, que aun puede estar sustituido por hidroxil, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi o ciano, ciclohexnilo o fenilo, piperidida, morfolidida, pirrolidida de ácido carboxílico, piperidida, morfolidida, pirrolidida de ácido sulfónico, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonilamino, fenilcarbonilamino, que además puede estar sustituido por halógeno, metilo, metoxi ó nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, que puede estar sustituido por halógeno, metilo, metoxi ó nitro, ó benzotiazolilo.

10 Los restos alquilo R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub>, así como T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> están saturados o insaturados, muestran preferentemente 1 a 8 átomos de carbono y pueden estar sustituidos por ejemplo, por ciano, hidroxil, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alcoxi, carboxilo, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alcoxi-carbonilo, sulfo, sulfato, amino en caso dado mono- ó disustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, ciclohexnilo ó fenilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonilamino, fenilcarbonilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, carbonamida, fenoxil, benciloxil, sulfonamida, F, Cl ó Br. Restos alquilo especialmente preferentes son C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo que pueden estar sustituidos por CN, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi ó amino en caso dado mono- ó disustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, ciclohexnilo ó fenilo, morfolino, piperidino o pirrolidino.

Como restos cicloalquilo entran en consideración para  $R_1$  hasta  $R_6$  así como  $T_1$  y  $T_2$  preferentemente los restos ciclohexilo que, por ejemplo, pueden estar sustituidos por 1 hasta 3 restos metilo.

5 Restos arilo  $R_1$  hasta  $R_6$ , así como  $T_1$  y  $T_2$  adecuados son, ante todo los restos fenilo sustituidos 1 a 3 veces por  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi, halógeno, sulfuro,  $C_1-C_4$ -alquilsulfonilaminosulfonilo, fenilsulfonilaminosulfonilo en caso dado sustituido por halógeno ó  $C_1-C_4$ -alquilo ó por ciano, donde bajo halógeno se entiende preferentemente cloro. Tienen preferencia el fenilo y toliilo.

10 Restos aralquilo  $R_1$  hasta  $R_6$ , así como  $T_1$  y  $T_2$  adecuados son, preferentemente los restos bencil- o feniletilo que por ejemplo pueden estar sustituidos 1 a 3 veces por cloro, sulfuro,  $C_1-C_4$ -alquilsulfonilaminosulfonilo, fenilsulfonilaminosulfonilo en caso dado sustituido por halógeno ó  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alquilo o  $C_1-C_4$ -alcoxi.

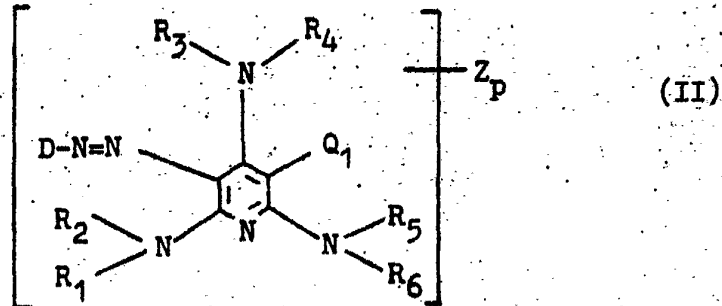
15 Heterociclos adecuados, que pueden formar  $R_1$  y  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$ , así como  $T_1$  y  $T_2$  bajo inclusión del átomo de nitrógeno son los heterociclos insaturados, tales como pirazol, imidazol, benzimidazol, indol ó indazol, así como, preferentemente, heterociclos saturados, tales como pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, N-metilpiperazina, hexametenimina y pirezolidina.

20 Halógeno adecuado es, especialmente fluor, cloro y bromo. Grupos arilo B adecuados son restos fenilo en caso dado sustituidos por halógeno ó  $C_1-C_4$ -alquilo.

25 Preferentemente se encuentra Z en los colorantes de la presente invención de fórmula I bién solo en el resto D ó solo en los restos  $R_1$  hasta  $R_6$ , especialmente cuando es-

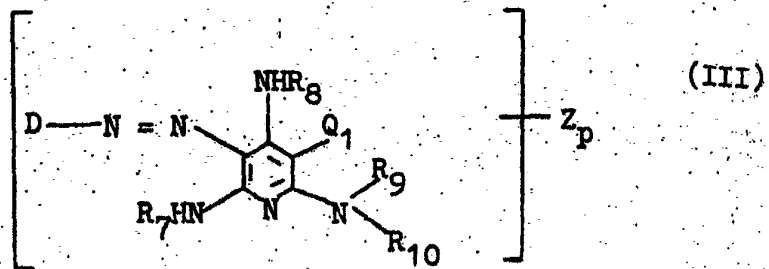
tos contienen un resto fenilo.

