

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	21	NUMERO	10	AT
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			11-5-79		

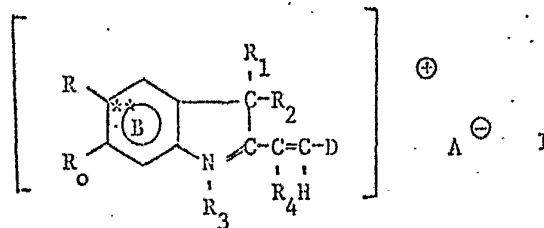
PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31				
	NUMERO				
	5206/78		12 mayo 1.978		Suiza
41	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D 209/10 // C09B 62/70		
64	TITULO DE LA INVENCION				
	PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS.				
71	SOLICITANTE (S)				
	SANDOZ A.G.				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	CH-4002 BASLE SUIZA				
72	INVENTOR (ES)				
	Dr. Berthold Gartissar, de nacionalidad alemana, quien cedió sus derechos para España a la Cía solicitante				
73	TITULAR (ES)				
	SANDOZ A.G.				
74	REPRESENTANTE				
	D. BERNARDO UNGRIA GOIEURU				

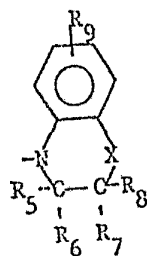
POOR  
QUALITY

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

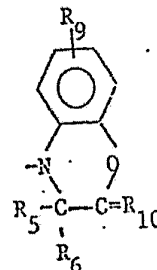
El presente invento tiene por objeto compuestos básicos, exentos de grupos sulfo, que corresponden a la fórmula



5 en la que D significa un grupo de fórmula



II



III

R<sub>0</sub> significa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir,

R significa hidrógeno; halógeno; ciano; nitro; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substituido por un grupo fenilo, el grupo fenilo estando eventualmente substituido por un átomo de cloro o por un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substituido por un grupo fenilo; fenoxi; acetilo o dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, cada una, independientemente la una de la otra, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin ramificar, sin substituir,

10

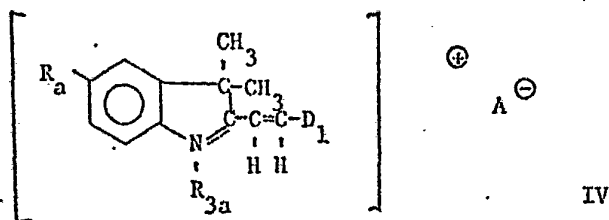
15

- R<sub>3</sub> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente substituído por OH, fenilo, CONH<sub>2</sub>, CN o por alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o significa un grupo alilo,
- 5 R<sub>4</sub> significa hidrógeno, ciano, carboxi, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir, carboxamida o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo,
- 10 R<sub>5</sub> significa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir, fenilo, un grupo fenilo substituído por 1 ó 2 átomos de cloro o grupos metoxi, o por 1 ó 2 grupos metil- o dimetilamino; o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo,
- 15 R<sub>6</sub> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir,
- R<sub>7</sub> significa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir, fenilo o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo,
- R<sub>8</sub> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir,
- 20 R<sub>9</sub> significa, cada una, independientemente la una de la otra, hidrógeno, halógeno, alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NH<sub>2</sub>, dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil-amino, -NH-SO<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NH-SO<sub>2</sub>-fenilo o un grupo benzoilo eventualmente substituido
- 25 R<sub>10</sub> significa oxígeno o azufre,
- X significa oxígeno o azufre y
- A<sup>⊖</sup> significa un anión,

30 los grupos R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub>, juntamente con los átomos de carbono a los que

están unidos, pueden formar un grupo ciclopentilo o ciclohexilo sin substituir; los grupos  $R_0$  y R pueden representar juntamente un grupo de fórmula  $-O-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-CH_2-O-$ ,  $^*-O-CH_2-O-CH_2-$ ,  $^*-CH_2-O-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  o  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ , y el átomo de oxígeno, respectivamente el átomo de carbono señalados por un asterisco está fijado al átomo de carbono del ciclo B señalado por dos asteriscos.

