



19 ES 11 47674 10 A1
22 FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 25 20 816.6			32 FECHA 9 de mayo de 1.975			33 PAIS República Federal Alemana		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL e09B			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES METINICOS								
71 SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE LEVERKUSEN-BAYERWERK, REPUBLICA FEDERAL ALEMANA								
72 INVENTOR (ES) Hubertus Saar.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO								

mente por 1 - 3 grupos sulfo.

Los colorantes obtenidos por el procedimiento de esta invención son útiles en el teñido y estampado de materiales naturales y sintéticos.

5 Para R_1 hasta R_3 sean mencionados, como ejemplo:
Como restos alquilo, ante todo, los restos C_1-C_6 -alquilo, tal como el resto metilo, etilo, n- e i-propilo, n-, sec.- y terc.butilo y el resto n- e i-amino y el resto n-hexilo; además, los restos C_1-C_6 -alquilo sustituidos por el grupo carboxilo ó sustituyentes no iónicos, tales como átomos de halógeno, grupos hidroxilo, C_1-C_4 -alcoxi, ciano, C_1-C_4 -alcoxi-carbonilo ó carbonamida, tales como el resto 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-cianetilo, 2-acetoxietilo, 2-carbonamido-etilo, 2-carboxi-etilo, 2-metoxicarboniletilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-hidroxipropilo-(1),
10 3-cianpropilo, 2-hidroxi-n-propilo, 2-hidroxi-n-butilo, 2-hidroxi-i-butilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-n-propilo y el resto 3-metoxicarbonil-n-butilo;
como restos alqueno, ante todo los restos C_2-C_6 -alqueno, tales como el resto vinilo, alilo o metililo, y sus derivados sustituidos por restos no iónicos, tal como halógeno, tales como el resto 2-cloroalilo;
como restos cicloalquilo, ante todo, el resto ciclopentilo y ciclohexilo y sus derivados sustituidos por sustituyentes
25 no ionógenos, tales como halógeno, ó los derivados sustituidos por grupos C_1-C_6 -alquilo, tales como el resto 4-cloroclorhexilo y el resto dimetil-ciclohexilo;
como restos aralquilo, ante todo, el resto bencilo, 2-feniletilo ó 2-fenilpropilo-(2), y sus derivados sustituidos en
30 el núcleo fenílico por restos no ionógenos, tales como haló-

geno, ciano, nitro, C₁-C₄-alcoxi ó C₁-C₆-alquilo, tal como el resto 4-clorobencilo o 3-metilbencilo;

5 como restos arilo, ante todo, el resto fanilo y naftilo y sus derivados sustituidos por el grupo carboxilo y/o restos no ionógenos, tales como halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo ó C₁-C₄-alcoxi, tales como el resto 4-cloro-, 4-metilo-, 4-metoxi- ó 4-nitro-fenilo.

Preferentemente pueden estar presentes 1 - 3 restos no iónicos.

10 Bajo halógeno se entienden preferentemente fluor, cloro o bromo. Grupos acilo adecuados son, por ejemplo, C₁-C₃-alquil-carbonilo y -sulfonilo, benzoilo y fenil-sulfonilo,

15 R₆ y R₇ forman, junto con los dos átomos de carbono con los cuales están enlazados, preferentemente un anillo ciclohexánico.

20 A significa preferentemente un resto de la serie benceno, nafteno, tiazol, benzotiazol, tiadiazol-1,3,4-tiadiazol-1,2,4-, triazol-1,2,4-, benzotriazol o benzisotiazol.

25 Aquí puede llevar el anillo bencénico aislado o condensado 1 - 4 sustituyentes, tales como halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, trifluormetilo, fenilo, bencilo, C₁-C₄-alcoxi, fenoxi, benciloxi, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alcoxi, mono- y di-C₁-C₄-alquilamino, fenilamino, bencilamino, C₁-C₃-alquilcarbonilamino, formilo, C₁-C₃-alquilcarbonilo, benzoilo, carboxi, C₁-C₄-alcoxicarbonilo, feniloxicarbonilo, C₁-C₄-alcoxicarbonil-metilo ó -etilo, aminocarbonilo, mono- y di-C₁-C₄-alquilaminocarbonilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, fenilsulfonilo, C₁-C₄-alquil- ó fenil-oxisulfonilo, aminosulfonilo, mo-

30

no y di-C₁-C₄-alquilaminosulfonilo, C₁-C₄-alquiloxicarbonil-amino, C₁-C₄-alquilaminocarbonilamino ó fenilazo.

Los anillos heterocíclicos A están especialmente sustituidos por nitro, C₁-C₄-alquilo o fenilo.

5 Como restos aniónicos An⁽⁻⁾ entran en consideración los aniones orgánicos e inorgánicos usuales para los colorantes catiónicos. Tienen preferencia los aniones incolores.

10 Aniones inorgánicos son, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro e ioduro, perclorato, hidroxilo, hidrogenosulfato, sulfato, disulfato, nitrato, dihidrogenofosfato, hidrógenofosfato, fosfato, metafosfato, hidrogenocarbonato, carbonato, metosulfato, etosulfato, cianato, tiocianato, tri- y tetraclorocincato, estannatom borato, divanadato, mo-
15 libdato, tungstenato, cromato, tetrafluorborato, así como los aniones de ésteres del ácido bórico, tal como el éster glicerínico del ácido bórico y los ésteres del ácido fosfórico, tal como del metilfosfato.

20 Aniones orgánicos son, por ejemplo, los aniones de ácidos carboxílicos y sulfónicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tales como los restos del ácido acético, ácido cloroacético, ácido cianacético, ácido hidroxiacético, ácido aminoacético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido dicloroacético, áci-
25 do tricloroacético, ácido trifluoroacético, ácido 2- y 3-cloropropiónico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido O-etilglicólico, ácido tioglicólico, ácido glicerínico, ácido dodeciltetraetilenglicóleterpropiónico, ácido 3-(noniloxi)-propiónico, ácido 3-(isotrideciloxi)-propiónico, ácido 3-(isotrideciloxi)-
30 dietilenglicóleterpropiónico, ácido eterpropiónico de la mez-

5 cla alcohólica con 6 a 10 átomos de carbono, ácido tioacético, ácido nonilfenoltetraetilenglicoléster-propiónico, ácido fenoxiacético, ácido nonilfenoxiacético, ácido n-valeriánico, ácido estearínico, ácido oléico, ácido ricinólico, ácido palmitínico, ácido n-pelargónico, ácido laurínico, una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos con 9 a 11 átomos de carbono, una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos con 15 - 19 átomos de carbono, el ácido undecancarboxílico, n-tridecancarboxílico y de una mezcla de ácido graso de coco; del 10 ácido acrílico, metacrílico, crotónico, ácido propargílico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimelínico, ácido subérico, ácido azelaico, de la mezcla de isómeros de ácido 2,2,4- y 2,4, 4-trimetiladípico, ácido sebacínico, ácido isosebacínico (mez 15 cía de isómeros), ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glicoxílico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido itacóico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido clorometanosulfónico, ácido 2-cloroetansulfónico y ácido 2-hidroxi-etansulfónico, mersolato, es decir, ácido C₈-C₁₅-parafinsulfónico, obtenido por clorosulfuración de aceite de parafina. 20

Aniones adecuados de ácidos carboxílicos cicloalifáticos adecuados son, por ejemplo, los aniones del ácido ciclohexancarboxílico y ácido ciclohexan-3-carboxílico, y los aniones de ácidos monocarboxílicos aralifáticos son, por 25 ejemplo, los aniones del ácido fenilacético y mandélico.

Aniones de ácidos carboxílicos aromáticos adecuados son, por ejemplo, los aniones del ácido benzoico, de los distintos isómeros, mono- y di-metil-, cloro-, hidróxi-, amino- y metoxibenzoicos, del ácido ftálico, ácido 4-hidro- 30 xiftálico, ácido 4-metoxiftálico, ácido isoftálico, ácido te-

refáltico y ácido difenilcarboxílico-(3,4), ácido 3-sulfobenzoico, ácido bencenotetracarboxílico(1,2,4,5), ácido naftalintetracarboxílico-(1,4,5,6), ácido bifenilcarboxílico-(4), ácido abietínico, ácido 2-hidroxinaftoico-(1) y ácido antraquinomcarboxílico-(2).

Como aniones de los ácidos carboxílicos heterocíclicos son adecuados, por ejemplo, los aniones del ácido piromúquico, dehidromúquico, ácido indolil-(3)-acético.

Aniones adecuados de ácidos sulfónicos aromáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido bencensulfónico, ácido bencenodisulfónico-(1,3), ácido 4-clorobencenosulfónico, ácido 3-nitrobencenosulfónico, ácido toluenosulfónico-(4), ácido toluenosulfónico-(2), ácido tolueno- ω -sulfónico, ácido n-dodecilbencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico-(1), ácido naftalenodisulfónico-(1,4) ó -(1,5), ácido naftalentrissulfónico-(1,3,5), ácido naftol-(1)-sulfónico-(2), ácido 5-nitronaftalensulfónico-(2), ácido 8-aminonaftalensulfónico-(1), ácido estilbendisulfónico-(2,2') y ácido bifenilsulfónico-(2).

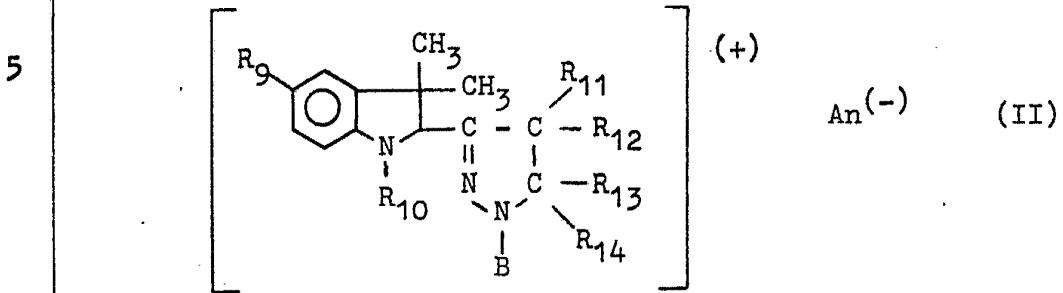
Un anión adecuado de un ácido sulfónico heterocíclico es, por ejemplo, el anión del ácido quinolinsulfónico-(5).

