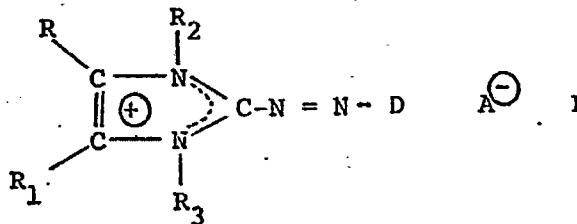


Caso 150-4060

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS
ORGANICOS

La presente invención se refiere a compuestos azoicos básicos exentos de grupos sulfo.

5 La invención se refiere, en particular, a compuestos azoicos básicos de fórmula I,

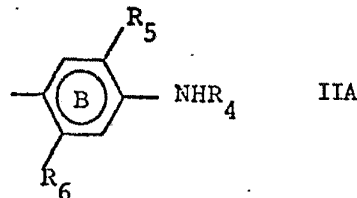


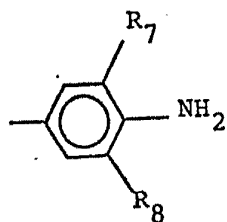
10 en la que R y R₁ significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno; alquilo C₁-C₄; fenilo eventualmente substituido por uno, dos o tres substituyentes elegidos entre los átomos de halógeno y los grupos alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄; o bien R y R₁ forman juntamente un grupo trimetileno o tetrametileno,

15 R₂ y R₃ significan, independientemente la una de la otra, alilo; alquilo C₁-C₄ eventualmente substituido por un grupo fenilo; o alquilo C₂-C₄ substituido por un grupo -OH, -CN o -CONH₂,

A[⊖] significa un anión,

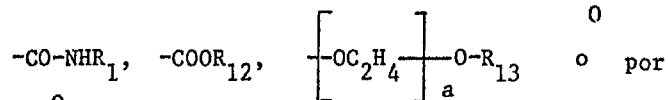
y D significa un grupo de fórmula IIA o IIB





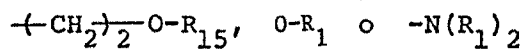
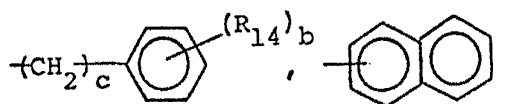
IIB

en la que R_4 significa hidrógeno; ciclohexilo; alquilo C_1-C_{18} ; alquilo C_2-C_4 sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo $-OH$, $-CN$, alcoxi C_1-C_4 , $-O-C(=O)-R_{11}$,



5

$-O-C(=O)-NH-R_{11}$; fenilo eventualmente sustituido por un grupo alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 ; alqueno C_1-C_4 ; o un grupo de fórmula



en la que a significa 1 ó 2,

b significa 0, 1 ó 2,

10

c significa 1, 2, 3 ó 4,

R_{11} significa fenilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo alquilo C_1-C_4 ,

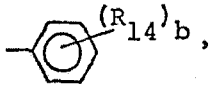
15

R_{12} significa alquilo C_1-C_4 sin sustituir o un grupo fenilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo alquilo C_1-C_4 ,

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

R_{14} significa cloro o alquilo C_1-C_4 ,

R_{15} significa α - o β -naftilo o un grupo

de fórmula ,

5

R_5 significa halógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 ,

CN, CF_3 , NO_2 , $-CO-R_{12}$, $-COOR_{12}$ o $-SO_2 \left[\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right]_n R_{12}$

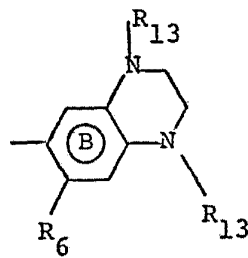
en donde X significa $-O-$ o $-NR_{13}$

y n significa 0 ó 1,

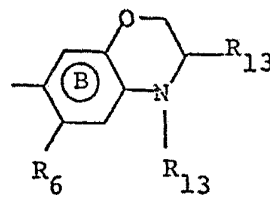
o bien

10

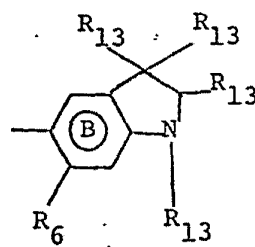
R_4 y R_5 forman juntamente, con el ciclo B y el átomo de nitrógeno al que R_4 está unida, un grupo de fórmula



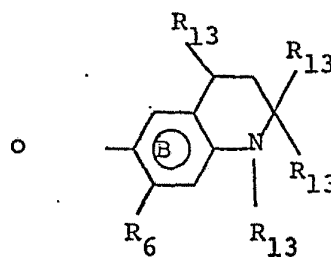
(a)



(b)



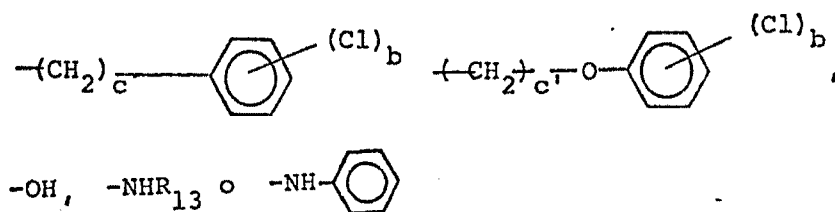
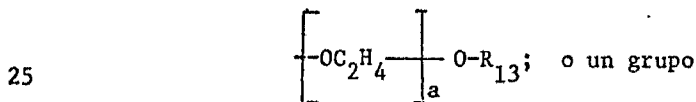
(c)





(d)

R_6 significa hidrógeno; halógeno; alquilo C_1-C_4 ; alcoxi C_1-C_4 o un grupo de fórmula $-N(R_1)_2$,

- 5 con el requisito de que R_6 pueda ser $-N(R_1)_2$ únicamente cuando el símbolo R_5 significa halógeno, alquilo o alcoxi; y con el ulterior requisito de que cuando R_4 significa hidrógeno y R_5 significa metoxi, la R_6 tenga una significación diferente de hidrógeno o de metoxi,
- 10 y R_7 y R_8 significan, independientemente la una de la otra, halógeno, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 , con el requisito de que no ambos símbolos R_7 y R_8 sean simultáneamente cloro.
- 15 R y R_1 son, de preferencia, R_a y R_{1a} , en donde R_a y R_{1a} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ; de mayor preferencia, R y R_1 significan R_b y R_{1b} , en donde R_b y R_{1b} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o metilo; en particular hidrógeno.
- 20 R_2 y R_3 son, de preferencia, R_{2a} y R_{3a} , en donde R_{2a} y R_{3a} significan, independientemente la una de la otra, alquilo C_1-C_4 sin substituir o alquilo C_2-C_4 substituido por un grupo hidroxilo; de mayor preferencia, R_2 y R_3 son R_{2b} y R_{3b} , en donde R_{2b} y R_{3b} significan, independientemente la una de la otra, metilo, etilo, $-CH_2-CH_2OH$ o $-CH_2-CH(CH_3)-OH$; en particular metilo.
- 25 R_4 es, de preferencia, R_{4a} , en donde R_{4a} significa hidrógeno; ciclohexilo; alquilo C_1-C_8 ; alquilo C_2-C_4 substituido por un grupo OH, CN, alcoxi C_1-C_4 o por un grupo



en donde c' significa 2, 3 ó 4.

De mayor preferencia R_4 es R_{4b} , en donde R_{4b} significa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, bencilo, $-(\text{CH}_2)_2$ -, $-(\text{CH}_2)_2$ -O-, o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$.

5

Significaciones particularmente preferidas de R_4 son R_{4c} , o sea, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$,

10

$-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$. De importancia particular son las significaciones R_{4d} , o sea, hidrógeno, metilo, etilo o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

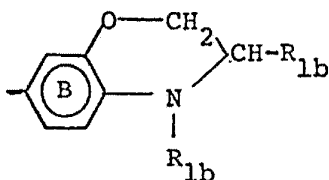
R_5 significa de preferencia R_{5a} , en donde R_{5a} representa cloro, flúor, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , CN, CF_3 , NO_2 o $-\text{CO}-[\text{O}]_m-\text{R}_{12}$, en donde $m = 0$ ó 1 , y R_{12} significa alquilo C_1-C_4 ; o R_{4a} y R_{5a} juntamente con el átomo de nitrógeno al que la R_{4a} está unida y con el ciclo B forman un grupo de fórmula (b), (c) o (d) arriba mencionadas, en donde R_{6a} tiene la significación de R_6 .