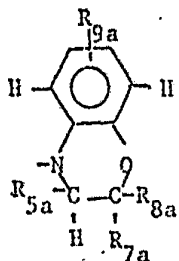
De interés son los compuestos de fórmula IV



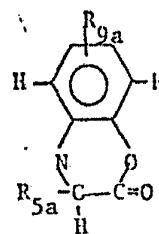
10 en la que  $R_a$  significa hidrógeno, cloro, metilo, metoxi, fenoxi, benciloxi o dimetilsulfonilamino,

$R_{3a}$  significa metilo, etilo, propilo, alilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-cianoetilo o 2-carboxamidoetilo,

$D_1$  significa un grupo de fórmula



IIa



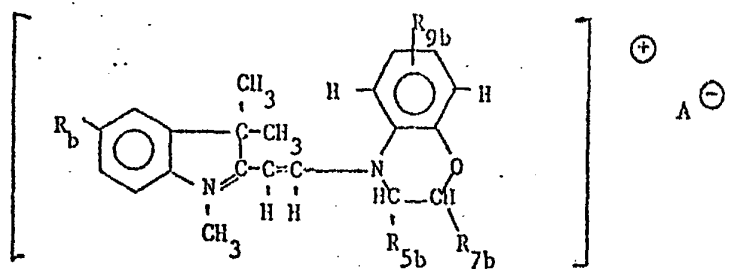
IIIa

15  $R_{5a}$  significan, cada una, hidrógeno, metilo, etilo o fenilo,

$R_{7a}$  significa hidrógeno, metilo o fenilo,

$R_{8a}$  significa hidrógeno o metilo y  
 $R_{9a}$  significa, cada una, hidrógeno, cloro, metilo, metoxi, etoxi,  $-NH_2$ , acetilamino,  $-N(CH_3)_2$  o benzoilamino.

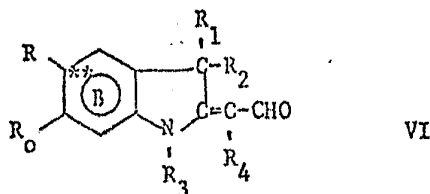
5 De interés particular son los compuestos de fórmula



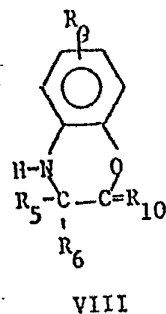
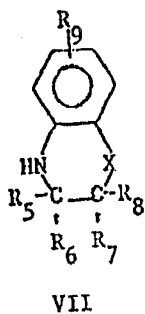
en la que  
 $R_b$  significa hidrógeno, cloro o metoxi,  
 $R_{5b}$  significa hidrógeno, metilo o fenilo,  
 $R_{7b}$  significa hidrógeno o metilo y  
 $R_{9b}$  significa hidrógeno,  $-NH_2$ , acetilamino o metoxi.

10

El procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula I se caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar un compuesto de fórmula VI



con un compuesto de fórmula VII o VIII



15

en presencia de un ácido H-A.

En los compuestos de fórmula I, se puede reemplazar el anión A<sup>⊖</sup> 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 N<sup>os</sup> 2.028.725 o 2.028.726.

Por anión A<sup>⊖</sup> se entienden tanto los iones orgánicos como los iones metálicos, por ejemplo los iones halógeno, cloruro, bromuro, sulfato, bisulfato, metilsulfato, aminosulfonato, perclorato, lactato, succinato, tartrato, malato, metanosulfonato o benzoato o los aniones complejos de los ácidos bórico, cítrico, glicólico, diglicólico o adípico.

Los compuestos de fórmula VI son conocidos. Los compuestos de las fórmulas VII y VIII son conocidos, por lo menos en parte, por ejemplo de la Patente alemana N<sup>o</sup> 2.234.468, o bien pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos.

La reacción de un compuesto de fórmula VI con un compuesto de fórmula VII o de fórmula VIII en presencia de un ácido H-A puede llevarse a cabo según métodos conocidos, por ejemplo en agua o en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolvente/agua, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 80°C aproximadamente, de preferencia a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C. Ventajosamente se opera en presencia de ácido clorhídrico.

Los compuestos de fórmula I son apropiados para la tintura 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 tintura estables, líquidas o sólidas, puede realizarse de manera generalmente conocida, por ejemplo por molturación 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<sup>os</sup> 1.572.030 y 1.581.900, o de acuerdo con las Solicitudes de patente alemanas

N<sup>os</sup> 2.001.748 y 2.001.816.

Los nuevos 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 la Patente belga N<sup>o</sup> 706.104) y para la de poliésteres modificados por grupos ácidos (por ejemplo según descrito en la Patente estadounidense N<sup>o</sup> 3.379.723).

La tintura de substratos textiles puede efectuarse asimismo ventajosamente en un medio acuoso, neutro o ácido, a temperaturas comprendidas entre 60°C y la temperatura de ebullición o bien a temperaturas superiores a 100°C bajo presión.

Los substratos textiles pueden teñirse asimismo con los compuestos de fórmula I en disolventes orgánicos, por ejemplo según descrito en la Solicitud de patente alemana N<sup>o</sup> 2.437.549.