Además entran en consideración los aniones de los ácidos alquil- y arilsulfín-fosfónicos y -fosfonosos, tales como ácido bencenosulfín- y metil- y bencenofosfónico.

El anión está por lo general dado por el procedimiento de obtención y la purificación eventualmente efectuada en el colorante en bruto. Por lo general se presentan los colorantes como haluros, especialmente como cloruros o bromuros, sulfatos, benceno- ó toluenésulfonatos o acetatos.

Los aniones se pueden intercambiar en forma conocida por otros aniones.

Colorantes preferentes son aquellos de fórmula general



10 donde R₉ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, trifluormetilo, cloro, bromo, nitro, ciano. C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquilocarbonilo, metil-, etil- ó fenil-carbonilamino, aminocarbonilo ó -sulfonilo, C₁-C₄-alquil- ó fenilsulfonilo ó fenilazo,

R₁₀ significa C₁-C₄-alquilo, que puede estar sustituido por hidroxilo, cloro, ciano o aminocarbonilo, fenilo o bencilo,

R₁₁ y R₁₂ significan hidrógeno o C₁-C₄-alquilo,

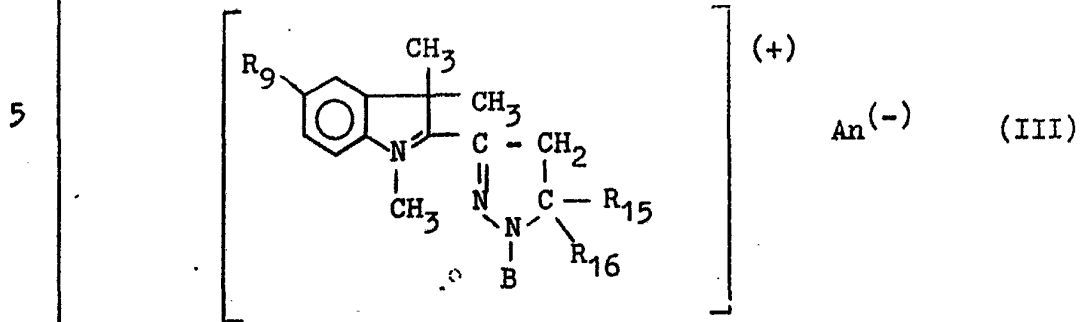
R₁₃ y R₁₄ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo o fenilo,

15 B significa fenilo, que puede estar sustituido una hasta tres veces por cloro, bromo, nitro, ciano, C₁-C₄-alquilo, fenilo, bencilo, C₁-C₄-alcoxi, fenoxi, benciloxi, C₁-C₄-alquilocarbonilo, fenilocarbonilo, bencilocarbonilo, carboxi, C₁-C₄-alquilsulfonilo, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, C₁-C₄-alquiloxisulfonilo, feniloxisulfonilo, benciloxisulfonilo, aminocarbonilo, mono- ó di-C₁-C₄-alquilaminocarbonilo, aminosulfonilo, mono- ó di-C₁-C₄-alquilamino-sulfonilo, C₁-C₃-alquilcarbonilo, C₁-C₃-alquilcarbonilamino, benzoilamino, fenilamino, mono- ó di-C₁-C₄-alquilamino, bencilamino ó fe-

20

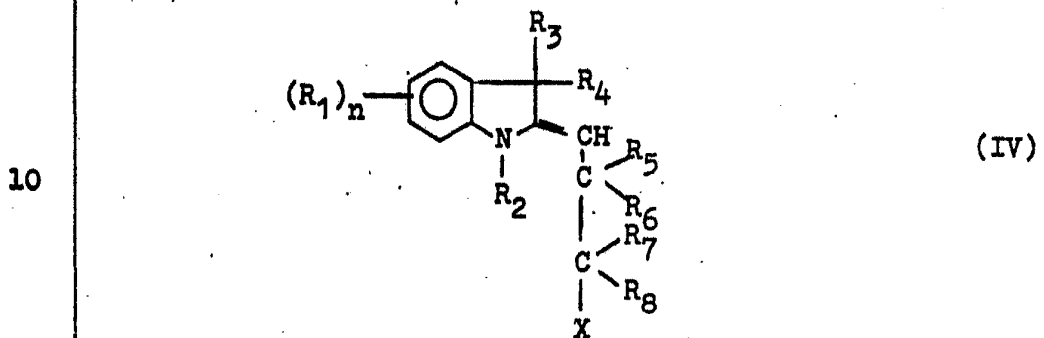
nilazo, ó B significa 1- ó 2-naftilo ó 2-benzotiazolilo y An⁽⁻⁾ representa un anión.

Colorantes especialmente preferentes son aquellos de fórmula general



donde R₁₅ y R₁₆ significan hidrógeno ó C₁-C₄-alquilo, y B, R₉ y An⁽⁻⁾ tienen los significados arriba indicados.

Los colorantes (I) se pueden obtener si los compuestos de fórmula



donde n y R₁ hasta R₈ tienen el significado anteriormente indicado y X significa hidroxilo ó un grupo disociable como anión An⁽⁻⁾ bajo las condiciones de copulación, se copula con un compuesto diazónico de una amina de fórmula



donde A tiene el significado anteriormente indicado y, en ca-

so dado - si se parte de compuestos con X = OH - a continuación se cierra el anillo en presencia de un agente de condensación.

5 X significa preferentemente un grupo hidroxilo, mercapto, halógeno, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquilmercapto, formiloxi, acetoxi, un grupo ácido carbónico esterificado por metanol o etanol, un grupo ácido sulfúrico en caso dado esterificado por metanol o etanol ó un grupo ácido fosfórico, un grupo C₁-C₄-alquilsulfónico ó un grupo bencenosulfónico
10 en caso dado sustituido por C₁-C₄-alquilo.

La copulación se puede efectuar en solución acuosa con o sin la adición de disolventes orgánicos, miscibles con agua, en medio neutro o bajo adición de alcalia, tales como acetato sódico, preferentemente a 0 - 50°C.

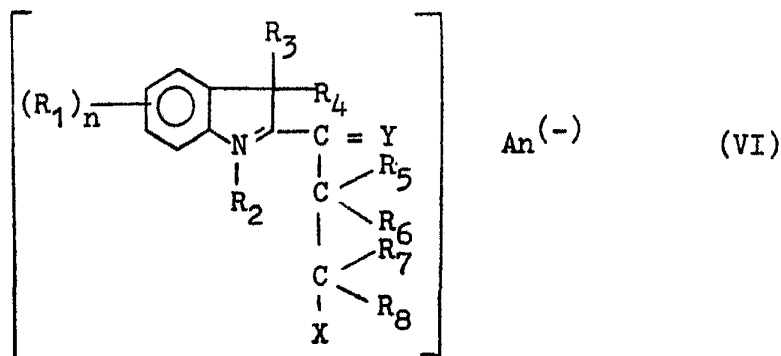
15 Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, piridina, picolina, quinolina ó quinaldina.

20 Agentes de condensación adecuados son los ácidos, haluros de ácidos y anhídridos ó ésteres de ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido clorosulfónico, oxiclorigenato de fósforo, oxibromuro de fósforo, clorigenato tiónico, sulfato dimetílico, clorigenato acetílico o anhídrido de ácido acético.

25 El cierre de anillo se puede efectuar, por ejemplo, a 20 - 100°C, pudiendo el agente de condensación servir simultáneamente como disolvente, ó pudiéndose agregar otro disolvente, tal como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, clorigenato etilénico o clorigenato.

30 Otra forma para la obtención de los colorantes

pirazolónicos (I) es la reacción de los compuestos de fórmula



5 donde R₁ a R₈, n y X tienen los significados anteriormente indicados e Y = O ó un derivado usual de una cetona, tal como, por ejemplo, N-OH ó N-NH₂, con hidrazinas de fórmula

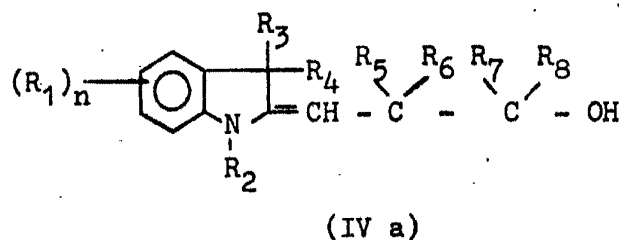


donde A tiene el significado arriba indicado.

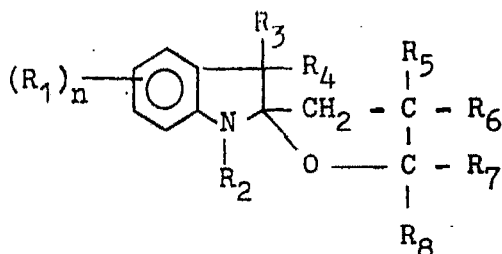
10 Objeto de la invención son, además, los compuestos de fórmula (IV), su obtención y su empleo para la obtención de los colorantes (I).

Sustituyentes preferentes de la fórmula (IV) ya se han indicado en las fórmulas (II) y (III).

15 Los compuestos de fórmula (IV), donde X significa un grupo hidroxilo, se pueden presentar, en dependencia de los sustituyentes, en las formas tautómeras

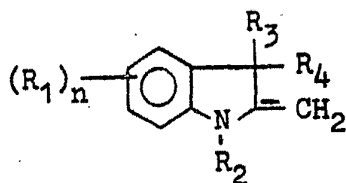


o bien



(IV b)

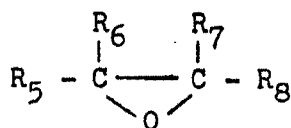
Los compuestos de fórmulas (IV a) ó bien (IV b) se obtienen haciendo reaccionar 2-metilenindolinas de fórmula



(VIII)

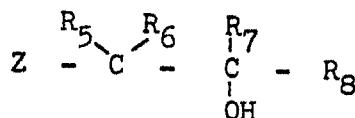
5

donde R_1 a R_4 y n tienen los significados anteriormente indicados, con oxiranos de fórmula



(IX)

o alcoholes de fórmula



(X)

10

donde Z significa un grupo de salida, especialmente un grupo hidroxilo, mercapto, halógeno, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilmercapto, formiloxi, acetoxi, un grupo ácido carbónico esterifi-

5 cado por metanol o etanol, un grupo ácido sulfúrico, en caso dado esterificado por metanol o etanol, ó un grupo ácido fosfórico, un grupo ácido C_1-C_4 -alquilsulfónico o un grupo ácido bencenosulfónico en caso dado sustituido por C_1-C_4 -alquilo, y R_5 hasta R_8 tienen los significados de arriba.