15

20

De mayor preferencia, R_5 es R_{5b} , en donde R_{5b} significa cloro, flúor, metoxi, etoxi, CN, CF_3 , $-\text{COOCH}_3$ o $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, o R_{4b} y R_{5b} juntamente con el átomo de nitrógeno al que la R_{4b} está unida y con el ciclo B forman un grupo de fórmula

25



en donde R_{1b} tiene las significaciones arriba definidas.

De mayor preferencia, R_5 significa cloro.

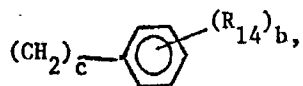
5 R_6 es, de preferencia, R_{6a} , en donde R_{6a} significa hidrógeno, cloro, flúor, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 ; o adicionalmente significa un grupo $-NH_2$ pero únicamente cuando el símbolo R_5 significa halógeno, alquilo o alcoxi. De mayor preferencia, R_6 es R_{6b} , en donde R_{6b} significa hidrógeno, cloro o metilo; en particular, R_6 es R_{6c} , en donde R_{6c} significa hidrógeno o cloro, en especial hidrógeno,

10 R_{12} es, de preferencia, R_{12a} , en donde R_{12a} tiene las significaciones arriba definidas.

R_{13} es, de preferencia, metilo, y R_{14} es, de preferencia, cloro.

15 Cuando los símbolos R y R_1 significan alquilo, se trata de preferencia de metilo. Cuando los símbolos R_2 o R_3 significan alquilo sin substituir, se trata de preferencia de metilo o de etilo, en particular de metilo. Cuando R_2 o R_3 significan alquilo substituido por hidroxilo, se trata de preferencia de $-CH_2CH_2OH$ o $-CH_2-CH(CH_3)-OH$.

20 Cuando el símbolo R_4 significa alquilo sin substituir, se trata de preferencia de un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, de mayor preferencia de un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo o $-CH_2CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3$, en particular de metilo o etilo. Cuando R_4 significa un grupo alquilo C_2-C_4 substituido por hidroxilo, se trata de preferencia de $-CH_2CH_2OH$, $-(CH_2)_3OH$ o $-CH_2CHOHCH_3$, en particular $-CH_2CH_2OH$. Cuando R_4 significa un grupo alquilo C_2-C_4 substituido por un grupo alcoxi, se trata de preferencia de $-(CH_2)_3-OCH_3$; y cuando R_4 significa un grupo alquilo C_2-C_4 substituido por un grupo ciano, se trata de preferencia de un grupo $-CH_2CH_2CN$. Cuando R_4 significa un grupo de fórmula



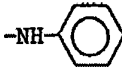
en tal caso

c significa de preferencia 1 ó 2, y
b significa cero,

o bien c significa 1,

b significa 1 ó 2 y

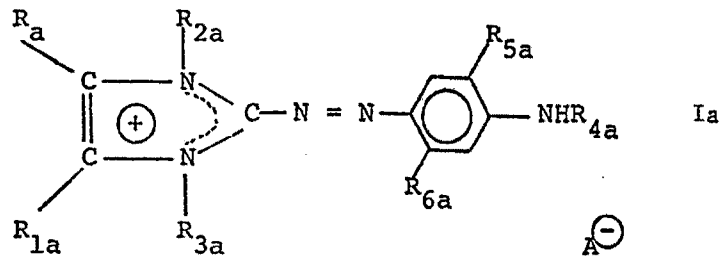
R₁₄ significa cloro.

5 Cuando R₄ significa un grupo de fórmula -(CH₂)₂-O-R₁₅, la R₁₅ significa de preferencia fenilo. Cuando R₄ significa un grupo de fórmula -N(R₁)₂, se trata de preferencia de un grupo  o -NHR₁₃, en donde R₁₃ significa de preferencia alquilo C₁-C₄.

10 Cuando el símbolo R₅ significa alcoxi, se trata de preferencia de un grupo metoxi o etoxi, y cuando R₅ significa un grupo éster del ácido carboxílico, se trata de preferencia de -COOCH₃ o -COOC₂H₅.

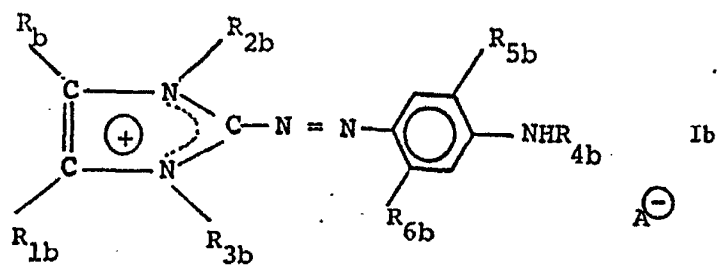
15 Cuando R₆ significa alquilo, se trata de preferencia de un grupo metilo. Cuando R₁₂ significa alquilo, se trata de preferencia de metilo o etilo. Cualquier halógeno significa de preferencia flúor o cloro, en particular cloro. Cualquier grupo alquilo sustituido unido a un átomo de nitrógeno está de preferencia substituido en una posición que no sea la posición α.

Una clase representativa de compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ia,



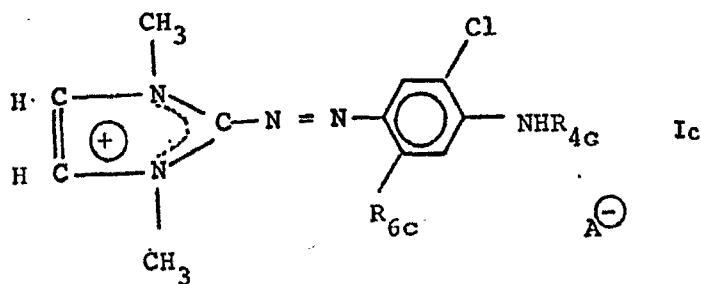
20 en la que R_a, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, R_{4a}, R_{5a}, R_{6a} y A[⊖] tienen las significaciones arriba definidas, con el requisito de que cuando R_{4a} significa hidrógeno y R_{5a} significa metoxi, el símbolo R_{6a} tenga una significación diferente de hidrógeno o metoxi.

Un grupo preferido de compuestos de fórmula Ia son los compuestos de fórmula Ib,



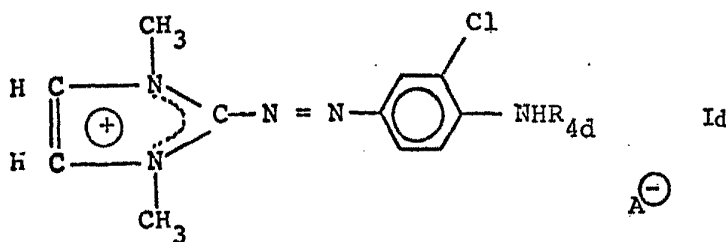
5 en la que R_b , R_{1b} , R_{2b} , R_{3b} , R_{4b} , R_{5b} , R_{6b} y A^\ominus tienen las significaciones arriba definidas, con el requisito de que cuando R_{4b} significa hidrógeno y R_{5b} significa metoxi, el símbolo R_{6b} tenga una significación diferente de hidrógeno.

Compuestos particularmente preferidos son los que corresponden a la fórmula Ic,



10 en la que R_{4c} , R_{6c} y A^\ominus tienen las significaciones arriba definidas,

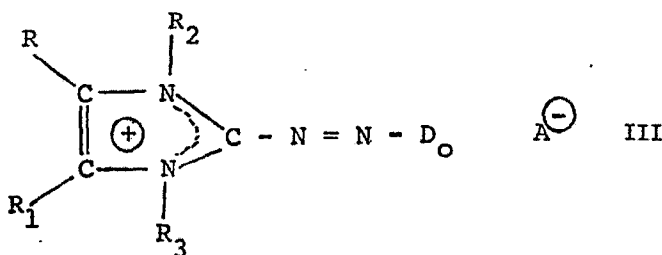
y compuestos de interés particular son los que corresponden a la fórmula Id,



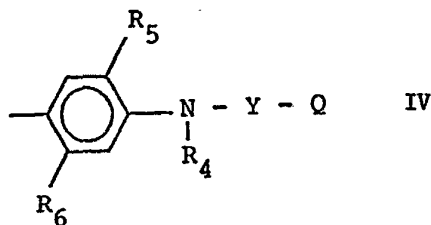
en la que R_{4d} y A^{\ominus} tienen las significaciones arriba definidas.