Dentro del margen de la fórmula I tienen preferencia los colorantes de fórmula



5 donde  $Q_1$  significa  $CN$ ,  $CONH_2$ ,  $CONR_3$ ,  $T_4$  ó hidrógeno,  
 $T_3$  significa  $C_1-C_6$ -alquilo, en caso dado sustituido por  $C_1-$   
 $C_4$ -alcoxi, ciclohexilo, fenilo o bencilo,  
 $T_4$  significa hidrógeno ó  $T_3$  ó  
10  $T_3$  y  $T_4$  junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un  
anillo pirrolidino, piperidino, morfolino o N-metilpiperazi-  
no,  
 $p$  representa los números 1 ó 2 y  
 $D$ ,  $R_1 - R_6$  y  $Z$  tienen los significados indicados.

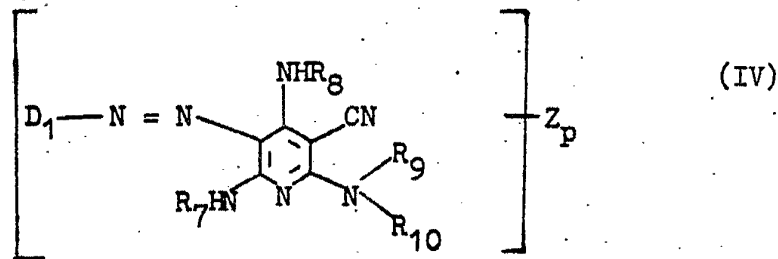
15 Tienen especial preferencia los colorantes de  
fórmula



donde  $R_7$  y  $R_8$  significan hidrógeno ó  $C_1-C_6$ -alquilo, que pue-  
de estar sustituido por  $C_1-C_4$ -alcoxi y  
 $R_9$  y  $R_{10}$  significan hidrógeno,  $C_1-C_6$ -alquilo, en caso dado.

sustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, CN, OH, NT<sub>3</sub>T<sub>4</sub> ó fenoxi, ciclohe-  
xilo, fenilo o bencilo y D, Z, p. Q<sub>1</sub>, T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> tienen los  
significados arriba indicados.

5 Dentro del margen de la fórmula II son a su vez  
colorantes especialmente preferentes aquellos de fórmula



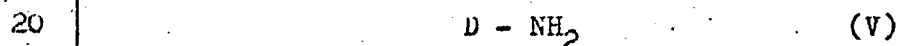
donde Z, p, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> tienen los significados arriba  
indicados y

10 D<sub>1</sub> significa un componente diazoico, en caso dado sustituido  
por los sustituyentes mencionados en las páginas 2 y 3, de  
la serie bencénica, azobencénica o naftalénica.

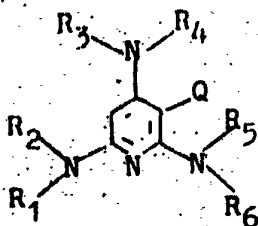
De los colorantes de fórmula IV tienen preferen-  
cia aquellos en los cuales los grupos Z que los hacen solu-  
bles en agua están enlazados al componente diazoico D<sub>1</sub>.

15 Con especial preferencia significa D<sub>1</sub> un resto sulfofenilo  
en caso dado sustituido por cloro, bromo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>-alcoxi, trifluormetilo ó ciano.

Los colorantes de fórmula I se obtienen diazo-  
tando aminas de fórmula



donde D tiene el significado arriba indicado, y se hace reac-  
cionar con componentes de copulación de fórmula



(VI)

5 donde  $R_1$  hasta  $R_6$  y Q tienen los significados anteriormente indicados, y los componentes V y VI se seleccionan de manera que los colorantes contengan 0 a 4 grupos de Z, donde Z tiene el significado arriba indicado y, en el caso de que los colorantes no presenten ningún grupo Z, los colorantes se sulfonan o sulfatan con ácido sulfúrico.

La diazotación y la copulación se efectúan según métodos en sí conocidos.

10 La sulfonación o bien sulfatación se efectúa convenientemente con ácido sulfurico aproximadamente al 70 hasta 100 % ó oleum con un contenido en  $SO_3$  hasta un 25 % a temperaturas desde 0 hasta  $100^\circ C$ , preferentemente por debajo de unos  $40^\circ C$  según procedimientos conocidos.

15 Aminas de fórmula V adecuadas son, por ejemplo: anilina, 2-, 3- y 4-cloro-anilina, 2-, 3- ó 4-bromoanilina, 2-, 3- y 4-nitroanilina, 2-, 3- y 4-toluidina, 2-, 3- y 4-cianoanilina, 2,4-diciano-anilina, 3,4- ó 2,5-dicloro-anilina, 2,4,5-tricloroanilina, 2,4,6-tricloroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-metilsulfonil-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 4-metil-2-nitroanilina, 2-metoxi-4-nitroanilina, 1-amino-2-trifluormetil-4-clorobenceno, 2-cloro-5-amino-benzonitrilo, 2-amino-5-cloro-benzonitrilo, 1-amino-2-nitrobenceno-4-sulfon-(n)-butilamida ó - $\beta$ -metoxietilamida, 1-amino-benceno-4-metilsulfona, 1-amino-2,6-dibromobenceno-4-metilsulfona, 1-amino-2,6-diclorobenceno-4-metilsulfona, 3,5-dicloroantra-