10 La reacción se puede efectuar sin disolvente o en presencia de un disolvente orgánico, preferentemente a $80 - 250^\circ C$. Disolventes adecuados son, por ejemplo, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, tetrahydrofurano ó dioxano.

15 Los compuestos de fórmula (IV) donde X es distinto a hidroxilo, se obtienen de los compuestos (IV a) ó bien (IV b) por reacción con ácidos, haluros, anhídridos o ésteres de ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido clorosulfónico, oxiclorigenato de fósforo, oxibromuro de fósforo, clorigenato tiónilico, sulfato dimetilico, clorigenato acetilico o anhídrido de ácido acético.

20 La reacción se puede realizar, por ejemplo, a $20 - 100^\circ C$. Aquí puede servir el ácido o bien el derivado de ácido simultáneamente como disolvente, ó agregarse otro disolvente, tal como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, clorigenato etilénico ó clorigenato formico.

25 Los compuestos de fórmula (V) son, por ejemplo, anilina, 2-, 3- ó bien 4-N,N-dimetilamino-anilina, 2-, 3- ó bien 4-aminotolueno, 3- ó bien 4-aminobenzotrifluoruro, 3- ó bien 4-amino-1,2-dimetilbenceno, 2-, 4- ó bien 5-amino-1,3-dimetilbenceno, 4-amino-1,3,5-trimetilbenceno, 2-, 3- ó bien 4-aminoanisol, 2-, 3- ó bien 4- β -oxietoxianilina, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenetol, 2-, 3- ó bien 4-butiloxianilina, 2-amino-1,4-dimetoxibenceno, 2-amino-1,4-dietoxibenceno,

30

3- ó bien 4-benciloxianilina, 2-, 3- ó bien 4-cloroanilina,
2-, 3- ó bien 4-bromoanilina, 2,3-, 2,4-, 2,5- ó bien 3,4-
dicloroanilina, 2,5-dibromoanilina, 2,4,5-, 2,4,6-, 3,4,5-
5 ó bien 3,4,6-tricloroanilina, 3-, 4-, 5- ó bien 6-cloro-2-
amino-tolueno, 4-cloro-3-amino-tolueno, 2-cloro-4-amino-to-
lueno, 5-cloro-2-amino-benzotrifluoruro, 4,5- ó bien 4,6-di-
cloro-2-amino-tolueno, 2,5- ó bien 4,6-dicloro-3-amino-tolue-
no, 2,5- ó bien 3,5-dicloro-4-amino-tolueno, 4,5,6-tricloro-
2-amino-tolueno, 4-cloro-2-amino-1,3-dimetil-benceno, 6-clo-
10 ro-3-amino-anisol, 2-cloro-4-amino-anisol, 3-cloro-4-amino-
anisol, 2-, 3- ó bien 4-nitranilina, 3-nitro-4-amino-tolue-
no, 5-nitro-4-amino-1,3-dimetilbenceno, 6-nitro-3-amino-ani-
sol, 3-nitro-4-amino-anisol, 3-nitro-6-amino-anisol, 5-ni-
tro-2-amino-fenetol, 2-nitro-4-amino-fenetol, 3-nitro-4-ami-
15 no-fenetol, 5-nitro-2-amino-1,4-dimetoxi-benceno, 5-nitro-
2-amino-1,4-dietoxi-benceno, 2-cloro-4-nitranilina, 2-bromo-
4-nitranilina, 4-cloro-2-nitranilina, 4-bromo-2-nitranilina,
2,6-dicloro-4-nitranilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitranilina,
2,6-dibromo-4-nitranilina, 2,4-dinitranilina, 6-cloro-2,4-
20 dinitranilina, 6-bromo-2,4-dinitranilina, 2,4,6-trinitranili-
na, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzonitrilo, 1-amino-2-ciano-5-
cloro-benceno, 1-amino-2,5-dicloro-4-ciano-benceno, 2-ciano-
4-nitranilina, 4-ciano-3-nitranilina, 1-amino-2,4-dicianben-
ceno, 1-amino-2,6-dician-4-nitrobenceno, 1-amino-2-cloro-4-
25 metilsulfonil-benceno, 2-metilsulfonil-4-nitranilina, 4-me-
tilsulfonil-2-nitranilina, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzaldehi-
do, 2-, 3- ó bien 4-amino-acetofenona, 2-amino-5-nitro-ace-
tofenona, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzofenona, 2-, 3- ó bien
4-amino-4'-metil-benzofenona, 2-, 3- ó bien 4-amino-4'-meto-
30 xi-benzofenona, 4-amino-5-nitro-benzofenona, 2-, 3- ó bien

4-amino-benzoato de etilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzoato de
n-butilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzoato de ciclohexilo, 2-,
3- ó bien 4-amino-benzoamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzo-
monometilamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzodimetilamida,
5 2-, 3- ó bien 4-amino-benzoetilenamida, 2-, 3- o bien 4-ami-
no-benzoisopropilamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzodietilami-
da, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzodi-n-butilamida, 2-, 3- ó
bién 4-amino-benzomorfolida, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzo-ani-
lida, 2-, 3- ó bien 4-amino-benzo-N-metilanilida,
10 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-acetato de metilo, 2-, 3- ó bién
4-amino-fenil-acetato de etilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-
fenil-acetato, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenoxi-acetato de etilo,
2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-benzoato de metilo, 2-, 3- ó
bién 4-amino-fenil-sulfonato de metilo, 2-, 3- ó bien 4-ami-
15 no-fenil-sulfonato de etilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-
sulfonato de -cloroetilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-sul-
fonato de butilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-sulfonato de
n-hexilo, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-sulfonato de fenilo,
2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-sulfonato de 4'-metil-fenilo,
20 2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-sulfonato de 4'-metoxi-fenilo,
2-, 3- ó bien 4-amino-fenil-sulfamidato de β -etoxi-etilo,
2-, 3- ó bien 4-amino-benceno-sulfonato de fenilo, 2-, 3-
o bién 4-amino-benceno-sulfonamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-
bencenosulfonmonometilamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-benceno-
25 sulfondimetilamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-bencenosulfoneti-
lenamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-bencenosulfondietilamida,
2-, 3- ó bien 4-amino-bencenosulfon-di-n-butilamida, 2-, 3-
o bien 4-amino-bencenosulfon-morfolida, 2-, 3- ó bien 4-ami-
no-bencenosulfon-ciclohexilamida, 2-, 3- ó bien 4-amino-ben-
30 cenosulfon-anilida, 2-, 3- o bien 4-amino-bencenosulfon-N-me-

til-anilida, 1-metil-2-amino-benceno-4-sulfonamida, 1-metoxi-2-amino-benceno-4-sulfonamida, 1-metoxi-2-amino-benceno-4-sulfon-N-metilanilida, 1-cloro-2-amino-benceno-4-sulfon-dimetilamida, 1-cloro-2-amino-benceno-5-sulfon- β -etoxi-etil-
5 amida, 1-cloro-3-amino-benceno-4-sulfonamida, 1-cloro-4-amino-benceno-2-sulfon-dimetilamida, 4-amino-benceno-metilureña no, 2-, 3- ó bien 4-amino-acetanilida, 2-, 3- ó bien 4-amino-fenoxiacetanilida, 2-, 3- ó bien 4-amino-N-metil-acetanilida, 4-amino-difenilo, 4-amino-difenil-4'-carboxilato de
10 etilo, 4-amino-4'-acetilamino-difenilo, 4-amino-difenilmetano, 4-amino-2',4'-dinitro-difenilamina, 4-amino-4'-metil-difenilamina, 4-amino-3-nitro-difenilamin-4'-sulfonamida, 1-amino-naftalina, 1-amino-5-etoxi-naftalina, 2-cloro-1-amino-naftalina, 2-amino-naftalina, 2-amino-naftalin-6-sulfon-dime-
15 tilamida, 5-nitro-2-amino-tiazol, 4-amino-azo-benceno, 2',3'-dimetil-4-amino-azo-benceno, 2-metil-4-amino-5-metoxi-azo-benceno, fenil-azo-4-amino-naftalina, 2-amino-3- ó bien 5-nitro-tiazol, 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol, 2-amino-5-fenil-tiadiazol-1,3,4, 3-fenil-5-amino-tiadiazol-1,2,4, 3-amino-1,2,4-triazol, 5-amino-benzotriazol, 2-amino-benzotiazol, 2-amino-6-metoxi- ó -etoxibenzotiazol, 2-amino-6-cloro- ó 6-nitrobenzotiazol, 2-amino-5,6-diclorobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 3-amino-5-nitro-2,1-benzisotiazol, 3-amino-5-nitro-7-cloro- ó bien -bromo-benzotiazol.

25 Compuestos (VII) adecuados son las hidrazinas correspondientes a las aminas anteriormente mencionadas.

Compuestos (VIII) adecuados son, por ejemplo:
1,3,3-trimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3,5-tetrametil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
30 1,3,3-trimetil-5-cloro-2-metilen-2,3-dihidroindol,

- 1,3,3-trimetil-5-metoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-carbometoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-carboetoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-ciclohexil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
5 1,3,3-trimetil-5-bencil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-7-metil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-trifluormetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-7-metoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-7-cloro-2-metilen-2,3-dihidroindol,
10 1-etil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-etil-3,3,5-trimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-etil-3,3-dimetil-5-cloro-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-etil-3,3-dimetil-5-metoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-etil-3,3-dimetil-5-carbometoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
15 1-etil-3,3-dimetil-5-carboetoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-etil-3,3,7-trimetil-5-ciclohexil-2-metilen-2,3-dihidroindol
1-etil-3,3-dimetil-5-bencil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-bencil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-fenil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
20 1,3,3-trimetil-4-bencil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-6-bencil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-7-bencil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-fluor-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-etoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
25 1,3,3-trimetil-7-etoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol
1,3,3-trimetil-5-ciano-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-acetilamino-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-metilsulfonil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-fenilsulfonil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
30 1,3,3-trimetil-5-sulfonamido-2-metilen-2,3-dihidroindol,

- 1,3,3-trimetil-5-carbonamido-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-5-carboxil-etilanilida-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-7-etil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
5 1,3,3-trimetil-5-cloro-7-metoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-4-cloro-7-metoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-4,6-dicarbometoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3-trimetil-4,5-dicloro-7-metoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
10 1,3,3-trimetil-5-cloro-4,7-dimetoxi-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3,4,5,7-hexametil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1,3,3,4,6,7-hexametil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-cianetil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
15 1-carbonamidoetil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-alil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol,
1-fenetil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol ó
1-cloroetil-3,3-dimetil-2-metilen-2,3-dihidroindol.