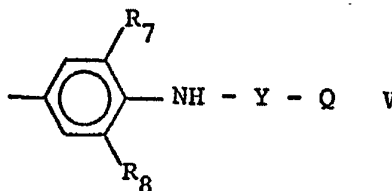
5 La naturaleza del anión A^{\ominus} no es crítica; pueden utilizarse cualesquier aniones comúnmente adoptados en la técnica de colorantes azoicos básicos, de preferencia los aniones no cromofóricos. Aniones apropiados incluyen los aniones orgánicos y metálicos, por ejemplo los iones cloruro, bromuro, sulfato, bisulfato, metilsulfato, aminosulfonato, oxalato, maleato, acetato, propionato, lactato, 10 succinato, tartrato, malato, metanosulfonato o benzoato, o los aniones complejos, tales como los aniones de las sales dobles del cloruro de cinc; así como los aniones de los ácidos siguientes: ácido bórico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido diglicólico, ácido adípico, o los productos de adición del ácido ortobórico con poli- 15 alcoholes, tales como los cis-poliolios.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I, caracterizado porque o bien a) se trata un compuesto de fórmula III,



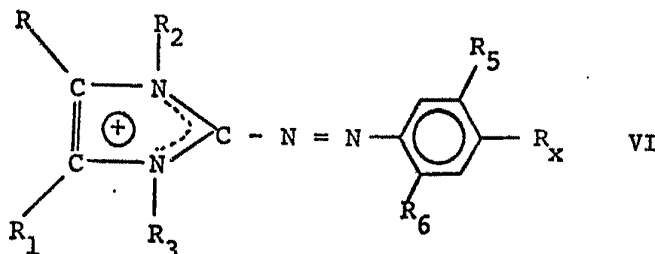
20 en la que R , R_1 , R_2 , R_3 y A^{\ominus} tienen las significaciones definidas más arriba y D_0 significa un grupo de fórmula IV o V





en las que Y significa $-CO-$ o $-SO_2-$
 y Q significa alquilo C_1-C_4 ,
 con un ácido HA, en el que A significa un grupo
 susceptible de ser transformado en un anión A^\ominus ,

5 o bien b) se prepara un compuesto de fórmula I, definida más
 arriba, en la que D significa un grupo de fórmula
 IIA, mediante reacción de un compuesto de fórmula VI,



en la que R_x significa un grupo aniónico suscep-
 10 tible de ser eliminado, por ejemplo
 halógeno, alcoxi o, cuando R_5 re-
 presenta halógeno, alquilo o alcoxi,
 también un grupo NO_2 ,

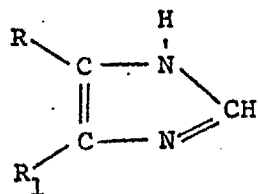
con un compuesto de fórmula VII



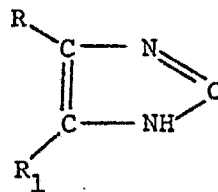
15 Los productos de partida de fórmula III y sus derivados
 correspondientes no cuaternizados son nuevos. Estos compuestos pue-
 den prepararse mediante copulación del diazoico de una amina de fór-
 mula VIII



con un componente de copulación de fórmula IX o IXA

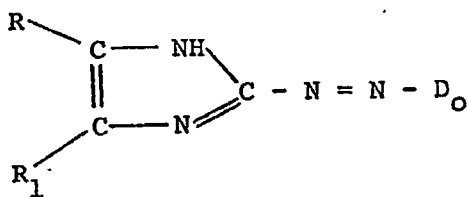


IX

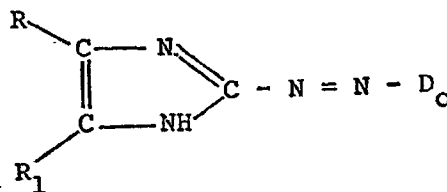


IXA

para formar un compuesto de fórmula X o XA



X

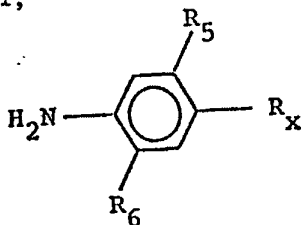


XA

Quando R y R₁ tienen la misma significación, los compuestos de las fórmulas IX y IXA así como los de las fórmulas X y XA son idénticos entre sí.

5 Los compuestos de fórmula X o XA así obtenidos pueden luego ser alquilados mediante reacción con un compuesto de fórmula R₂-A, en la que A significa un grupo susceptible de ser transformado en un anión A[⊖], y, finalmente, ser cuaternizados mediante reacción con un compuesto de fórmula R₃-A para formar los compuestos de fórmula III. En caso dado, se puede efectuar la alquilación con R₃-A y la cuaternización con R₂-A.

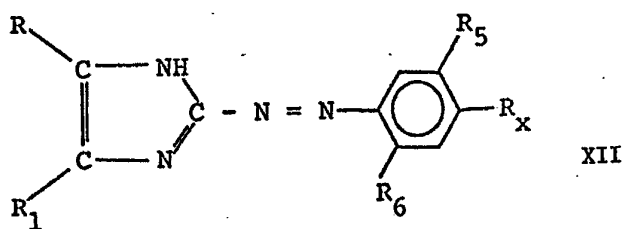
10 Los compuestos de fórmula VI, así como sus derivados correspondientes sin cuaternizar, son, asimismo, nuevos. Estos compuestos pueden prepararse mediante copulación del diazoico de una amina de fórmula XI,



XI

con un componente de copulación de fórmula IX o IXA arriba definida ,

para formar un compuesto de fórmula XII



o un compuesto correspondiente cuyo átomo de hidrógeno se halla sobre el otro átomo de nitrógeno del resto imidazólico; el compuesto XII así obtenido puede a continuación alquilarse y luego cuaternizarse según descrito más arriba.

Los compuestos de las fórmulas VII, VIII, IX y XI son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos, a partir de productos conocidos.

La eliminación del grupo -Y-Q en los compuestos de fórmula III se realiza ventajosamente en una solución acuosa, en presencia de un ácido mineral fuerte tal como el ácido clorhídrico, o de una mezcla de un ácido mineral y de un ácido orgánico tal como el ácido acético. Se opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, de preferencia entre 60 y 80°C.

Las reacciones de diazotación, copulación, alquilación y cuaternización, así como la reacción de los compuestos VI con la amina VII, pueden llevarse a cabo según métodos conocidos.

En los compuestos de fórmula I, se puede reemplazar el anión A[⊖] por otros aniones, por ejemplo con ayuda de un intercambiador de iones, o mediante reacción con sales o ácidos, eventualmente en varias etapas, por ejemplo a través de un hidróxido o de un bicarbonato, o según descrito en las Patentes francesas N²⁵ 2,028,725 o 2,028,726.

Los compuestos de fórmula I son apropiados para la tinte y la estampación de substratos teñibles con colorantes básicos.

Los compuestos de fórmula I son incorporados convenientemente a preparaciones tintóreas. La transformación en preparaciones de tinte estables, líquidas o sólidas, puede realizarse de manera

generalmente conocida, por ejemplo por molturado o granulación, o por disolución en disolventes apropiados, eventualmente con adición de agentes auxiliares tales como estabilizadores o solubilizantes, como la urea. Tales preparaciones de tintura pueden obtenerse, por ejemplo, según descrito en las Patentes francesas N^{os} 1,572,030 y 1,581,900, o de acuerdo con las Solicitudes de patente alemanas N^{as} 2,001,748 y 2,001,816.