20

25

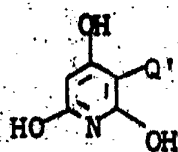
nilato de metilo, de propilo, de  $\beta$ -metoxietilo, de butilo, 3,5-dibromoantranilato de metilo, de etilo, de (n)- ó (i)-propilo, de (n)- ó (i)-butilo, de  $\beta$ -metoxietilo, N-acetil-p-fenilendiamina, N-acetil-m-fenilendiamina, N-bencenosulfonil-p-fenilendiamina, 4-aminocetofenona, 4- ó 2-aminobenzo-fenona, 2- y 4-aminodifenilsulfona, 2-, 3- ó 4-aminobenzoato de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de isobutilo, de  $\beta$ -metoxietilo, de  $\beta$ -etoxietilo, de metildiglicol, de etil diglicol, de metil-triglicol, ácido 3- ó 4-aminoftálico, 5-amino-isoftalato p aminotereftalato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, 3- ó 4-aminobenzoamida, -metilamida, -propilamida, -butilamida, -isobutilamida, -ciclohexilamida,  $\beta$ -etil-hexilamida,  $\gamma$ -metoxi-propilamida, 2-, 3- ó 4-aminobenzoato de dimetilamida, -dietilamida, pirrolidida, morfolida, 5-amino-isoftaldiamida, 3- ó 4-amino-ftalimida,  $\beta$ -hidroxietilimida, -metilimida, -etilimida, -tolilimida, 4-aminobencenosulfon-dimetilamida, -dietilamida, pirrolidida, -morfolida, 3- ó 4-aminoftal-hidrazida, 4-amino-naftal-etilimida, -butilimida, -metoxietilimida, 1-amino-antraquinona, 4-amino-difenilénóxido, 2-amino-benzotiazol, 4- y 5-nitro-naftilemina, 4-amino-azobenceno, 2',3-dimetil-4-amino-azobenceno, 3',2-dimetil-4-amino-azobenceno, 2,5-dimetil-4-amino-azobenceno, 2-metil-5-metoxi-4-amino-azobenceno, 2-metil-4',5-dimetoxi-4-amino-azobenceno, 4'-cloro-2-metil-5-metoxi-4-amino-azobenceno, 4'-nitro-2-metil-5-metoxi-4-amino-azobenceno, 4'-cloro-2-metil-4-amino-azobenceno, 2,5-dimetoxi-4-amino-azobenceno, 4'-cloro-2,5-dimetoxi-4-amino-azobenceno, 4'-nitro-2,5-dimetoxi-4-amino-azobenceno, 4'-cloro-2,5-dimetil-4-amino-azobenceno, 4'-metoxi-2,5-dimetil-4-amino-azobenceno, 4'-nitro-4-amino-azobenceno, 3,5-dibromo-4-amino-azo-

benceno, 2,3'-dicloro-4-amino-azobenceno, 3-metoxi-4-amino-azobenceno, ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico, ácido 1-amino-2-, -3- 6 -4-bencenosulfónico, ácido 1-amino-4-clorobencenosulfónico-(2), ácido 1-amino-4,5-dicloro-bencenosulfónico-(2), ácido 1-amino-4-metil-5-cloro-bencenosulfónico-(2), ácido 1-amino-2,5-diclorobencenosulfónico-(4), 1-amino-4-etilbencenosulfónico-(2), ácido 2-amino-naftalin-(1)-sulfónico, ácido 1-aminobenceno-2,4-disulfónico, ácido 3-(4-aminofenilazo)-4-clorobencenosulfónico, ácido 3-cloro-, 4-(3-sulfo-4-aminofenilazo)-bencenosulfónico, N-(4-metil-x-sulfofenil)-3-aminofenilamida, N-(2-sulfetoetil)-3-aminofenilamida, 2-metil-4-(2-metilfenilazo)-anilina, 3-metil-4-(3-metilfenilazo)-anilina, 3-metil-4-(4-clorofenilazo)-anilina, 4-(4-sulfofenilazo)-anilina, 2,5-dimetil-4-(4-sulfofenilazo)-anilina, 2,5-dimetoxi-4-(4-sulfofenilazo)-anilina, 2-metoxi-4-(4-sulfofenilazo)-5-metil-anilina, 4-(3-sulfofenilazo)-anilina, 2,5-dimetil-4-(3-sulfofenilazo)-anilina, 2,5-dimetoxi-4-(3-sulfofenilazo)-anilina, 2-sulfo-4-(4-sulfofenilazo)-anilina, ácido 1-amino-4-(4-sulfofenilazo)-naftalin-6-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4-sulfofenilazo)-naftalin-7-sulfónico, 2-(4-aminofenil)-6-metil-7-sulfo-benzotiazol, 2-(3-sulfo-4-aminofenil)-6-metil-7-sulfo-benzotiazol, 2-amino-x-sulfo-benzotiazol, 2-, 3- y 4-amino-benzoato de metilo, de etilo, de (n)- y (i)-propilo, de  $\beta$ -metoxietilo, 2-amino-3,5-dicloro-benzoato de metilo, de etilo, de (i)-propilo, 2-amino-3,5-dibromobenzoato de metilo, de etilo, de  $\beta$ -metoxi-etilo, 3-bromo-4-amino-benzoato de etilo, aminotereftalato de dietilo, 2-aminobenzonitrilo, 2,4-diciano-anilina, 2-amino-5-cloro-benzonitrilo, 2-amino-5-bromobenzonitrilo, 2-amino-3-bromo-5-cloro-benzonitrilo, 2-amino-3,5-dibromo-benzonitrilo, 2-amino-3,5-dicloro-benzo-