Oxiranos de fórmula (IX) adecuados según la presente invención son, por ejemplo, óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico-(1,2), óxido butilénico-(2,3), 1-cloro-2,3-epoxipropano, 1-metoxi-2,3-epoxipropano, 1-etoxi-2,3-epoxipropano, 1-n-propoxi-2,3-epoxipropano, 1-isopropoxi-epoxipropano, 1-n-butoxi-2,3-epoxipropano, 1-isobutoxi-2,3-epoxipropano, 1-terc.butoxi-2,3-epoxipropano, 1-n-pentoxi-2,3-epoxipropano, 1-isopentoxi-2,3-epoxipropano, 1-n-hexoxi-2,3-epoxipropano, 1-(2'-etil-n-hexoxi)-2,3-epoxipropano, 1-n-octiloxi-2,3-epoxipropano, 1-n-noniloxi-2,3-epoxipropano, 1-n-deciloxi-2,3-epoxipropano, 1-n-undeciloxi-2,3-epoxipropano, 1-n-dodeciloxi-2,3-epoxipropano, 1-n-hexadeciloxi-2,3-

epoxipropano, 1-n-octadecil-2,3-epoxipropano, 1-dimetilamino-
2,3-epoxipropano, 1-dietilamino-2,3-epoxipropano, 1-di-n-bu-
tilamino-2,3-epoxipropano, 1-fenoxi-2,3-epoxipropano, 1-(p-
nitrofenoxi)-2,3-epoxipropano, 1-(p-metilfenoxi)-2,3-epoxi-
5 propano, 1-(m-metilfenoxi)-2,3-epoxipropano, 1-(o-metilfeno-
xi)-2,3-epoxipropano, 1-(nonilfenoxi)-2,3-epoxipropano, 1-(do-
decilfenoxi)-2,3-epoxipropano, óxido estirénico, aliloxi-
2,3-epoxipropano, propargiloxi-2,3-epoxipropano, 2,3-epoxi-
propanol-(1), 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxi-3-(4-metilfenil-
10 mercapto)-propano, benzoato de 2,3-epoxipropilo, N-(2,3-epo-
xipropil)-pirrolidina, 3-(dialilamino)-1,2-epoxipropano,
3,3,3-tricloro-1,2-epoxipropano, 3,3,3-trifluor-1,2-epoxi-
propano, 3,4-epoxibuteno-(1), 1,2-epoxi-3-(4-metilfenil)-
propano y 1,2-epoxi-3-(4-metoxifenil)-propano, óxido ciclo-
15 hexénico.

Los nuevos colorantes son adecuados para el te-
ñido y estampado de materiales de cuero, lana, algodón, ce-
lulosa, fibras sintéticas, fibras ligninosas y papel. Asi-
mismo son adecuados para la obtención de líquidos para es-
20 cribir, tintas para tampón, pastas para bolígrafos y también
se pueden emplear en la estampación de goma.

Los colorantes libres de grupos ácido sulfónico
según la presente invención son especialmente adecuados para
teñir a partir de flota acuosa o de disolventes orgánicos y
25 estampar hilos, bandas, tejidos o triclotados de poliacrilo-
nitrilo o de copolímeros del acrilonitrilo con otros compues-
tos de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vini-
lideno, fluoruro de vinilo, acetato de vinilo, vinilpiridina,
vinilimidazol, alcohol vinílico, ésteres y amidas del ácido
30 acrílico y metacrílico, dicianetileno asimétrico, ó copos

5 fibras, hilos, cintas, tejidos y tricotados de poliésteres ácidamente modificados. Poliésteres ácidamente modificados aromáticos son, por ejemplo, los productos de condensación de ácido sulfotereftálico y etilenglicol, es decir, los tereftalatos de polietilenglicol conteniendo grupos ácido sulfónico, tal y como se describen en la patente belga nº 549 179 y en la patente US 2 893 816. Poliamidas ácidamente modificadas se describen, por ejemplo, en las patentes US 3 039 990 y 3 454 351.

10 El teñido puede efectuarse, como es usual en los colorantes catiónicos, ventajosamente a partir de flota neutra o ácida acuosa a 10 - 100°C ó bajo presión más de 100°C. Se puede realizar bajo adición de agentes auxiliares usuales, por ejemplo, en presencia de retardadores tales como cloruro dodecildimetil-bencilamónico ó de agentes auxiliares no iónicos, tales como alcohol estearílico con 50 moles de óxido etilénico o aceleradores del teñido, tales como benciloxipropionitrilo.

15 Aquellos colorantes que se disuelven bien en disolventes orgánicos se pueden emplear también para teñir a partir de disolventes orgánicos, por ejemplo, hidrocarburos clorados.

20 Al emplearlos para estampar los polímeros indicados se le agregan a las pastas de estampación los agentes auxiliares usuales, tales como agentes de humectación y de espesamiento.

25 Los teñidos y estampados se destacan por un alto brillo, gran intensidad de color y por un elevado nivel de solidez, especialmente por buena solidez a la luz.

30 Los nuevos colorantes de fórmula I, donde A con-

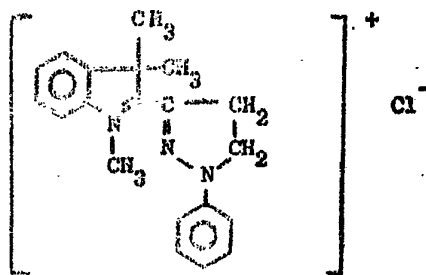
tiene un grupo ácido sulfónico, son adecuados para el estam-
pado de papel. Los colorantes de fórmula I, donde A contiene
2 ó 3 grupos ácido sulfónico, son adecuados para teñir y es-
tampar lana, fibras de poliamida, algodón, celulosa ó papel.

5 Las partes indicadas en los ejemplos siguientes
son partes en peso.

Ejemplo 1

9,3 partes de anilina se diazotan en 30 partes
de ácido acético glacial y 20 partes de ácido clorhídrico al
10 % y a 0 - 5°C con 7 partes en peso de nitrito sódico en
10 20 partes de aguas Después de 10 minutos se agregan 2 g de
ácido amidosulfónico y la solución de agrega a una solución
a temperatura ambiente de 23,8 partes de 1,3,3-trimetil-2-
(3-cloropropiliden-1)-indolina (véase el ejemplo F) en 50
15 partes de alcohol. Se sigue agitando durante 10 minutos y el
colorante se precipita con 250 partes de una solución concen-
trada de acetato sódico y 100 partes de solución concentrada
de sal común, se separa por succión y se seca a 70°C en vacío.
El colorante tiene la fórmula

20



y tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades naran-
ja con muy buenas solideces.

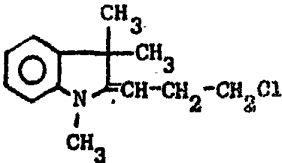

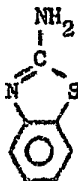
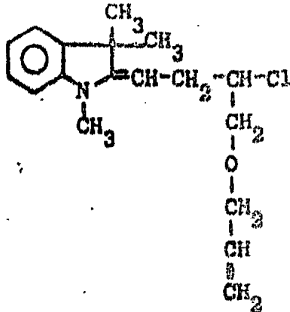

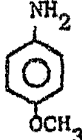
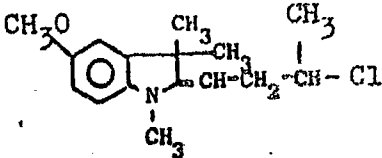
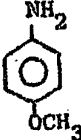
La tabla I contiene componentes que según el

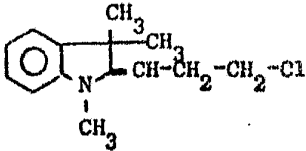
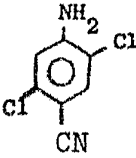
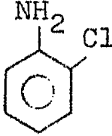
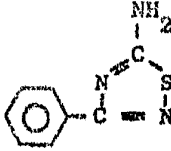
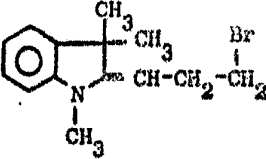

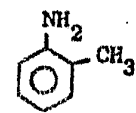
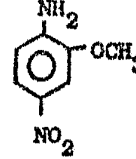
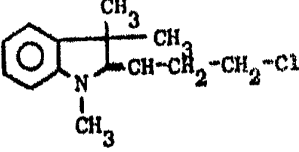
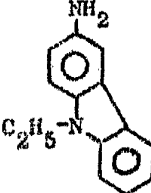
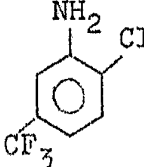
**POOR
QUALITY**

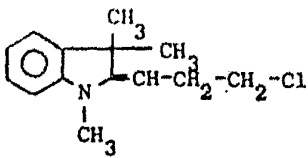
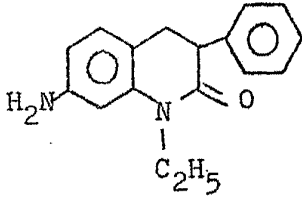
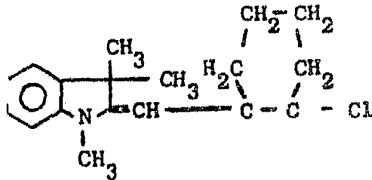

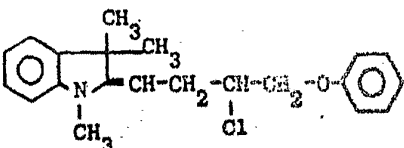

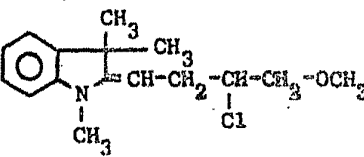

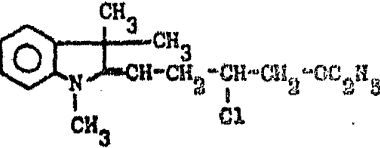

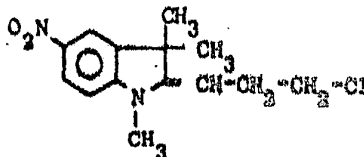

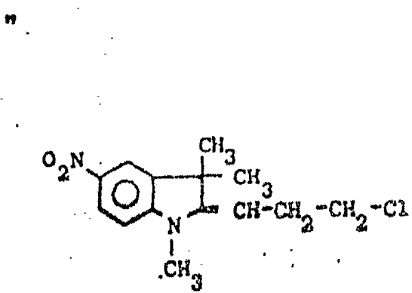

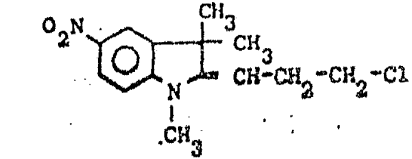

ejemplo 1 se pueden hacer reaccionar a los correspondientes colorantes.