Los compuestos pueden utilizarse para la tintura o la estampación de gran variedad de formas de substratos, por ejemplo de fibras, de hilos o de textiles fabricados con éstos, que se constituyen totalmente o en parte de polímeros o de copolímeros del acrilonitrilo o del dicianoetileno asimétrico. Pueden utilizarse asimismo para la tintura o la estampación de poliamidas sintéticas modificadas por grupos ácidos (por ejemplo según descrito en las Patentes estadounidenses N^{as} 3,039,990 y 3,454,351) y para la de poliésteres modificados por grupos ácidos (por ejemplo según descrito en la Patente estadounidense N^o 2,893,816 y en la Patente belga N^o 549,179.

Los nuevos compuestos de fórmula I son apropiados asimismo para la tintura del cuero y para la coloración del papel, y también para la tintura a la continua en estado de gel; se puede teñir a la continua en estado de gel procediendo, por ejemplo, según descrito en "Textilveredlung" 10, 63 (1975).

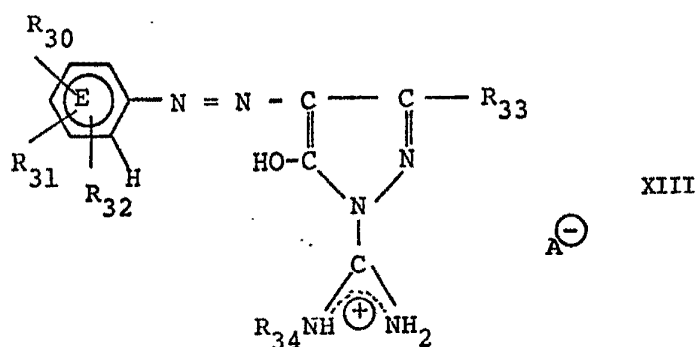
La tintura y la estampación con utilización de los colorantes de fórmula I puede efectuarse según métodos habituales normalmente empleados para colorantes catiónicos; se tiñe ventajosamente en un medio acuoso neutro o ácido a una temperatura comprendida entre 60°C y la temperatura de ebullición, o bien a una temperatura más elevada bajo presión; se puede teñir asimismo utilizando baños orgánicos, por ejemplo según descrito en la Solicitud de patente alemana N^o 2,437,549.

Los colorantes poseen un buen poder de subida; reservan la lana, presentan una notable estabilidad al pH, un buen poder de migración, buenas propiedades de combinabilidad, una buena estabili-

dad a la ebullición, una buena resistencia a la hidrólisis, una buena solubilidad, límites elevados de saturación, y no son prácticamente afectados por los electrolitos.

5 Las tinturas y las estampaciones así obtenidas son intensas y brillantes; se caracterizan por buenas solidez, por ejemplo una buena solidez a la luz, al planchado, al calor, al vapor, al lavado, al sudor, al plisado, al decatizado, al lavado en seco y al sobreteñido.

10 Tinturas uniformes sobre las materias anteriormente citadas pueden obtenerse utilizando una mezcla de un compuesto de fórmula I y de un compuesto de fórmula XIII



- en la que R_{30} significa hidrógeno; halógeno; alquilo C_1-C_4 , sin substituir o estando substituido por halógeno; o alcoxi C_1-C_4 sin substituir,
- 15 R_{31} significa hidrógeno; alquilo C_1-C_4 ; alcoxi C_1-C_4 ; o bien R_{31} y R_{30} forman juntamente con el ciclo E un resto del indano, de la tetralina, del 1,3-benzodioxano, del 1,4-benzodioxano o del benzodioxol,
- 20 R_{32} , R_{33} y R_{34} representan, cada una, independientemente las unas de las otras, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,
- y A^{\ominus} significa un anión,

el peso molecular de los grupos catiónicos presentes en el com-

puesto de fórmula I y en el compuesto de fórmula XIII debe ser inferior a 310 para cada compuesto.

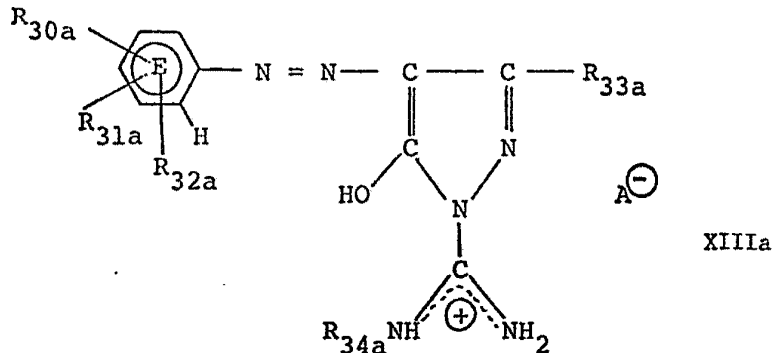
5 Cuando R_{30} significa alquilo, se trata de preferencia de metilo o de etilo, de mayor preferencia de metilo. Cuando R_{30} significa halógeno, se trata de preferencia de flúor o de cloro. Cuando R_{30} representa alcoxi, se trata de preferencia de metoxi o de etoxi, y cuando R_{30} significa alquilo sustituido por halógeno, se trata de preferencia de trifluorometilo. Cuando R_{31} representa alcoxi, se trata de preferencia de metoxi. Cuando R_{31} , R_{32} , R_{33} o R_{34} significa un grupo alquilo, se trata de preferencia de un grupo metilo.

10 R_{30} representa de preferencia R_{30a} , este símbolo R_{30a} significa hidrógeno, metilo, etilo, flúor, cloro, trifluorometilo, metoxi o etoxi, en particular metilo.

15 R_{31} tiene de preferencia la significación de R_{31a} , este símbolo R_{31a} significa hidrógeno, metilo o metoxi; de mayor preferencia, R_{31} significa R_{31b} , este símbolo R_{31b} representa hidrógeno o metilo.

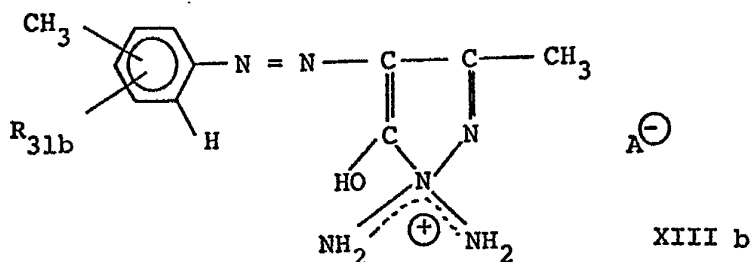
20 R_{32} , R_{33} y R_{34} representan de preferencia respectivamente R_{32a} , R_{33a} y R_{34a} , estos símbolos R_{32a} , R_{33a} y R_{34a} significan, cada uno, independientemente los unos de los otros, hidrógeno o metilo. Más particularmente, R_{32} significa hidrógeno, R_{33} significa metilo y R_{34} significa hidrógeno.

Mezclas preferidas son aquellas formadas de un compuesto de fórmula Ia y de un compuesto de fórmula XIIIa



en la que R_{30a} , R_{31a} , R_{32a} , R_{33a} , R_{34a} y A^{\ominus} tienen las significaciones definidas más arriba,
y en las que el peso molecular del grupo catiónico de cada componente debe ser inferior a 295.

5 Como mezclas particularmente preferidas pueden utilizarse las que comprenden un compuesto de fórmula Ib o, en particular, un compuesto de fórmula Ic o Id, y un compuesto de fórmula XIIIb,



en la que R_{31b} y A^{\ominus} tienen las significaciones definidas más arriba,

10 y en las que el peso molecular del grupo catiónico presente en cada componente de la mezcla debe ser inferior a 285.

Las mezclas según la invención contienen ventajosamente de un 5 a un 95% en peso, de preferencia de un 30 a un 70% en peso de compuesto de fórmula I y del 95 al 5% en peso, de preferencia del 70 al 30% en peso de compuesto de fórmula XIII. Tales mezclas pueden utilizarse por sí solas o en asociación con otros colorantes básicos cuyo grupo catiónico presenta un peso molecular inferior a 310.

20 Los compuestos de fórmula XIII son conocidos y pueden prepararse según descrito en la Solicitud de patente alemana N^o 1,044,310.