nitrilo, 2-amino-1-trifluormetil-benceno, 2-amino-5-cloro-  
trifluormetilbenceno, 4-aminobenceno-1-metilsulfona, 3-cloro-  
4-aminobenceno-1-metil-sulfona, 2-amino-difenilsulfona, 4-  
amino-difenilsulfona, 3- y 4-aminoftalato de  $\beta$ -hidroxietil-  
5 imida, 3- y 4-aminoftalato de  $\beta$ -metoxietilimida, 3- y 4-ami-  
noftalato de butilimida, de tolilimida, 1-amino-4-nitrobence-  
no, 1-amino-4-acetilamino-benceno, 1-amino-3-acetilaminoben-  
ceno, 4-amino-benzoamida, 4-amino-benzo-N-metilamida, -N-bu-  
tilamida, N- $\beta$ -etilhexilamida, 4-amino-benzo-N,N-dietilamida,  
10 3- y 4-amino-bencenosulfonamida, 3- y 4-amino-bencenosulfon-  
N-butilamida, 3- y 4-amino-bencenosulfon-morfolida, 2-amino-  
5-clorobenceno-sulfónico-(1), ácido 2-amino-4,5-dicloroben-  
ceno-sulfónico-(1), ácido 2-amino-4-cloro-5-metil-benceno-  
sulfónico-(1), ácido 4-amino-3,6-diclorobencenosulfónico-(1),  
15 ácido 4-amino-3,6-dibromobencenosulfónico-(1), 4-amino-azo-  
benceno, 4-amino-3,5-dibromo-azobenceno, 2,5-dimetil-4-(2-  
cloro-5-sulfofenilazo)-anilina, 2,5-dimetil-4-(2-metoxi-5-  
sulfofenilazo)-anilina, 2,5-dimetoxi-4-(2-cloro-5-sulfofe-  
nilazo)-anilina, 2-metoxi-4-(3-sulfofenilazo)-anilina, 2-me-  
20 toxi-4-(2-cloro-5-sulfófenilazo)-5-metilanilina, 2,5-dimeto-  
xi-4-(2,5-dicloro-4-sulfofenilazo)-anilina, 1-amino-4-(2,5-  
dicloro-4-sulfofenilazo)-naftalin-7-sulfónico, ácido 1-ami-  
no-4-(2,5-dicloro-4-sulfofenilazo)-naftalin-7-sulfónico, á-  
cido 1-amino-4-(3-sulfofenilazonaftalin-7-sulfónico y ácido  
25 1-amino-4-fenilazonaftalin-6-6'-7-sulfónico.

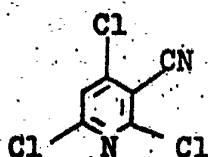
Para la obtención de los componentes de copula-  
ción VI entran en consideración varias vías de síntesis.

Un procedimiento se caracteriza porque compues-  
tos de fórmula



(VII)

5 donde Q' significa CN ó un grupo carbonamida, mediante tratamiento con POCl<sub>3</sub> y/o PCl<sub>5</sub>, convenientemente en presencia de bases orgánicas terciarias, tales como piridina ó dimetil-anilina y a temperaturas entre 100 y 160°C, se transforman en el compuesto de fórmula



(VIII)

10 y a continuación, los átomos de halógeno contenidos se intercambian por grupos amino o restos de los heterociclos de nitrógeno más arriba definidos y, en caso deseado, a continuación el grupo ciano se transforma en forma en si conocida en un grupo amida ó éster (véase, por ejemplo, la solicitud de patente holandesa 7 216 930).

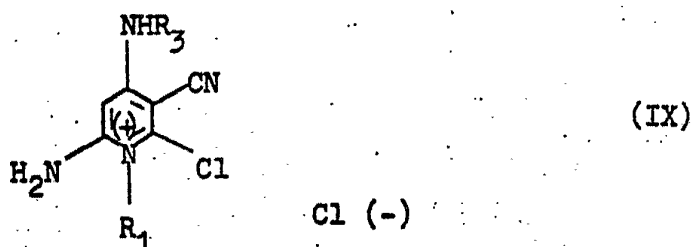
15 La transformación de los grupos ciano por un grupo amida se puede efectuar también después de la sustitución de los átomos de cloro por grupos amino, por ejemplo, por tratamiento con ácido sulfúrico al 70 - 90 % a 70 - 100°C (véase, por ejemplo, la publicación alemana DOS 2 062 717).