En las tablas I - III se indica la tonalidad de color sobre fibras de poliacrilonitrilo.

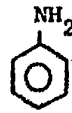
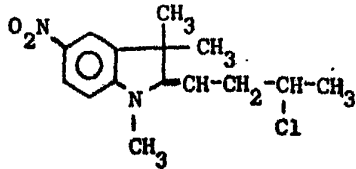
5 Tabla I

Indolina	Componente diazoico	Tonalidad de color	
		rojo-naranja	
"		"	
10			"
"		rojo	
		"	

Indolina	Componente diszoico	Tonalidad de color	
		amarillo-oro	
"		"	
"		amarillo	
5			escarlata
"		"	
"		"	
		violeta	
"		amarillo	

Indolina	Componente diazotico	Tonalidad de color
		rojo tirando a azul
		"
		naranja
		"
		escarlata
		rojo
		rojo tirando a azul
		rojo

Indolina	Componente diazoico	Tonalidad de color
----------	---------------------	--------------------

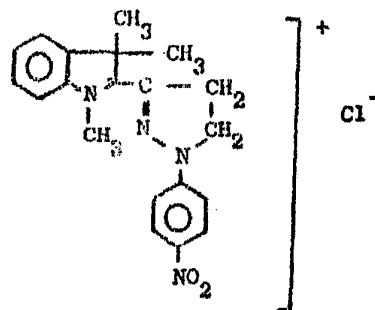


rojo

Ejemplo 2

5 A 35 partes de oxicloruro de fósforo se gotean a 60 - 70°C bajo buena agitación 44 partes de 1,3,3-trimetil-indolin-2-espirohidrofurano ó bien 1,3,3-trimetil-2-(3-oxi-propiliden-1)-indolina (véase el ejemplo A₁). Se agita durante 2 horas a 80°C, el preparado se vierte en 250 partes de agua de hielo y se sigue agitando durante 1 hora a 20 - 10 25°C. A esta solución se le agrega una solución de sal diazónica de 27,6 partes de 4-nitroanilina, 60 partes de ácido acético glacial, 40 partes de ácido clorhídrico al 10 %, 14 partes de nitrito sódico y 40 partes de agua y el colorante se precipita con 150 partes de solución concentrada de acetato sódico y 200 partes de solución concentrada de sal común. 15

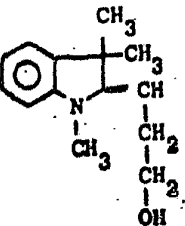
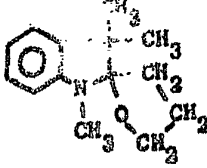
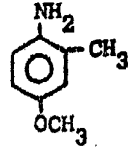
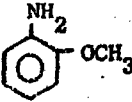
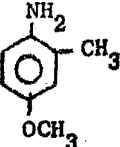
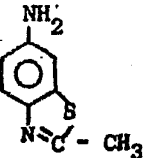
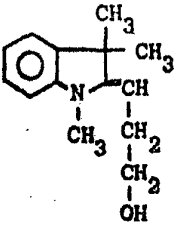
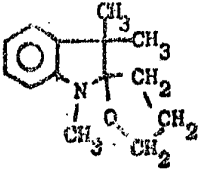
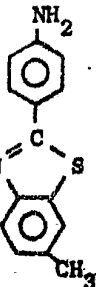
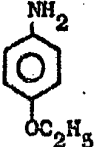
El colorante tiene la fórmula

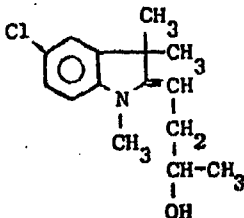
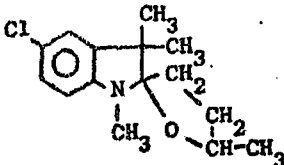


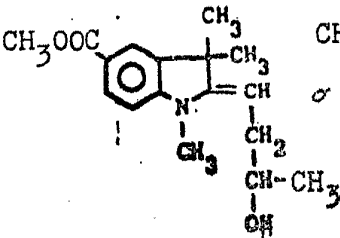
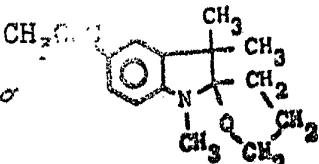



y tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades naranja con excelentes solideces.

Según el ejemplo 2 se hacen reaccionar los siguientes componentes:

5 Tabla II

Indolina	Componente diazoico	Tonalidad de color		
			rojo-naranja	
"			escarlata	
10			"	
			"	
				rojo
			"	

Indolina	Compuesto diazoico	Tonalidad de color
		
"		
		

5

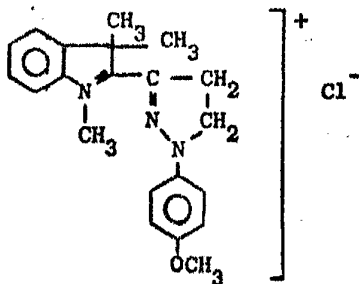
Ejemplo 3

10

15

12,3 partes de 4-anisidina se disuelven en 30 partes de ácido acético glacial y 20 partes de ácido clorhídrico al 10 % y a 0 - 5° se diazota con 7 partes de nitrato sódico en 20 partes de agua y la solución de sal diazónica se agrega a una solución de 29,7 partes de 1,3,3-trimetil-2-(3-sulfoxi-propiliden-1)-indolina (vease el ejemplo D₁) en 70 partes de agua a temperatura ambiente. Se agregan entonces 250 partes de solución concentrada de acetato de sodio y el preparado se calienta durante 30 minutos a 50-60°C. Se enfría a temperatura ambiente y el colorante se precipita con 100 partes de solución concentrada de sal común, se separa por succión y se seca en vacío a 70°C.

Tiene la fórmula



y tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades rojo tirando a amarillo con muy buenas solideces.

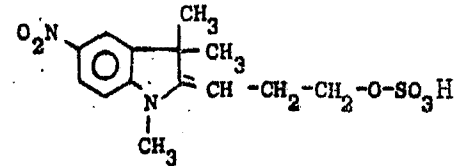


Los siguientes componentes se hacen reaccionar según el ejemplo 3:

5

T a b l a III

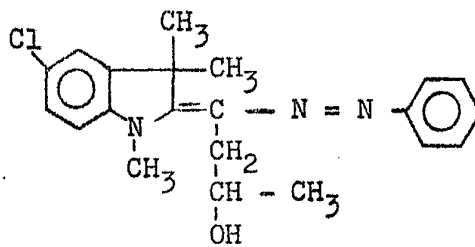
Indolina	Componente diazoico	Tonalidad de color
		naranja
"		"
"		"
		rojo
"		escarlata

10

Indolina	Componente diazoico	Tonalidad de color
		escarlata
"		"

Ejemplo 4

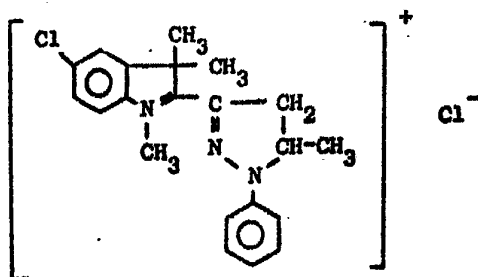
5 9,3 partes de anilina se disuelven en 20 partes de ácido clorhídrico al 10 % y a 0 - 5°C se diazotan con 7 partes de nitrito sódico en 20 partes de agua y la solución se vierte a temperatura ambiente en una solución de 26,5 partes de 1,3,3-trimetil-5-cloro-2-espiro-2'-metil-hidrofurano (Ejemplo B) en 50 partes de alcohol, se sigue agitando durante 10 minutos y el colorante de fórmula



15 se precipita con 250 partes de solución concentrada de acetato sódico, se separa por succión y a 70°C se seca en vacío. 18,5 partes de este compuesto azoico se disuelven en 70 partes de tolueno, se agregan 7,8 partes de oxicloriguro de fósforo y el preparado se calienta durante 3 horas a 60 - 70°C. El preparado se enfría, el colorante se separa

por succión, se lava con tolueno y a 50°C se seca en vacío.

Tiene la fórmula



5 y tiñe el poliacrilonitrilo de tonalidades rojo-naranja con muy buenas solideces.

Ejemplo 5

10 40,7 partes de ácido 4'-amino-2,5-dimetilazobenceno-2,5-disulfónico se disuelven en 70 partes de agua y 10 partes de lejía sódica (al 10 %). Después se agregan 7 partes de nitrito sódico en 20 partes de agua y a 0 - 5° C se agregan 30 partes de ácido clorhídrico (al 30 %) gota a gota. Después de 10 minutos se agregan 2 partes de ácido amidosulfónico.

15 Esta solución se vierte a temperatura ambiente en una solución de 23,8 partes de 1,3,3-trimetil-2-(3-cloropropiliden-1)-indolina (vease el ejemplo F) en 50 partes de alcohol. Se sigue agitando durante 10 minutos y el colorante se precipita con acetato sódico y sulfato sódico, se separa por succión y a 70° C se seca en vacío.