Las mezclas según la invención pueden ser transformadas en preparaciones de tintura en la forma análoga a la utilizada para los componentes individuales. Dichas mezclas son apropiadas para la tintura del poliacrilonitrilo y de los poliésteres sintéticos, en particular para la tintura de poliacrilonitrilo que presenta diferen-

tes afinidades tintóreas. Los poliacrilonitrilos con afinidad tintórea débil, normal o elevada, apropiados para ser teñidos con las mezclas, están descritos, por ejemplo, en la Solicitud de patente alemana N^o 2,548,009. Como poliésteres sintéticos apropiados pueden citarse, por ejemplo, los indicados en la Patente estadounidense N^o 3,018,272.

Los colorantes de fórmula I y los de fórmula XIII presentan un buen poder de migración y las mezclas según la invención pueden utilizarse ventajosamente en ausencia de un agente retardante. Sin embargo, al utilizar un agente retardante, es recomendable emplear un agente que presente asimismo un buen poder de migración. Tales agentes retardantes son conocidos.

La tintura con las citadas mezclas puede efectuarse en un baño acuoso ácido a un pH comprendido entre 4 y 6, de preferencia entre 4,5 y 5, la relación de baño siendo entre 1:5 y 1:80, de preferencia entre 1:5 y 1:40. Se opera ventajosamente en presencia de un electrolito en una proporción comprendida entre 1 y 20%, en particular entre 1 y 15%, calculado sobre el peso del substrato a teñir. Se efectúa la tintura a una temperatura que puede alcanzar a temperatura de ebullición o, bajo presión, a una temperatura superior a 105°.

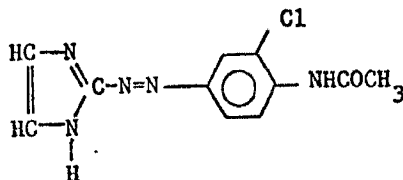
La tintura puede realizarse en presencia de agentes auxiliares habituales, p.ej. los productos de condensación de los ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído, o los productos de reacción del aceite de ricina con el óxido de etileno.

Las tinturas obtenidas se distinguen por excelentes solidez tales como la solidez a la luz y al sudor. Cabe subrayar, en particular, las buenas propiedades fototrópicas de estas mezclas en comparación con aquellas de los componentes individuales.

En los Ejemplos siguientes, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Muchos de los compuestos mencionados en los Ejemplos pueden existir en más de una forma tautómera, aunque donde se indican las fórmulas estructurales, por motivos de simplificación se mencionará solamente una forma tautómera.

EJEMPLO 1

Se diazotan, a 0-5°, 37 partes de 3-cloro-4-acetilamino-anilina en 350 partes de agua y 50 partes de ácido clorhídrico al 30% con 45 partes de una solución de nitrito de sodio. Después de haber
5 destruido el exceso de ácido nitroso por adición de 1,5 parte de ácido aminosulfónico, se añade por gotas esta solución límpida de la sal de diazonio así obtenida a una solución fría de 13,6 partes de imidazol en 100 partes de dimetilformamida y 1,5 parte de piridina. Durante la copulación, se mantiene el pH entre 8 y 9 mediante adición
10 continua de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Luego se diluye con 250 partes de agua helada y se agita por espacio de 4 horas la suspensión así obtenida. A continuación se filtra el producto que ha precipitado, se lava la torta de la filtración con 200 partes de agua y se la seca a 50° bajo presión reducida. Se obtiene así el
15 compuesto de fórmula



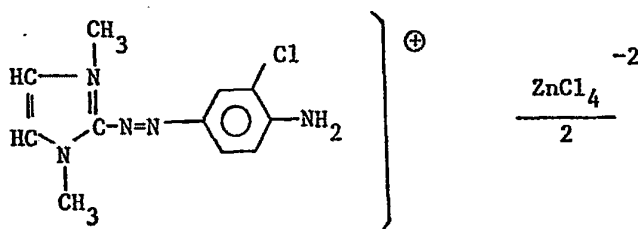
Se suspenden en 150 partes de dimetilformamida 27,5 partes del compuesto seco y molturado añadiéndole 4,3 partes de óxido de magnesio. Se calienta esta suspensión a 50-60° con lo cual el colorante se disuelve parcialmente. Seguidamente se añaden, por
20 gotas, por espacio de 60 minutos y a la misma temperatura, 50,5 partes de sulfato de dimetilo y, después de haber agitado el conjunto durante 3 horas, se constata por cromatografía de capa fina la desaparición del producto de partida. Después de la adición de 360 partes de una solución aproximadamente al 26% de cloruro de sodio,
25 se agita la suspensión hasta que esté fría, se la filtra con succión, y el residuo de la filtración se lava con 100 partes de una solución al 15% de cloruro de sodio.

Se diluye, agitando, la torta de prensado húmeda en una mezcla de 120 partes de ácido acético glacial y de 30 partes de
30 ácido clorhídrico al 30% y se la calienta a 75° por espacio de 4

horas. Se obtiene así una solución de color amarillo oscuro; se enfría esta solución con agitación, se la diluye con 300 partes de agua, se ajusta el pH a 5 mediante adición de una solución al 30% de cloruro de sodio y, finalmente, se precipita mediante adición de 28 partes de cloruro de cinc.

El producto cristalino precipitado se filtra, se lava con 150 partes de una solución al 15% de cloruro de sodio y se seca a 50-60° bajo presión reducida.

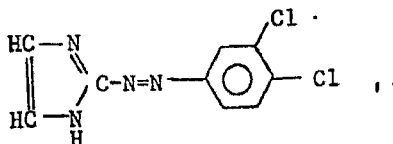
Se obtiene así el compuesto de fórmula



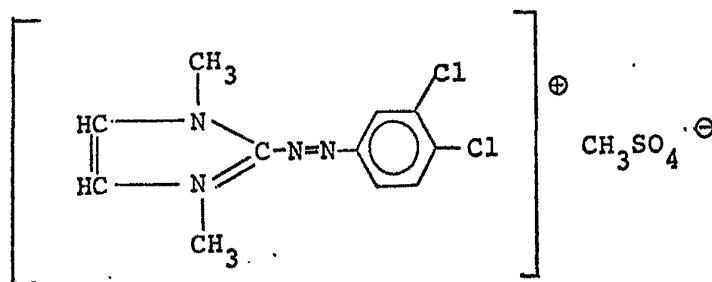
El colorante tiñe las fibras de poliéster modificadas por grupos aniónicos y el poliacrilonitrilo en matices anaranjados sólidos. El colorante así obtenido posee un buen poder de migración sobre el poliacrilonitrilo.

EJEMPLO 2

Se disuelven en 120 partes de dimetilformamida 24 partes del colorante de fórmula



obtenido por copulación en una solución acuosa a pH 8-9 del diazoico de la 3,4-dicloroanilina con imidazol. A esta solución se añaden 3 partes de óxido de magnesio y luego, por gotas, a 25°, 60 partes de sulfato de dimetilo. Después de agitar durante 20 horas, se filtra en frío el producto que ha precipitado. La torta de la filtración húmeda se diluye, agitando, en 200 partes de tetracloruro de carbono, se filtra y se seca el residuo de la filtración a 40° bajo presión reducida; se obtiene así el compuesto de fórmula

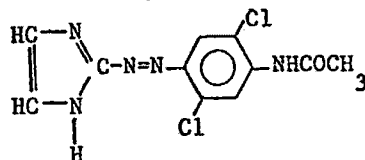


Se disuelven en 100 partes de cellosolve 13,5 partes del compuesto de la fórmula arriba indicada, y luego se le añade, a 40-45°, una solución acuosa de amoníaco. Después de haber agitado el conjunto por espacio de 4 a 5 horas, se constata por cromatografía de capa fina que el producto de partida ha desaparecido prácticamente. Se ajusta el pH de la solución a 5 aproximadamente mediante ácido clorhídrico diluido, se añaden 90 partes de una solución al 21% de cloruro de sodio y se agita el conjunto durante una noche. Seguidamente se filtra el producto que ha precipitado y se diluye de nuevo, con agitación, la torta de la filtración, que todavía contiene una fuerte proporción de cloruro de sodio, en 110 partes de una solución al 10% de cloruro de sodio. Después de la filtración, se lava el residuo de la filtración con 100 partes de una solución al 10% de cloruro de sodio y se lo seca a 50° bajo presión reducida. Se obtiene así el mismo colorante que el descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se diazotan, a 0-5°, 44 partes de 2,5-dicloro-4-acetil-amino-anilina en 1.000 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico al 30%, con 14 partes de nitrito de sodio en forma de una solución 4 N. Después de haber destruído el exceso de ácido nitroso por adición de 1,5 parte de ácido aminosulfónico, se filtra la solución de la sal de diazonio así obtenida y se la añade, por gotas, en forma de una solución límpida, a una solución fría de 13,6 partes de imidazol en 150 partes de agua. Durante la copulación, se mantiene el pH entre 8 y 9 por adición continua de una solución al 30% de hidróxido de sodio y se mantiene la temperatura entre 0 y 5°. Tras dilución con 600 par-