20 Los compuestos de fórmula VIII son conocidos (véase Arch. Pharm. 296, 501 (1963)).

Como disolventes para la reacción de intercambio de los átomos de cloro por los grupos amino son adecuados por ejemplo, metanol, etanol, butanol, acetona, β-metoxietanol, sulfóxido dimetílico, dimetilformamida ó etilenglicoldi-

metiléter. Las reacciones se pueden realizar bajo presión. Para ligar el hidrocarburo que se libera en la reacción con aminas se emplea o bien amina en exceso ó aceptores de ácido tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$  ó  $\text{MgO}$ .

5 Otro método para la obtención de VI se caracteriza porque las sales piridínicas de fórmula



10 se hacen reaccionar como mínimo con dos equivalentes de una amina  $\text{HNR}_5\text{R}_6$  a temperaturas de 80 a 200°C, preferentemente 100 - 150°C y el grupo ciano se transforma en forma en si conocida en grupos éster o amida.

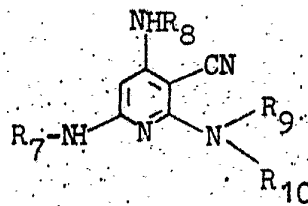
15 Aminas  $\text{HNR}_5\text{R}_6$  adecuadas son, por ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, i-propilamina, n-butilamina, i-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, 2-hidroxi-etilamina, 2-cisnetilamina, 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-hidroxi-propilamina-(1), 3-metoxipropilamina-(1), 3-etoxipropilamina-(1), 3-butoxipropilamina-(1), 3-aminopropil-2-etilhexiléter, 4-hidroxi-butilamina-(1), 4-etoxibutilamina-(1), 1,4-diaminobutano, 1-amino-4-dimetilaminobutano, dimetilamina, dietilamina, di-i-propilamina, di-n-propilamina, di-n-butilamina, metilbutilamina, etilbutilamina, metilhexilamina, piperidina, piperidina, morfolina. N-metilpiperazina, ciclohexilamina, 4-amino-1-metilciclohexano, aminometilciclohexano, anilina, o-, m- ó p-aminotolueno, bencilamina, 1-amino-1-feniletano, 1-amino-2-feniletano.

25 La reacción de IX con estas aminas de efectua

bien en amina en exceso o en presencia de un disolvente in-  
diferente, tal como cloroformo, acetonitrilo, tetrahidrofura  
no, etanol, y otros, en caso dado bajo presión.

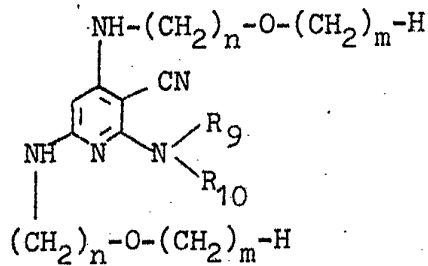
Las sales piridínicas IX se conocen en parte  
por Angew. Chemie 84, 1184 (1972) o bien se pueden obtener  
según el procedimiento allí descrito.

Componentes de copulación adecuados son, por  
ejemplo, los compuestos mencionados en las tablas a continua-  
ción.



R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -Phenyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Phenyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - -CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NHCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
H	Cyclohexyl	Cyclohexyl	Cyclohexyl
H	CH <sub>2</sub> -Cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	-CH=N-CH=CH-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



$\text{R}_9$	$\text{R}_{10}$	$n$	$m$
H	$\text{CH}_3$	3	2
H	$\text{C}_2\text{H}_5$	3	2
H	$\text{C}_3\text{H}_7$	3	1
H	$\text{C}_4\text{H}_9$	2	1
H	$\text{CH}_2\text{-Phenyl}$	2	1
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Phenyl}$	2	2
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$	2	2
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$	3	2
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_4\text{H}_9$	2	1
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$	2	1
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$	2	1
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_4\text{H}_9$	2	1
H	$-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$	2	1
H	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	3	2
H	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	2	2
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	3	2
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	3	2
H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHCH}_3$	2	2

R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	n	m
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	3	1
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	1
H	CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	3	2
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	2	1
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	1
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	3	2
H	Cyclohexyl	3	2
H	CH <sub>2</sub> -Cyclohexyl	3	2
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3	2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	2
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	1
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	2
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	3	1
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3	1
	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	3	1
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3	1
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	2	1
	-CH=N-CH=CH-	2	1

Los nuevos colorantes son muy adecuados para teñir y estampar materiales de poliamida natural y sintética. Sobre estos suministran por los procedimientos de teñido y estampación usuales unos teñidos amarillos hasta rojos con buenas solidez, especialmente buena solidez a la luz. Es de destacar, además, la buena capacidad de penetración de los colorantes al teñir a partir de flota acuosa por el procedimiento de agotamiento.