Sobre los substratos arriba mencionados, los colorantes proporcionan tinturas con buenas propiedades de solidez a la luz. Los colorantes preparados de acuerdo con la invención se caracterizan por su buena combinabilidad con otros colorantes básicos presentando la ventaja de un índice de combinabilidad muy bajo. Se destacan asimismo por su buen poder de subida y por sus buenas solididades al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, al decatizado, al planchado, al agua, al agua de mar, al lavado en seco, al sobreteñido y a los disolventes. Los colorantes son estables a la hidrólisis y poseen buena solubilidad en agua. Las tinturas con ellos conseguidas son intensas y uniformes.

Los compuestos de fórmula I son apropiados asimismo para la tintura de plásticos y de cuero y para la coloración de papel.

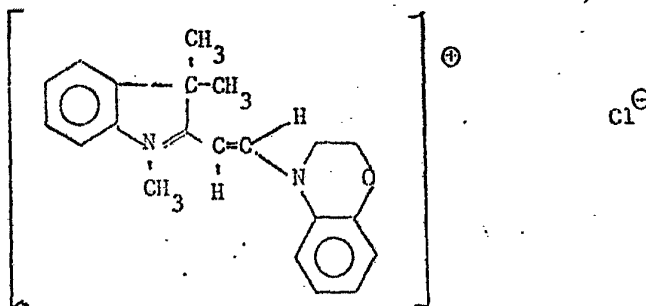
Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la presente invención. En los Ejemplos, todas las partes se entienden en peso y todos los porcentos son porcentos en peso; las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5 a) Se suspenden, en 200 partes de agua, a 50-60°, 20 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilenoindolin- $\omega$ -aldehído y 13,5 partes de 2,3-dihidro-4H-benzoxacina y luego se añaden, por gotas, por espacio de 3 horas a 50-60°, 50 partes de ácido clorhídrico 2N; se obtiene una solución amarilla.

10 b) La misma solución de tintura de color amarillo puede obtenerse suspendiendo 1,3,3-trimetil-2-metilenoindolin- $\omega$ -aldehído en agua y luego añadiéndole a la suspensión resultante, a 50-60°, el clorhidrato de 2,3-dihidro-4 H-1,4-benzoxacina en forma sólida y agitando la mezcla hasta obtener la citada solución amarilla.

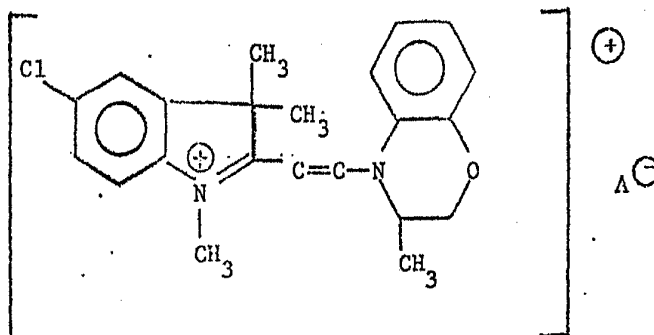
15 Después de enfriar la solución de colorante a temperatura ambiente, el colorante precipita en forma cristalina pura; el colorante corresponde a la fórmula



20 Por adición de cloruro de sodio, se puede precipitar prácticamente por completo el colorante. Aplicado sobre substratos de poliacrilonitrilo y de poliésteres y poliamidas teñibles con colorantes básicos, el nuevo colorante proporciona tinturas en matices amarillos verdosos brillantes con buenas solidez a la luz y al mojado.

EJEMPLO 2

De acuerdo con el mismo procedimiento, se obtiene el colorante de fórmula



5 El colorante tiñe substratos de poliacrilonitrilo en matices amarillos tirando a verde con buenas solidezces.

Ejemplo de aplicación A

10 Se introducen, a 60°C, 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 que figura en el 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 90 minutos, después de lo cual se aclara el substrato. Se obtiene así una tintura  
15 en matiz amarillo tirando a verde con buenas solidezces.

Ejemplo de aplicación B

20 Se introducen, a 20°C, 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 carrier a base de un producto auxiliar para la tintura no ionógeno 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°C y se le agrega 0,15 g/litro 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 aprox., y se lo mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se aclara el substrato y se lo seca. La tintura amarilla tirando a verde obtenida de este modo presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación C

Se introducen, a 20°C, 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 por adición de ácido fórmico. En un bombo de tintura cerrado, se lleva la temperatura del baño a 120°C durante 45 minutos y se lo mantiene a 120°C con agitación por espacio de 60 minutos. Después del lavado y secado, se obtiene una tintura amarilla tirando a verde que presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación D

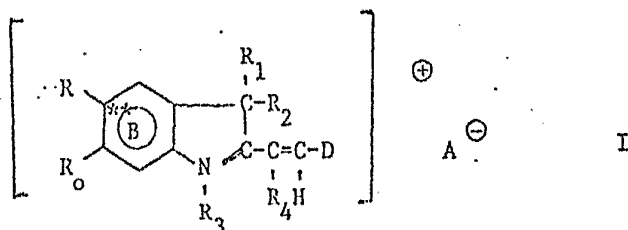
Se trabaja según descrito en el Ejemplo de aplicación C, pero se calienta el bombo de tintura cerrado solamente a 110°C.