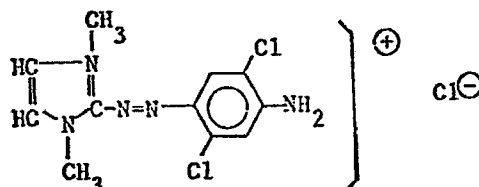
tes de agua helada, se agita la suspensión durante 4 horas, se filtra el producto que ha precipitado, se lava la torta de la filtración con 200 partes de agua y se la seca a 50° bajo presión reducida. Se obtiene así el compuesto de fórmula



5 32,7 partes del compuesto seco y molturado, preparado según arriba descrito, se suspenden en 250 partes de dimetilformamida, añadiéndole 4,3 partes de óxido de magnesio. Se calienta esta suspensión a 40-45° con lo cual el producto se disuelve parcialmente. A esta solución se añaden, por gotas, por espacio de 60 minutos y a la misma
10 temperatura, 75 partes de sulfato de dimetilo y, después de haber agitado el conjunto durante 3 horas, se determina por cromatografía de capa fina la desaparición del producto de partida. Tras adición de 250 partes de una solución de aproximadamente el 26% de cloruro de sodio, se agita la suspensión hasta que esté fría, se filtra, y el
15 residuo de la filtración se lava con 100 partes de una solución al 20% de cloruro de sodio.

Se diluye seguidamente la torta de prensado húmeda en 200 partes de agua y 50 partes de ácido clorhídrico al 30% y se calienta el conjunto por espacio de 4 horas a 60-65°. Se obtiene así
20 una suspensión de color amarillo intenso la cual se enfría con agitación y se la diluye luego con 300 partes de una solución de cloruro de sodio al 13%. A continuación se filtra el producto cristalino precipitado, se lo lava con 250 partes de una solución al 2,5% de cloruro de sodio y se lo seca a 50-60° bajo presión reducida.

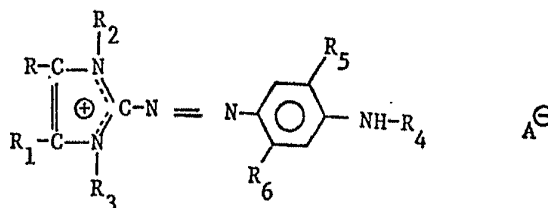
25 Se obtiene así el colorante de fórmula



El colorante tiñe fibras de poliacrilonitrilo y las fibras de poliéster modificadas por grupos aniónicos en matices amarillos amarillentos con buenas solideces. Presenta un buen poder de migración sobre el poliacrilonitrilo.

5 EJEMPLOS 4 - 35






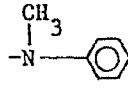
Trabajando según descrito en los Ejemplos 1 a 3, se pueden preparar otros compuestos de fórmula I cuya estructura se indica en la Tabla I siguiente. Estos colorantes corresponden a la fórmula



10 en la que R y R₁ a R₆ tienen las significaciones indicadas en la Tabla. El anión A[⊖] puede ser cualquiera de los aniones mencionados más arriba.

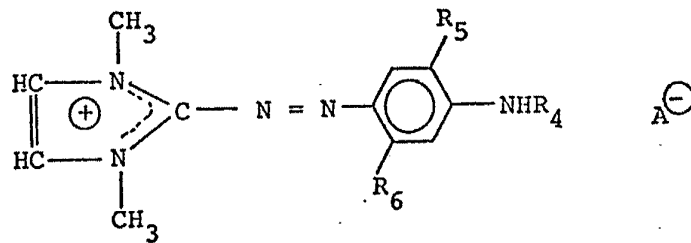
T a b l a I

Ej. Nº	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
4	H	H	CH ₃	CH ₃	H	F	H
5	H	H	do.	do.	CH ₃	F	H
6	H	H	do.	do.	do.	Cl	H
7	H	H	do.	do.	C ₂ H ₅	do.	H
8	H	H	do.	do.	C ₂ H ₄ OH	do.	H
9	H	H	do.	do.	H	CH ₃	H
10	H	H	do.	do.	C ₂ H ₅	F	H
11	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Cl	H
12	H	H	do.	do.	H	F	H
13	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	Cl	H
14	H	CH ₃	do.	do.	H	do.	H
15	CH ₃	do.	do.	do.	H	do.	H
16	-(CH ₂) ₃ ⁻	do.	do.	do.	H	do.	H
17	H	H	CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-Cl	-Cl

Ej. N ^o	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
18	H	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-Cl	-Cl
19	H	H	-CH ₃	-CH ₃	H	-OCH ₃	-CH ₃
20	H	H	do.	do.	H	Cl	-NH ₂
21	H	H	do.	do.	-CH ₂ - 	-Cl	H
22	H	H	do.	do.	n-C ₄ H ₉	do.	H
23	H	H	do.	do.	-C ₈ H ₁₇	do.	H
24	H	H	do.	do.		do.	H
25	H	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ CN	do.	H
26	H	H	do.	do.	-(CH ₂) ₃ -OCH ₃	do.	H
27	H	H	do.	do.	-CH ₂ -CH- 	do.	H
28	H	H	do.	do.	-CH ₂ -CH ₂ - 	do.	H
29	H	H	do.	do.		do.	H
30	H	H	do.	do.	-NH ₂	do.	H
31	H	H	do.	do.	-NH-CH(CH ₃) ₂	do.	H
32	H	H	do.	do.		do.	H
33	H	H	do.	do.	-NH-CH ₃	do.	H
34	H	H	do.	do.	-OH	do.	H
35	H	H	do.	do.	-NH ₂	do.	-Cl

EJEMPLOS 36 - 65


Trabajando según descrito en los Ejemplos 1 a 3, se pueden preparar otros colorantes de fórmula I cuyas estructuras se indican en la Tabla II más adelante. Dichos colorantes corresponden a la fórmula



en la que R_4 , R_5 y R_6 tienen las significaciones indicadas en las correspondientes columnas. El anión A^- puede ser cualquiera de los aniones anteriormente descritos.

Tabla II

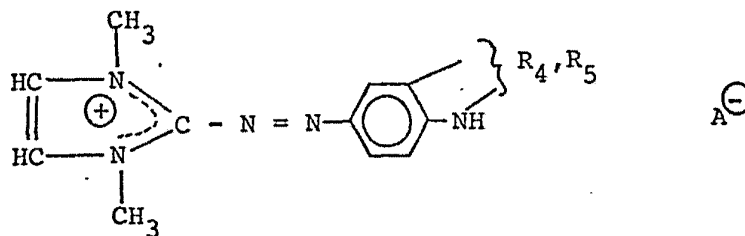
Ej. N ^o	R_4	R_5	R_6
36	H	-CN	H
37	-CH ₃	do.	H
38	H	-COOCH ₃	H
39	-CH ₃	do.	H
40	H	-COOC ₂ H ₅	H
41	H	-COOC ₄ H ₉	H
42	-C ₂ H ₅	-Cl	Cl
43	n-C ₃ H ₇	do.	do.
44	n-C ₄ H ₉	do.	do.
45	-C ₃ H ₆ OCH ₃	do.	do.
46	-C ₂ H ₄ -OH	do.	do.
47	-C ₂ H ₄ CN	do.	do.
48	-CH ₂ -	do.	do.
49	-C ₈ H ₁₇	do.	do.
50	-	do.	do.
51	-CH-CH ₃ CH ₃	do.	do.
52	-CH ₂ -CH ₂ -	do.	do.
53	-C ₂ H ₄ -O-	do.	do.
54	do.	do.	H

Ej. N°	R ₄	R ₅	R ₆
55	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	H
56	$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	do.	H
57	$-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OH}$	do.	H
58	$\begin{array}{c} -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	do.	H
59	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	do.	H
60	do.	do.	Cl
61	$\begin{array}{c} -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	do.	do.
62	$-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OH}$	Cl	Cl
63	$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	do.	do.
64	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	do.	do.
65		do.	do.