Los colorantes se pueden emplear en forma de los ácidos libres o de sus sales, por ejemplo, de las sales alcalinas, alcalino-térreas o amónicas. Cationes adecuados son, por ejemplo, los del litio, sodio, potasio, así como amonio, trimetilamonio, metoxietilamonio, difenilbencilamonio, tetra-( $\beta$ -hidroxietil)-amonio o guanidina.

Preparación de los compuestos de partida para los componentes de copulación

---

Ejemplo 1

2,4,6-trihidroxi-nicotin-nitrilo

A una solución de 11,5 g de sodio en 400 cc de etanol absoluto se le agregan 40 g de malonato de dietilo, 28,2 g de cianacetato de etilo y 4,25 g de amoníaco (como solución etanólica aproximadamente al 25 %) y la mezcla se calienta durante 8 a 10 horas en el autoclave a 110 - 120°C. Después de enfriar se separa por succión el producto de reacción y se disuelve en agua. Mediante mezcla de la solución acuosa con ácido clorhídrico se precipita el producto de reacción. Después de separar por succión y secar se obtienen 29 g (77,5 % de la teoría) de 2,4,6-trihidroxi-nicotin-nitrilo en bruto que está lo suficiente puro para su ulterior elabora-

boración al 2,4,6-tricloro-nicotin-nitrilo. Una muestra purificada según las indicaciones de K.E. Schulte y R. Mang (Arch. Phar. 296 (1963) 509) demostró ser idéntica al producto obtenido por los mismos autores de malonato de dietilo y cianscetamida en presencia de etilato sódico.

Ejemplo 2

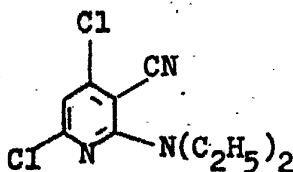
2,4,6-tricloro-nicotin-nitrilo

304 g de 2,4,6-trihidroxi-nicotin-nitrilo se calientan junto con 2 litros de oxiclорuro de fósforo en el autoclave durante 6 horas a 150°C, dejando, mediante soplado hacia fuera del hidrógeno clorado que se forma que la presión no sobrepase 10 atmósferas. A continuación se separa de la solución clara marrón el oxiclорuro de fósforo por destilación bajo presión mas reducida en todo lo posible y el residuo se vierte en agua de hielo. Se sigue agitando durante 2 a 3 horas hasta que el compuesto de fósforo esté totalmente hidrolizado donde, mediante adición de hielo no se deja que la temperatura de la suspensión acuosa supere los 25°C. A continuación se separa por succión la sustancia precipitada en forma cristalina y se lava bien con agua. Después de secar en vacío se obtienen 331 g de 2,4,6-tricloro-nicotin-nitrilo en bruto (80 % de la teoría) del punto de fusión 110 - 115°C que se pueden purificar mediante disolución y precipitación con unos 3 litros de bencina de lavado. Rendimiento después de la disolución y precipitación bajo elaboración de la lejía madre: 304 g (70 % de la teoría). Cristales marron claro del punto de fusión 112 - 115°C (Literatura 112°C, 117°C).

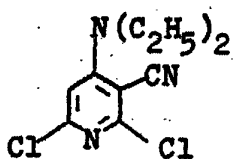
Obtención de los componentes de copulación

Ejemplo 3

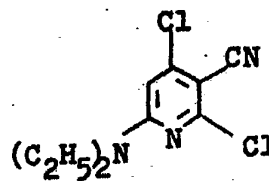
20,75 g de 2,4,6-tricloro-nicotin-nitrilo se mezclan en 150 cc de dimetilformamida lentamente con 16 g de dietilamina, cuidando mediante enfriamiento desde el exterior que la temperatura de la mezcla de reacción no sobrepase los 40°C. Se agita a esta temperatura hasta que según cromatografía de capa delgada (gel de sílice, eluyente cloruro metilénico, observación bajo luz ultravioleta, longitud de onda 254 nm) no se pueda demostrar ya ningún producto de partida. El preparado de reacción se vierte a continuación en agua de hielo y se separa por succión. Después de secar se obtienen 21 g de un producto en bruto que funde a 106 - 116°C. Disolviendo y precipitando en metanol se obtienen 17 g de un compuesto que funde a 124 - 126°C de la probable fórmula



La lejía madre contiene reducidas cantidades del compuesto isómero

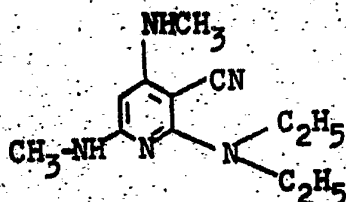


y



24,4 g de 2-dietilamino-3-ciano-4,6-dicloropiridina se suspenden en unos 250 cc de solución acuosa al 50 % de metilamina y en el autoclave se calienta durante 5 horas a 140 - 150°C. A continuación se enfría a unos 0°C, la pasta cristalina amarillenta se separa por succión y después de se

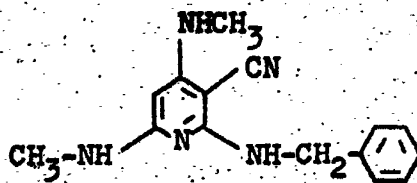
car se obtienen unos 19 g de un compuesto de la fórmula probable



5 que después de recrystalizar en etanol funde a 130 - 132°C bajo descomposición.