20 El colorante que tiñe las fibras de poliamida en tonalidades rojo claro tiene la siguiente fórmula:

esta temperatura. Después de enjuagar y secar se obtiene un teñido naranja brillante que se destaca por sus muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 8

5 Fibras de polietilenglicol-tereftalato, ácida-
mente modificadas, se introducen a 20°C en una proporción de
flota de 1:40 en un baño acuoso que, por litro, contiene
3 a 10 g de sulfato sódico, 0,1 hasta 1 g de oleilpoliglicol-
10 éter (50 moles de óxido etilénico por mol de alcohol oleíli-
co), 0 hasta 15 g de cloruro dimetilbencildodecilamónico y
0,15 g del colorante descrito en el ejemplo 4 y con ácido
acético se ajusta a un pH de 4 a 5. El baño se calienta en
el plazo de 30 minutos a 100°C y se mantiene durante 60 mi-
15 nutos a esta temperatura. A continuación se enjuagan las fi-
bras y se secan. Se obtiene un teñido rojo escarlata brillan-
te con muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 9

En una copa de teñir de 500 cc de capacidad,
que se encuentra en un baño María calentado, se amasan 0,055
20 g del colorante descrito en el ejemplo 4 con 20 veces su can-
tidad de agua caliente, bajo adición de algo de ácido acéti-
co, y se disuelve en agua caliente. Las flotas de teñido re-
ciben aún una adición de 0,5 g del producto de reacción de
50 moles de óxido etilénico con 1 mol de alcohol oleílico y
25 con agua fría se completa a 500 cc. El pH de la flota de te-
ñido se ajusta con ácido acético o acetato sódico a 4,5 -
5. En esta flota de teñido así preparada se introducen 10 g
de mercancía en piezas de poliamida acidamente modificada a

5 temperatura ambiente. El baño de teñido se calienta bajo movimiento constante del material a teñir en el plazo de 15 minutos a 100°C. A continuación se tiñe durante 15 a 20 minutos a temperatura de ebullición. Después se enjuaga la mercancía en piezas con agua fría y finalmente se seca. Se obtiene un teñido rojo escarlata.

Ejemplo 10

10 Un tejido de poliacrilonitrilo se estampa con una pasta de estampación preparada de la manera siguiente:
30 partes del colorante descrito en el ejemplo 2, 50 partes de tiodietilenglicol, 30 partes de ciclohexanol y 30 partes de ácido acético al 30 % se recubren con 330 partes de agua caliente y la solución obtenida se agrega a 500 partes de goma de cristal como agente espesador. Finalmente se agregan 30 partes de solución de nitrato de zinc. La estampación obtenida se seca, se vaporiza durante 30 minutos y finalmente se enjuaga. Se obtiene una estampación de color naranja brillante con muy buenas propiedades de solidez.

20 Ejemplo 11

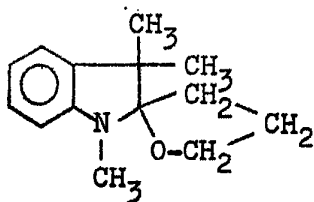
25 De 15 partes del colorante descrito en el ejemplo 2, 15 partes de poliacrilonitrilo y 70 partes de dimetilformamida se prepara una solución básica que se agrega a una solución de hilado usual de poliacrilonitrilo y se hila en forma conocida. Se obtiene un teñido naranja de muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 12

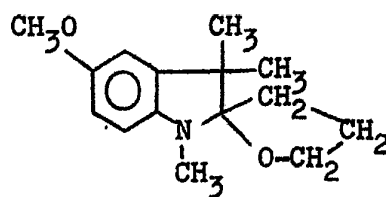
5 0,1 g del colorante del ejemplo 5 se disuelven
en caliente en 100 cc de agua, se agregan 5 cc de solución
al 10 % de acetato amónico y con agua se diluye a un volumen
de 500 cc. Se introducen 10 g de fibras de poliamida en el
baño de teñido, el baño de teñido se hace hervir en el plazo
de 20 minutos, se agregan 4 cc de ácido acético al 10 % y
se mantiene durante una hora a temperatura de ebullición.
Después se enjuaga y se seca a 70 hasta 80° C. Se obtiene
10 un teñido rojo de muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo A

15 173 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolina
y 50 partes de ácido acético glacial se calientan en el
autoclave bajo nitrógeno a 140 - 150°C. Bajo agitación se
introduce óxido etilénico hasta saturar (unas 88 partes en
4 horas). Se sigue agitando durante 2 horas, el autoclave
se enjuaga con nitrógeno y el producto se destila en vacío.
El compuesto hierve a 125 - 128°C; 0,8 Torr y tiene la fórmula:
20



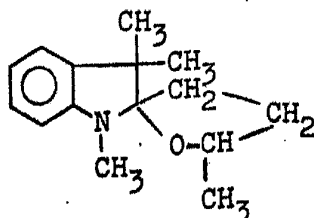
En lugar de 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolina
se pueden emplear 202 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilen-5-
metoxi-indolina. Se obtiene un compuesto con el punto de
ebullición 152 - 156°C, 0,1 Torr y de fórmula



A₂

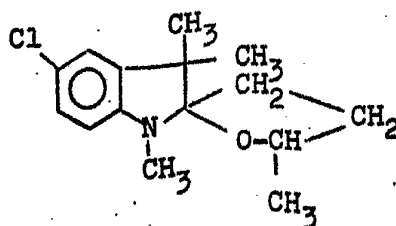
Ejemplo B

173 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolina
17 partes de ácido acético glacial y 116 partes de óxido
5 propilénico se calientan en el autoclave durante 5 horas a
200° C bajo agitación. El producto hierve a 128 - 130° C;
0,6 Torr y tiene la fórmula



B₁

Al emplear 207 partes de 1,3,3-trimetil-2-meti-
10 len-5-cloro-indolina en lugar de 1,3,3-trimetil-2-metilen-
indolina se obtiene un compuesto del punto de ebullición
135 - 138° C a 1,5 Torr y de fórmula

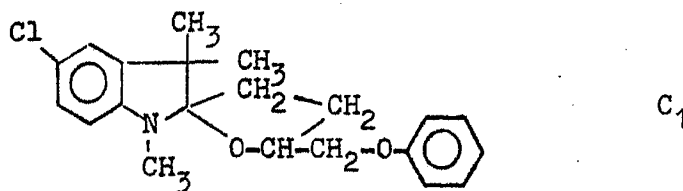


B₂

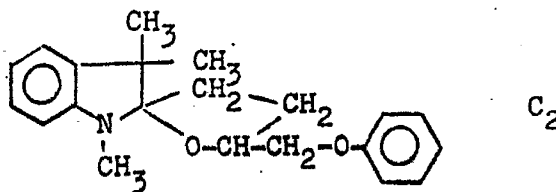
Ejemplo C

15 207 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilen-5-cloro-
indolina, 20 partes de ácido acético glacial y 300 partes de
óxido propilénico se calientan durante 10 horas en el auto-

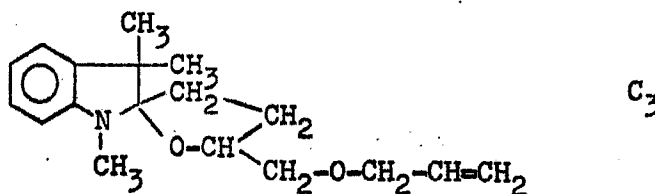
5 clave a 200°C. El ácido acético glacial y el óxido fenoxipropilénico sin reaccionar se separa por destilación en vacío a 16 Torr. El residuo se introduce y agita en 300 partes de metanol y el producto se separa por succión. El compuesto tiene un punto de fusión de 106°C y tiene la fórmula



10 Empleando en lugar de 1,3,3-trimetil-2-metilen-5-cloro-indolina la 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolina se obtiene un compuesto con el punto de fusión 71 - 73°C y de fórmula

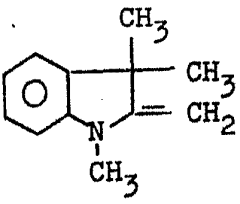
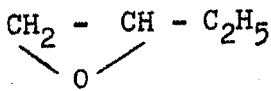
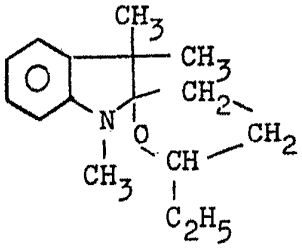
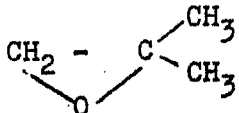
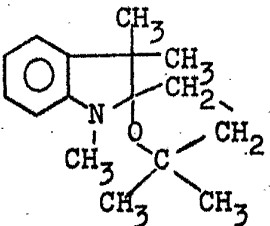
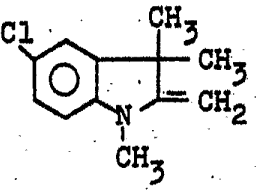
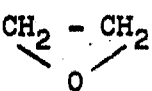
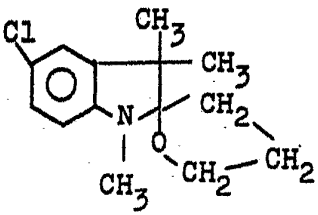
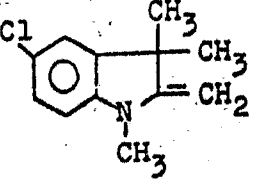
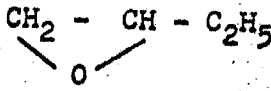
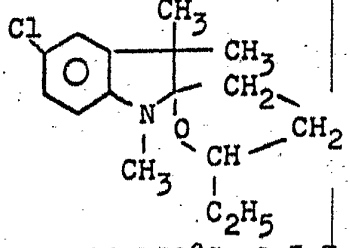


15 Al emplear la misma indolina y 125 partes de óxido alloxipropilénico en lugar del óxido fenoxipropilénico no se obtiene el compuesto del punto de ebullición 140 - 143°C, 0,2 Torr y de fórmula



Los siguientes compuestos se obtienen según el ejemplo C:

Tabla V

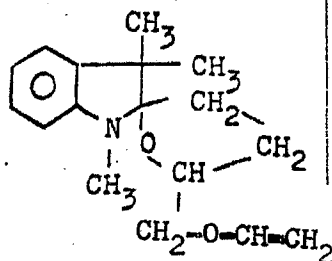
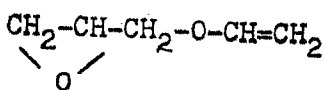
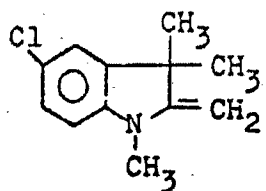
Indolina	Oxirano	Indolinespirohidrofurano
		 <p data-bbox="1045 795 1460 840">p.eb. 130-132°C; 0,3 Torr</p>
"		 <p data-bbox="1045 1176 1460 1220">p.eb. 127-130°C; 1,2 Torr</p>
		 <p data-bbox="1045 1523 1444 1590">p.eb. 138-140°C; 1,2 Torr p.f. 56 - 60°C</p>
		 <p data-bbox="1061 1870 1476 1904">p.eb. 149-152°C; 0,3 Torr</p>

5

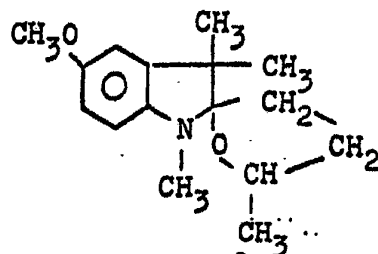
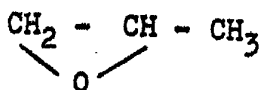
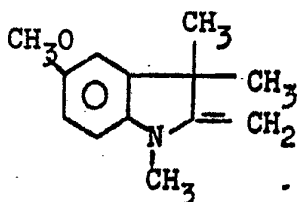
Indolina

Oxirano

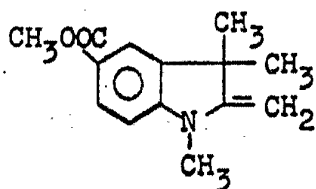
Indolinespirohidrofurano



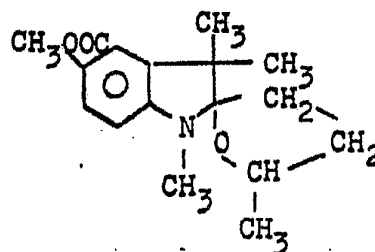
p.eb.137-140°C; 0,8 Torr



p.eb.157-160°C; 2 Torr



"



p.eb.182-185°C; 0,3 Torr

5

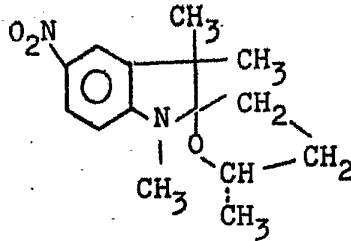
Ejemplo D

110 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilen-5-nitroindolina, 70 partes de ácido acético glacial, 300 partes de diclorobenceno y 160 partes de óxido propilénico se calientan en el autoclave durante 10 horas a 200°. El ácido acético glacial y el diclorobenceno se separan por destilación a 16 Torr y el residuo se disuelve y precipita en 300 partes de metanol.

10

El compuesto funde a 140 - 145°C y tiene la fór-

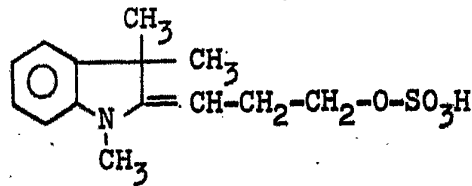
mula



D

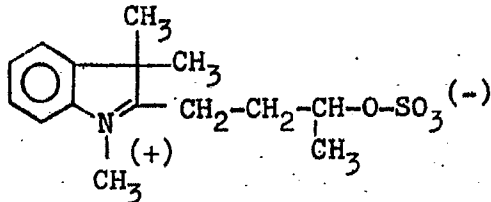
Ejemplo E

5 434 partes del compuesto de fórmula A se disuel-
 ven en 3000 partes de cloruro etilénico. A 0 - 5° se gotean
 240 partes de ácido clorosulfónico. Se sigue agitando duran-
 te 5 horas a temperatura ambiente, se separa por succión, se
 lava a continuación con 1000 partes de cloruro etilénico y
 se seca en vacío. El compuesto funde a 215 - 217° y tiene la
 10 fórmula



E₁

Empleando en este preparado en lugar del com-
 puesto de fórmula A el compuesto de fórmula C se obtiene el
 compuesto con el punto de fusión 185 - 187° C y la fórmula



E₂

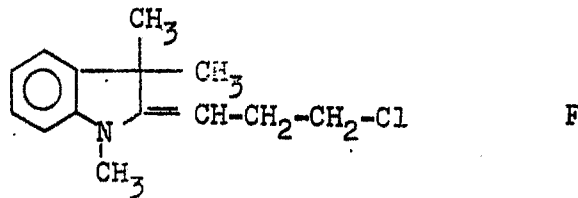
15

Ejemplo F

A 335 partes de oxiclорuro de fósforo se gotean

a 70° C, bajo agitación, 250 partes del compuesto de fórmula A₁. Se sigue agitando durante 3 horas a 70° C, el preparado se vierte en 3500 partes de hielo y con 740 partes de lejía sódica (al 45 %) se ajusta a un pH de 5. El preparado se agita con 2500 partes de tolueno, el tolueno se separa, se lava con 2000 partes de agua y bajo nitrógeno se destila en vacío. Se obtiene un compuesto con el punto de ebullición 149 - 152° C, 0,8 Torr de fórmula

5



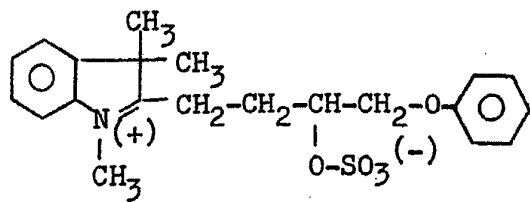
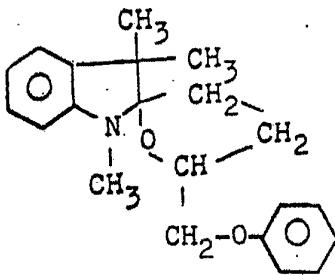
10

Los compuestos siguientes se obtienen según el ejemplo E:

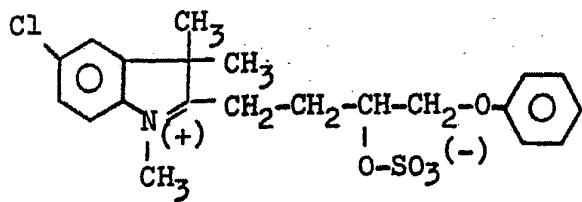
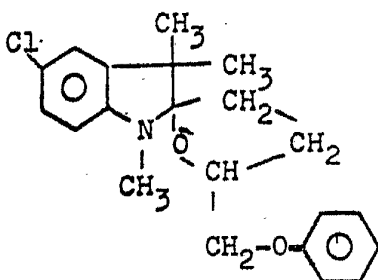
Tabla VI

Indolinespirohidrofurano

Ester de ácido sulfúrico

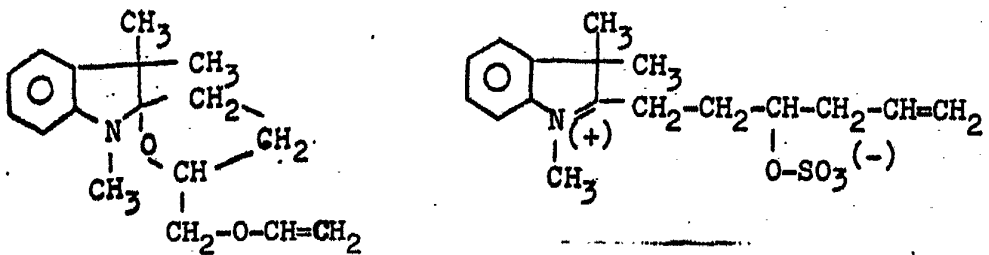


15



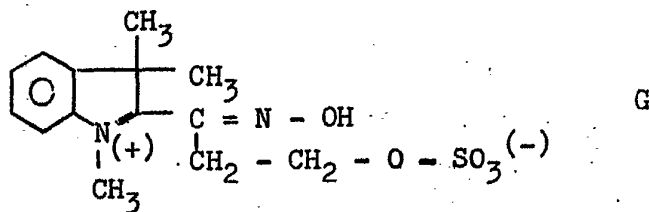
Indolinespirohidrofurano

Ester de ácido sulfúrico



Ejemplo G

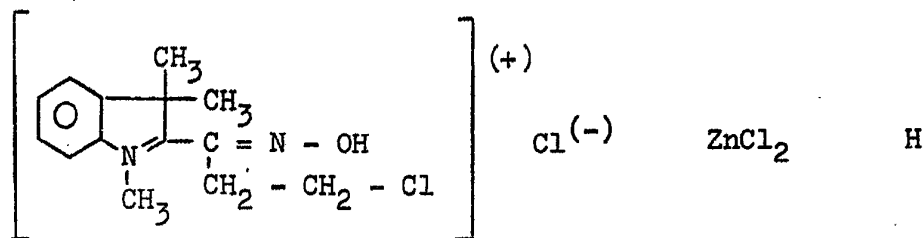
5 29,7 partes del compuesto de fórmula E₁ se agitan en 70 partes de agua. A temperatura ambiente se agregan 7 partes de nitrito sódico en 20 partes de agua. Después se gotean 20 partes de ácido acético glacial, se sigue agitando durante 30 minutos, el compuesto nitroso se separa por succión y se seca en vacío a 40°C. El compuesto funde a 10 157 -160°C y tiene la fórmula



Ejemplo H

15 25,5 partes del compuesto de fórmula F se disuelven en 50 litros de ácido acético glacial y 10 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0 - 10°C se mezcla bajo agitación con 7 partes de nitrito sódico en 20 partes de agua. Se sigue agitando durante 10 minutos y el producto se

precipita con solución concentrada de sal común y solución de cloruro de zinc. El compuesto funde a 100 - 113°C y tiene la fórmula

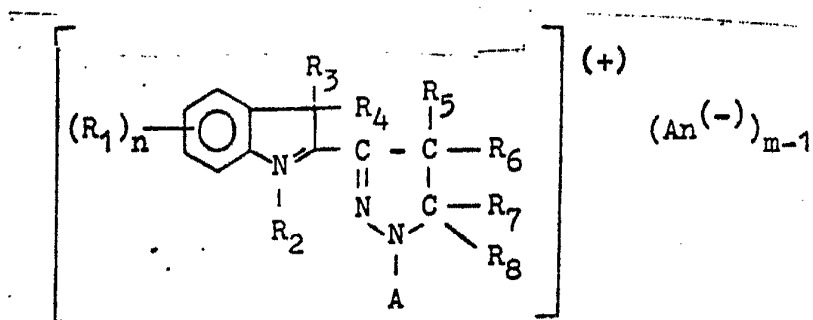


5 En las figuras 1 y 2 de los dibujos adjuntos se ilustran los espectros JR y RMN de los compuestos A₁ y C₁, respectivamente, obtenidos por esta invención.