EJEMPLOS 66 - 69

Trabajando según descrito en los Ejemplos 1 a 3, se pueden preparar posteriores colorantes de fórmula I cuya estructura se indica en la Tabla III más adelante. Dichos colorantes corresponden a la fórmula

5



en la que R_4 y R_5 forman juntamente el grupo de puente divalente indicado en la segunda columna; la valencia situada en el lado izquierdo del grupo de puente está ligada al ciclo bencénico y la valencia en el lado derecho está ligada al átomo de nitrógeno.

5

El anión A^{\ominus} puede ser cualquiera de los aniones mencionados anteriormente.

Ej. No.	R_4, R_5
66	$-O-CH_2-CH_2-$
67	$-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-$
68	$-(CH_2)_2-$
69	$-(CH_2)_3-$

10

Aplicados sobre fibras de poliacrilonitrilo, los colorantes de los Ejemplos 4, 9, 11 a 14, 17, 20, 21 a 24, 26 a 35, 42 a 44, 49 a 62, y 65 a 69 proporcionan tinturas en matices anaranjados; los de los Ejemplos 5 a 8, 10, 15 y 16 proporcionan matices anaranjados tirando a rojo; los de los Ejemplos 18, 37, 39 a 41, 47 y 48 proporcionan tinturas en matices anaranjados amarillentos; los de los Ejemplos 19, 45, 46, 63 y 64 matices escarlata; y los de los Ejemplos 25, 36 y 38 matices amarillo oro.

Ejemplo de aplicación A

Se introducen, a 60°, fibras de poliacrilonitrilo en un baño acuoso que contiene, por litro, 0-125 g de ácido acético glacial, 0,375 g de acetato de sodio y 0,15 g del colorante del Ejemplo 1, o la cantidad correspondiente de una preparación sólida o líquida de este colorante. La relación de baño es de 1:80. Seguidamente se lleva el baño a ebullición por espacio de 20 a 30 minutos, se lo mantiene a esta temperatura durante 60 minutos, después de lo cual se aclara el substrato. Se obtiene así una tintura anaranjada con buenas solideces.

Ejemplo de aplicación B

Se introducen, a 20°, fibras de poliéster modificadas por grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 3 g de sulfato de sodio, 2 g de sulfato de amonio y 2,5 g de un vehículo, y cuyo pH había sido ajustado a 5,5 con ácido fórmico. La relación de baño es de 1:40. Se calienta el baño a 60° y se le agrega 0,15 g/l de colorante del Ejemplo 1, o una cantidad correspondiente de este colorante en forma de una preparación sólida o líquida. Se lleva el baño a ebullición por espacio de 30 minutos aproximadamente, y se lo mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. Seguidamente se aclara el substrato y se lo seca. La tintura anaranjada así obtenida presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación C

Se introducen, a 20°, fibras de poliéster modificadas por grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 6 g de sulfato de sodio, 2 g de sulfato de amonio y 0,15 g del colorante del Ejemplo 1, o una cantidad correspondiente de una preparación sólida o líquida de este colorante. La relación de baño es de 1:30. Se ajusta el pH del baño a 5,5 mediante adición de ácido fórmico. En un recipiente cerrado, se lleva la temperatura del baño a 120° en el espacio de 45 minutos y se lo mantiene a 120° con agitación durante 60 minutos. Después del lavado y secado, se obtiene una

tintura anaranjada que presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación D

Se trabaja según descrito en el Ejemplo de aplicación C, pero se calienta el recipiente cerrado solamente a 110°.

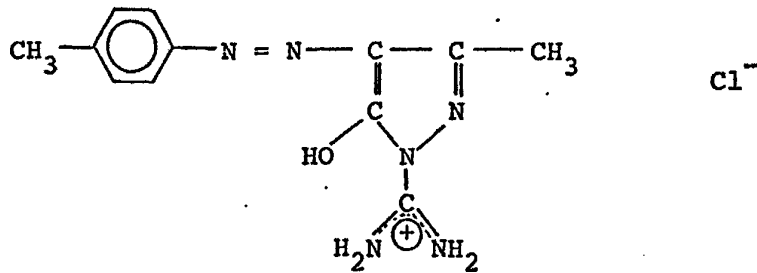
5 Ejemplo de aplicación E

Se introducen, a 20°, fibras de poliamida modificadas por grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 3,6 g de hidrogenosulfato de sodio, 0,7 g de sulfato bisódico, 1 g de un agente auxiliar tal como por ejemplo el producto de la reacción de un fenol con un exceso de óxido de etileno, y 0,15 del colorante del Ejemplo 1 (o la cantidad correspondiente de una preparación sólida o líquida de este colorante. La relación de baño es de 1:80. Se lleva el baño a ebullición durante 30 minutos aproximadamente y se lo mantiene a esta temperatura por espacio de 60 minutos. Después del lavado y secado, se obtiene una tintura anaranjada que presenta buenas solideces.

Los Ejemplos de aplicación A - E pueden realizarse con utilización de los colorantes que figuran en los Ejemplos 2 - 69.

EJEMPLO 70

20 En un molino de polvos se molturan durante 20 horas 60 partes del colorante de fórmula



y 9,7 partes de colorante del Ejemplo 1 con 30,3 partes de desxtrina.

Alternativamente, se puede obtener la misma mezcla disolviendo o suspendiendo ambos componentes de colorante en 400 partes de agua y luego secando la solución o suspensión por atomizador.

5 Se introducen 500 partes de bobinas cruzadas de "Orlón"
75 denier en un aparato para teñir bobinas cruzadas, en un baño tintóreo que contiene 0,7 parte de la mezcla tintórea arriba preparada en una solución de 1% de acetato de sodio, 10% de sulfato de sodio y 4% de ácido acético al 40%; la temperatura del baño es de 80° y el pH es de 4-4,5. (Relación de baño 1:20). En el aparato
10 cerrado se calienta la mezcla a 105-108 por espacio de 30 minutos y se mantiene esta temperatura durante otros 30 minutos. Finalmente, se enfría el baño y las bobinas se someten a centrifugación y a secado. Antes del secado, las bobinas pueden tratarse, a 70°, con
15 10 partes de agua que contiene 5 partes de ácido fórmico concentrado y 10 partes de un agente de dispersión no-iónico. Se obtiene así una tintura uniforme en matiz amarillo oro.

Ulteriores Ejemplos de Mezclas

20 En la Tabla III siguiente se indican colorantes representativos de fórmula XIII. El anión A[⊖] de fórmula XIII puede ser cualquiera de los aniones anteriormente descritos.

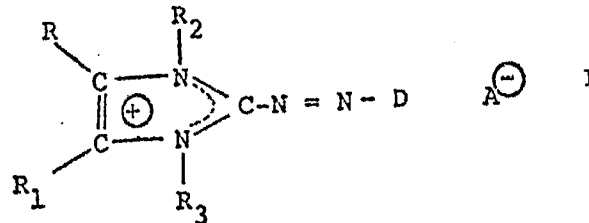
T a b l a III

Designación	R ₃₄	R ₃₀	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	Matiz sobre poli-acrilonitrilo
A	H	H	H	H	CH ₃	amarillo verdoso
B	H	m-CH ₃	H	H	CH ₃	amarillo
C	H	o-CH ₃	H	H	CH ₃	do.
D	H	p-F	H	H	CH ₃	amarillo verdoso
E	H	m-F	H	H	CH ₃	do.
F	H	p-Cl	H	H	CH ₃	do.
G	H	m-Cl	H	H	CH ₃	do.
H	H	o-OCH ₃	H	H	CH ₃	amarillo rojizo
I	H	m-OCH ₃	H	H	CH ₃	amarillo
J	H	p-OCH ₃	H	H	CH ₃	amarillo rojizo
K	H	p-OCH ₃	m-OCH ₃	H	CH ₃	do.
L	H	p-OC ₂ H ₅	H	H	CH ₃	do.
M	H	o-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	amarillo
N	H	p-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	do.
O	H	p-CH ₃	m-CH ₃	H	CH ₃	amarillo rojizo
P	H	p-CH ₃	o-CH ₃	H	CH ₃	do.
Q	H	m-CH ₃	o-CH ₃	H	CH ₃	do.
R	H	p-CH ₃	o-CH ₃	o-CH ₃	CH ₃	do.
S	H	H	H	H	C ₂ H ₅	amarillo verdoso
T	H	H	H	H	C ₆ H ₅	do.
U	CH ₃	H	H	H	CH ₃	do.
V	H	H	H	H	H	do.
W	H	p-CH ₃	H	H	H	do.
X	H	p-CH ₃	m-CH ₃	H	H	do.