Ejemplo 4

10 23,3 g de cloruro 2-cloro-3-ciano-4-metilamino-5-amino-N-metil-piridinico (obtenido según A.L. Cossey et al., Angew. Chem. 84, 1184 (1972)) se introducen en unos 100 g de bencilamina y se calienta durante 3 a 4 horas a 130°C. Después de enfriar a unos 50°C se vierte la solución en unos 300 cc de agua de hielo separándose un aceite amarillento, que va cristalizando lentamente. Se separa por succión, se lava a continuación con agua, se seca y se obtienen 19 - 20 g  
15 del compuesto



que después de recrystalizar en etanol funde a 148 - 153°C bajo descomposición.

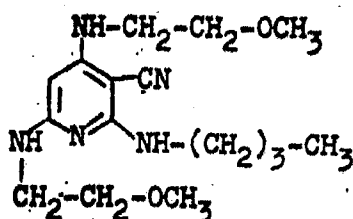
Ejemplo 5

20

32,1 g de cloruro 2-cloro-3-ciano-4-(β-metoxi-

etilamino)-6-amino-N-(β-metoxietil)-piridínico se calientan en unos 120 g de n-butilamina en el autoclave durante 4 horas a 130°C.

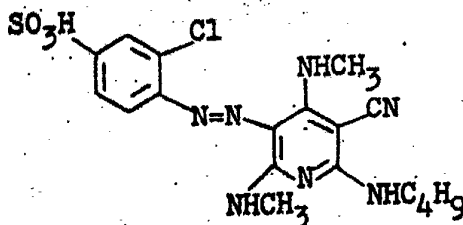
A continuación se separa por destilación la n-butilamina en exceso y el aceite marron claro residual se disuelve en unos 200 g de ácido acético glacial. Esta solución contiene 27 g del compuesto



y se emplea sin purificar para ulteriores reacciones.

10 Ejemplo 6

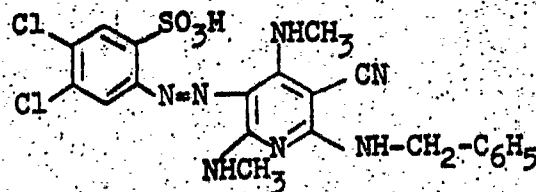
20,7 g de ácido 2-cloro-4-amino-bencenosulfónico se diazotan con solución acuosa de NaNO<sub>2</sub> y con 23,3 g de 4,6-bis-(metilamino)-3-ciano-2-butilamino-piridina, disueltos en unos 100 cc de ácido acético glacial, se copula a un pH entre 3 y 4. Terminada la copulación se precipita el colorante mediante adición de cloruro sódico, se separa por succión y se seca en vacío a unos 50°C. En forma del ácido libre corresponde a la fórmula



y da sobre fibras de poliamida y poliácridnitrilo básicamente modificadas fuertes teñidos amarillo de buenas solidez a la luz y al mojado.

Ejemplo 7

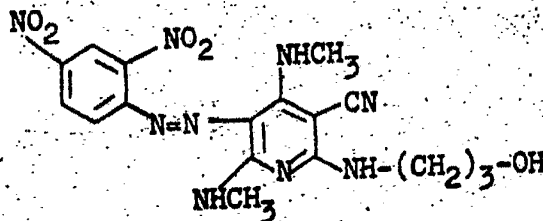
5                    24,1 g de ácido 2-amino-4,5-diclorobencenosulfónico se diazotan en la forma usual y en zona debilmente ácida se copula con 26,7 g de 4,6-bis-(metilamino)-3-ciano-2-bencilamino-piridina, disueltos en 100 cc. de ácido acético glacial. Después de la copulación se precipita el colorante  
10 mediante adición de cloruro sódico, se separa por succión y se seca en vacío a unos 60°C. Corresponde, en forma del ácido libre, a la fórmula



15 y da sobre fibras de poliamida fuertes teñidos amarillo de buenas solidez a la luz y al mojado.