Ejemplo de aplicación E

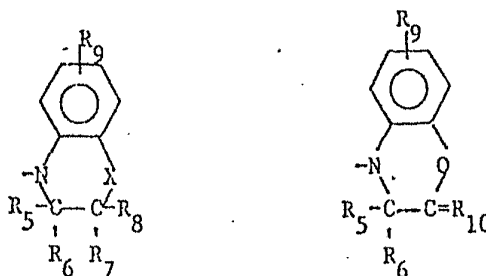
Se introducen, a 20°C, fibras de poliamida modificadas por grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 3,6 g de hidrogenosulfato de sodio, 0,7 g de sulfato de sodio, 1 g de un agente auxiliar tal como por ejemplo el producto de la reacción de un fenol con un exceso de óxido de etileno, y 0,15 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. Se lleva el baño a ebullición por espacio de 30 minutos aprox., y se lo mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. Después del lavado y secado, se obtiene una tintura amarilla tirando a verde con buenas propiedades de solidez.

REIVINDICACION

1.-Procedimiento para la producción de compuestos básicos, exentos de grupos sulfo, que corresponden a la fórmula I,



en la que D significa un grupo de fórmula



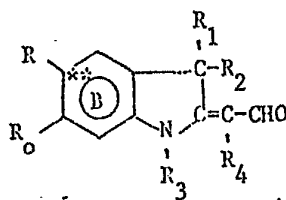
II o III

- 5  $R_0$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o alcoxi- $C_1-C_4$  sin substituir,
- 10 R significa hidrógeno; halógeno; ciano; nitro; alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir o alquilo  $C_1-C_4$  substituído por un grupo fenilo, el grupo fenilo estando eventualmente substituído por un átomo de cloro o por un grupo alquil  $C_1-C_4$  sin substituir; alcoxi  $C_1-C_4$  sin substituir o alcoxi  $C_1-C_4$  substituído por un grupo fenilo; fenoxi; acetilo; dialquil  $C_1-C_4$ )sulfonilamino,
- 15  $R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente la una de la otra, un grupo alquilo  $C_1-C_4$  lineal, sin substituir,

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- $R_3$  significa un grupo alquilo  $C_1-C_4$  eventualmente substituído por OH, fenilo,  $CONH_2$ , CN o por alcoxi  $C_1-C_4$ , o significa un grupo alilo,
- $R_4$  significa hidrógeno, ciano, carboxi, un grupo alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, carboxamida o alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo,
- $R_5$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, fenilo, un grupo fenilo substituído por 1 ó 2 átomos de cloro o grupos metoxi, o por 1 ó 2 grupos metil- o dimetilamino; o un grupo alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo,
- $R_6$  significa hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir,
- $R_7$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, fenilo o un grupo alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo,
- $R_8$  significa hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir,
- $R_9$  significa, cada una, independientemente la una de la otra, hidrógeno, halógeno, alquilo- $C_1-C_4$  sin substituir, alcoxi  $C_1-C_4$ ,  $-NH_2$ , dialquil.  $(C_1-C_4)$ amino, alquil  $C_1-C_4$ -carbonil-amino,  $-NH-SO_2$ -alquilo  $C_1-C_4$ ,  $-NH-SO_2$ -fenilo o un grupo benzoilo eventualmente substituído por 1 ó 2 átomos de cloro o por 1 ó 2 grupos alquilo  $C_1-C_4$ ,
- $R_{10}$  significa oxígeno o azufre,
- X significa oxígeno o azufre y
- A<sup>⊖</sup> significa un anión,

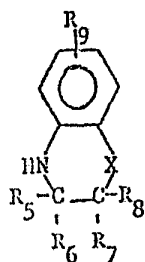
los grupos  $R_5$  y  $R_7$ , juntamente con los átomos de carbono a los que

están unidos, pueden formar un grupo ciclopentilo o ciclohexilo sin substituir; los grupos  $R_0$  y  $R$  pueden representar juntamente un grupo de fórmula  $-O-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  o  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ , y el átomo de oxígeno, respectivamente el átomo de carbono señalados por un asterisco está fijado al átomo de carbono del ciclo B señalado por dos asteriscos, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se hace reaccionar un compuesto de fórmula

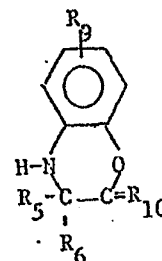


VI

con un compuesto de fórmula



VII



VIII

10 en presencia de un ácido H-A.

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS, CON COMPUESTOS ORGANICOS.

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

Madrid 11 Mayo 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15