5 El colorante de fórmula XIII descrito en el Ejemplo 70, o cualesquiera de los colorantes de A a X indicados en la Tabla III, puede(n) mezclarse con cualquiera de los compuestos que figuran en los Ejemplos 1, 4, 5, 6, 9, 66, 67, 68 o 69. Tales mezclas pueden prepararse y utilizarse según descrito en el Ejemplo 70, y proporcionan tinturas neutras amarillas a rojo amarillentas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos azoicos básicos exentos de grupos sulfo de fórmula:

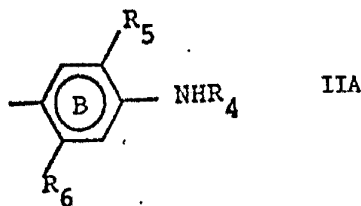


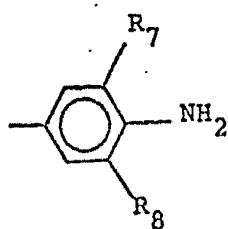
5 en la que R y R₁ significan, cada una, independientemente la una de la otra, hidrógeno; alquilo C₁-C₄; fenilo eventualmente sustituido por uno, dos o tres sustituyentes elegidos entre los átomos de halógeno y los grupos alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄; o R y R₁ forman ju-
10 tamente un grupo trimetileno o tetrametileno,

15 R₂ y R₃ significan, cada una, independientemente la una de la otra, alilo; alquilo C₁-C₄ eventualmente sustituido por un grupo fenilo; o alquilo C₂-C₄ sustituido por un grupo -OH, -CN o -CONH₂,

A[⊖] significa un anión,

y D significa un grupo de fórmula IIA o IIB

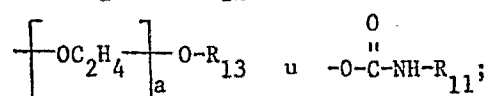




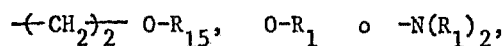
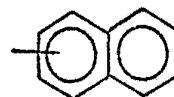
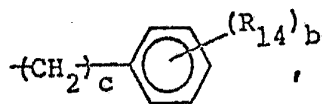
IIB

en donde R_4 significa hidrógeno; ciclohexilo; alquilo C_1-C_{18} ; alquilo C_2-C_4 sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo OH, CN, alcoxi C_1-C_4 , $-O-C(=O)-R_{11}$, $-CO-NHR_1$, $-COOR_{12}$,

5



fenilo eventualmente sustituido por un grupo alquilo C_1-C_4 o por un grupo alcoxi C_1-C_4 ; alquenilo C_1-C_4 ; o un grupo de fórmula



en donde a significa 1 ó 2,

10

b significa 0, 1 ó 2,

c significa 1, 2, 3 ó 4

R_{11} significa fenilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo alquilo C_1-C_4 ,

15

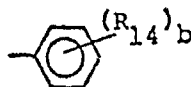
R_{12} significa alquilo C_1-C_4 sin sustituir o fenilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo alquilo C_1-C_4 ,

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

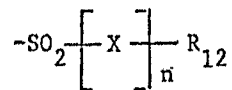
R_{14} significa cloro o alquilo C_1-C_4

20

R_{15} significa un grupo α - o β -naftilo o un grupo de fórmula

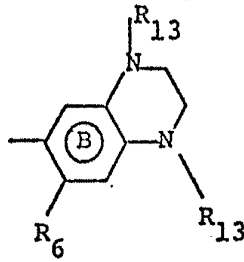


R_5 significa halógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , CN , CF_3 , NO_2 , $-CO-R_{12}$, $-COOR_{12}$ o

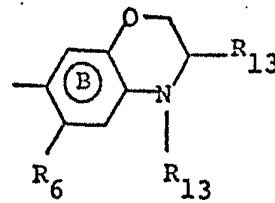


en donde X significa -O- o $-NR_{13}$ y $n = 0$ ó 1 ,

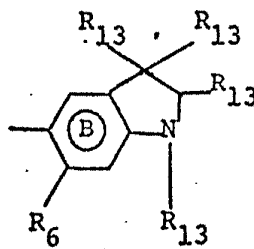
5 o R_4 y R_5 , juntamente con el átomo de nitrógeno al que la R_4 está unida y con el ciclo B, forman un grupo de fórmula



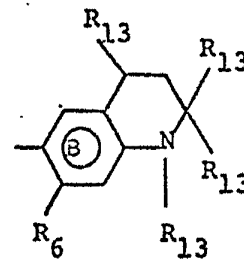
(a)



(b)



(c)



(d)

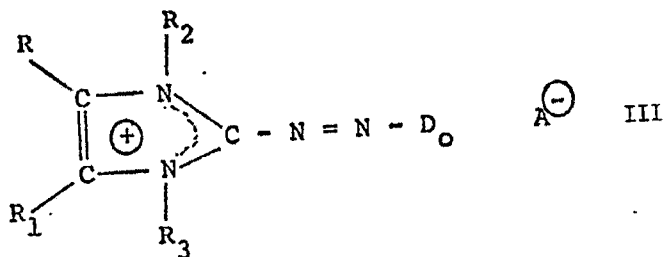
10 en donde R_6 significa hidrógeno; halógeno; alquilo C_1-C_4 ; alcoxi C_1-C_4 ; o un grupo de fórmula $-N(R_1)_2$, con el requisito de que R_6 pueda ser $-N(R_1)_2$ únicamente cuando el símbolo R_5 significa halógeno, alquilo o alcoxi; y con el ulterior requisito de que cuando R_4 significa hidrógeno y R_5 significa metoxi, el símbolo R_6 tenga una significación diferente de hidrógeno o de metoxi,

15

y R_7 y R_8 significan, independientemente la una de la otra, halógeno, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 ,

con el requisito de que no ambos símbolos R_7 y R_8 tengan la significación de cloro, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula III:

5

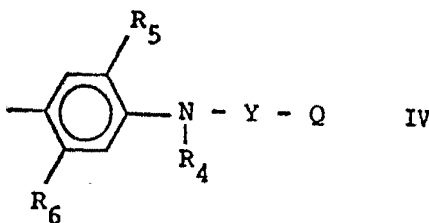


10

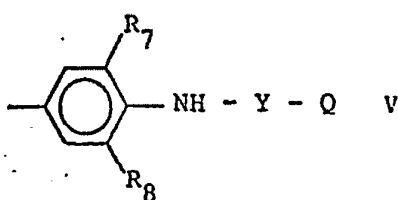
en la que R , R_1 , R_2 , R_3 y A \ominus tienen las significaciones definidas más arriba,

y D_0 significa un grupo de fórmula IV o V

15



20



en las que Y significa $-CO-$ o $-SO_2-$

y Q significa alquilo C_1-C_4 ,

25

con un ácido HA, en el que A significa un grupo capaz de formar el anión A \ominus , con un ácido de fórmula HA, en la que A significa un grupo capaz de for-

mar el anión A \ominus .

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
5 DE COMPUESTOS AZOICOS BÁSICOS EXENTOS DE GRUPOS SULFO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y siete páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 17 mayo 1.978

BERNARDO HUNGRIA

P. P.



15

20

25