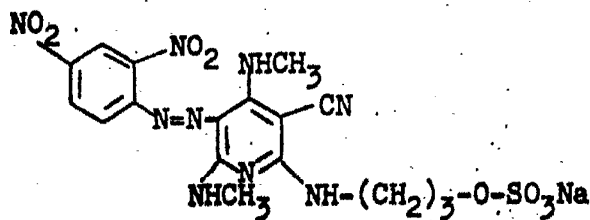
Ejemplo 8

42,9 g del colorante de fórmula



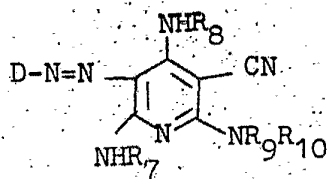
obtenido por copulación de 2,4-dinitroanilina diazotada con

5 2,4-dinitroanilina a 4,6-bis-(metilamino-3-ciano-2-(3-hidroxi-propil)-aminopiridina, se introducen a temperatura ambiente en unos 120 g de ácido sulfúrico al 100 % y se agita durante la noche. Después se vierte la mezcla en una mezcla de 500 g de hielo, 100 cc de lejía sódica al 50 % y 50 g de cloruro sódico y después se filtra, después de enfriar a 0 - 10° C el colorante precipitado de fórmula



10 se lava ulteriormente con solución de NaCl y se seca. Se obtiene así un polvo rojo oscuro que tiñe las fibras de poli-amida en fuertes tonalidades rojas de buenas solideces.

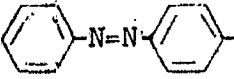
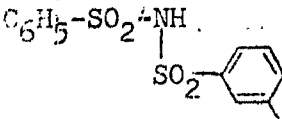
15 Análogo al modo de trabajo descrito en los ejemplos se pueden obtener los colorantes caracterizados en la tabla a continuación mediante indicación del componente diazoico y el componente de copulación.



Nr.	D	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	Tonalidad de color
1)		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
2)		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>	amarillo
3)		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
4)		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
5)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
6)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
7)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
8)		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
9)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	amarillo
10)		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo

No	D	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	Tonalidad de color
11)		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
12)		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
13)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	amarillo
4)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
5)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>	amarillo
5)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	naranja
7)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	rojo
8)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	rojo
9)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	rojo
10)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	amarillo

No	D	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	Tonalidad de color
21)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo
22)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	amarillo
23)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo oro
24)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	naranja
25)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OSO <sub>3</sub> H	amarillo
26)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OSO <sub>3</sub> H	escarlata
27)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H	naranja
28)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		amarillo
29)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H	naranja

Nº	D	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	Tonalidad de color
30)		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OSO <sub>3</sub> H	rojo
31)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
32)	"	H <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
33)	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	amarillo

5

NOTA

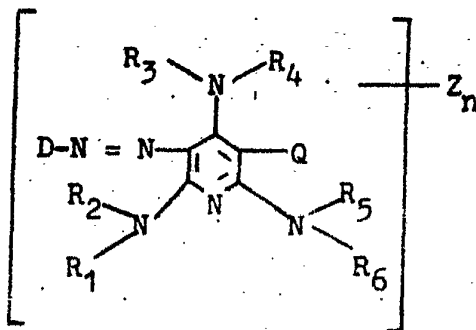
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula

15



donde D significa el resto de un componente diazoico aromático, carbo- ó heterocíclico,

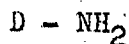
5  $R_1$  a  $R_6$ , independientes entre si, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo, arilo o aralquilo, ó, en cada caso  $R_1$  con  $R_2$ ,  $R_3$  con  $R_4$  y  $R_5$  con  $R_6$  conjuntamente con el correspondiente átomo de nitrógeno pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros,

Z significa  $SO_3H$ ,  $OSO_3H$  ó  $B-SO_2-NH-SO_2$  y

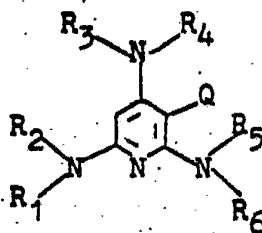
B significa  $C_1-C_4$ -alquilo ó arilo, en caso dado sustituido,

10 Q significa hidrógeno, CN,  $CONH_2$ ,  $CONH_1T_2$ ,  $SO_2T_1$ ,  $CO_2T_2$ ,  $CO_1T_1$ ,  $NO_2$ , halógeno o  $SO_3H$ , donde  $T_1$  significa alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo y  $T_2$  significa hidrógeno ó  $T_1$  o junto con  $T_1$  y el átomo de nitrógeno forma un heterociclo de 5 a 7 miembros y

15 n representa los números 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque aminas diazotadas de fórmula



donde D tiene el significado arriba indicado se hacen reaccionar con componentes de copulación de fórmula



donde  $R_1$  a  $R_6$  y Q tienen los significados arriba indicados, y los componentes se seleccionan de manera que los colorantes contengan 0 a 4 grupos Z, donde Z significa  $SO_3H$ ,  $OSO_3H$ ,  $B-SO_2-NH-SO_2$ , donde B represente  $C_1-C_4$ -alquilo o arilo en

caso dado sustituido, y, en el caso de que los colorantes no contengan ningún grupo Z, los colorantes de sulfonan o sulfaten.

2. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5 Esta memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 APR. 1976

BAYER, AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MOREJ

En p. Firmado: L. GOMEZ ACEBO Y MOREJ