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

REIVINDICACIONES

15 1.- Procedimiento para preparar colorantes metínicos, de fórmula general



donde R₁ significa halógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, nitro, ciano, acilo, acilamino, amino, aminocarbonilo, aminosulfonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alcoxi, aril-

me

oxi, aralquiloxi, carboxi, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo o aralquiloxicarbonilo o arilazo,

R_2 significa alquilo, alquénilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

5 R_3 significa alquilo, cicloalquilo o aralquilo,

R_4 significa alquilo, cicloalquilo o aralquilo,

R_5, R_6, R_7, R_8 significan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo,

10 donde R_6 y R_7 juntos pueden formar un anillo cicloalifático condensado,

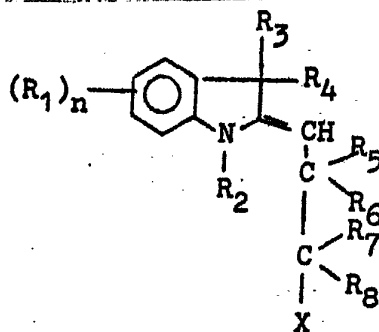
A significa arilo o heterilo,

n representa 0, 1 ó 2 y

An^- significa un anión, y

15 donde los sustituyentes $R_1 - R_8$ y A pueden estar sustituidos por sustituyentes no iónicos y/o un grupo carboxilo y A, además, por uno o varios grupos sulfo, y donde m representa 1 ó 2, pero sin embargo solo es 1 cuando A está sustituido por uno o varios grupos sulfo; caracterizado porque compuestos de fórmula general

20



donde n, R_1 hasta R_8 tienen los significados anteriormente indicados y X significa hidroxilo o un grupo disociable bajo las condiciones de copulación como anión An^- , se copula con un compuesto diazótico de una amina de fórmula

am E

A - NH₂

(V)

5 donde A tiene el significado anteriormente indicado y, en caso dado, si se parte de un compuesto con X = OH, a continuación se cierra el anillo en presencia de un agente de condensación.

2.- Procedimiento para preparar colorantes metínicos, tal y como queda sustancialmente descritos en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

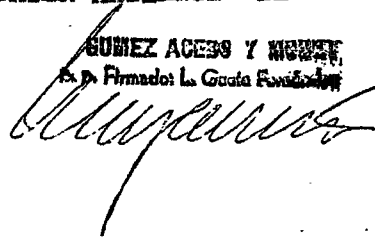
10 Esta Memoria consta de 46 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 MAYO 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

SUREZ ACEBS Y MONTES
Es p. Firmado: L. Guata Fernández



ME

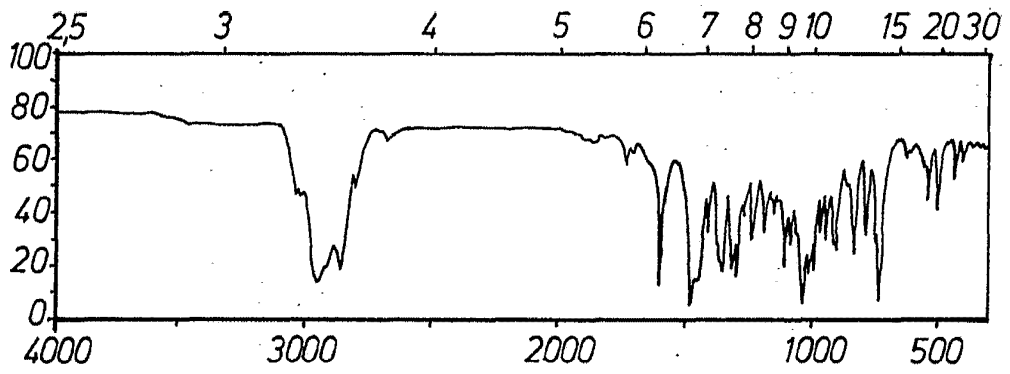


FIG. 1

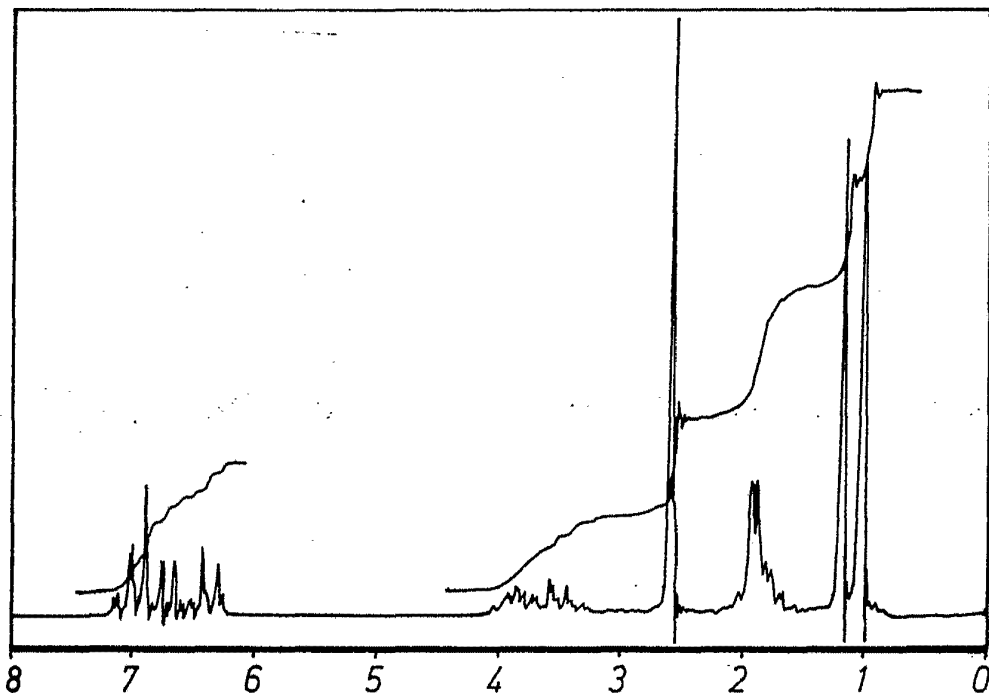


FIG. 2

Madrid - 7 MAYO 1976

Dr. J. Fernández de la Cruz Fernández

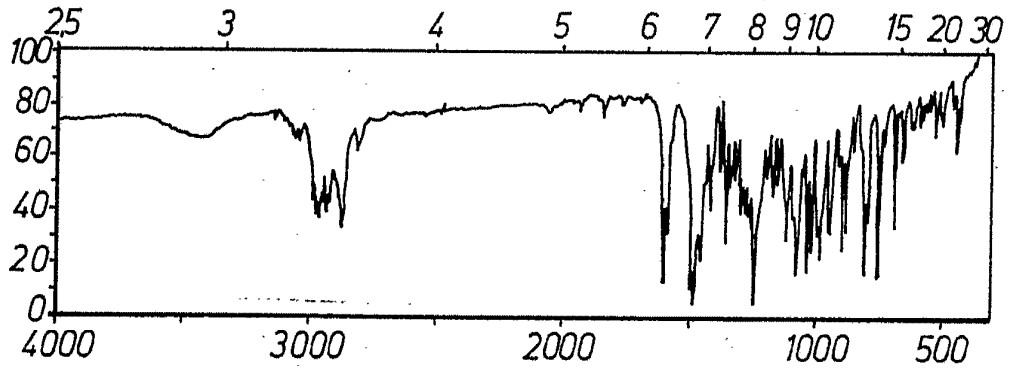


FIG. 3

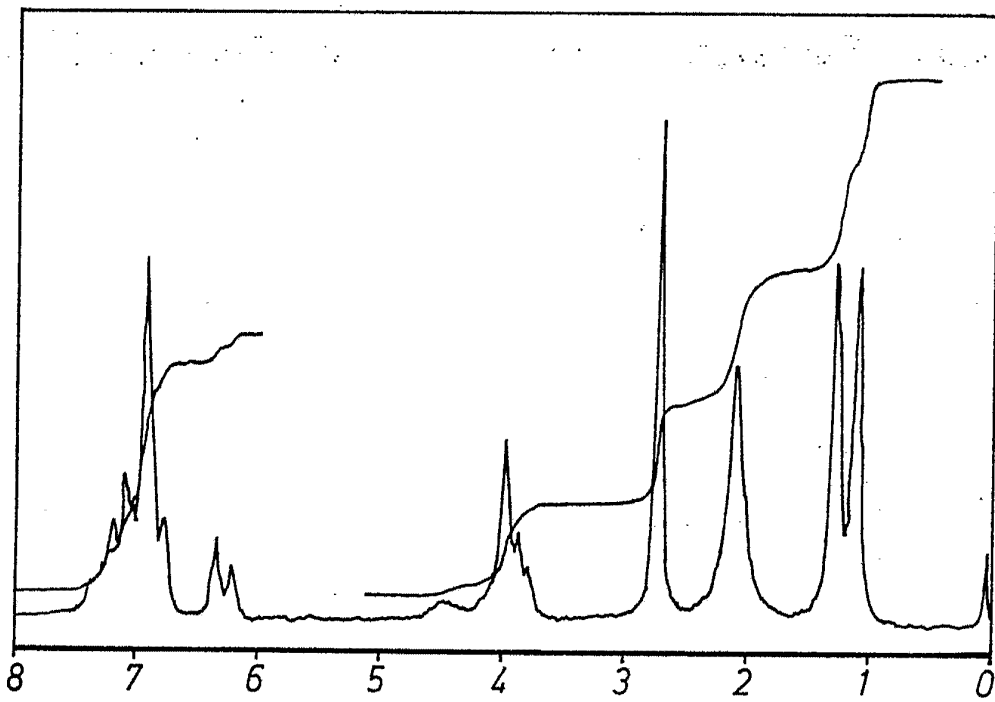


FIG. 4

- 7 800 1975

Madrid

[Handwritten signature]