

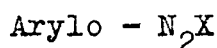




10 antraquinosa o carbazol, no conteniendo ningún grupo solu-  
bilizador pero que puede contener grupos como alkilo, alkoxi,  
halogeno, nitro y benzoilamina y R representa un núcleo piperi-  
dina conteniendo por lo menos un grupo solubilizador.

Una finalidad de esta invención consiste en preparar  
15 compuestos diazo-imino que pueden ser empleados según el pro-  
cedimiento "a un solo baño" de tintura o estampación sobre la  
fibra de los llamados colores al hielo. Otro fin consiste en  
obtener un compuesto dotado de excelentes propiedades para la  
tintura y para la estampación si se usa en combinación con  
20 los componentes usuales que se emplean para la copulación de  
los colores al hielo. Otros fines de esta invención aparece-  
rán en el transcurso de esta descripción.

Todo ello se consigue por el procedimiento objeto de  
esta invención en el cual una sal diazotada de la fórmula  
25 general siguiente



en la cual el arylo tiene la misma significación que antes  
se ha dicho está copulada con un derivado de la piperidina  
conteniendo por lo menos un grupo solubilizador.

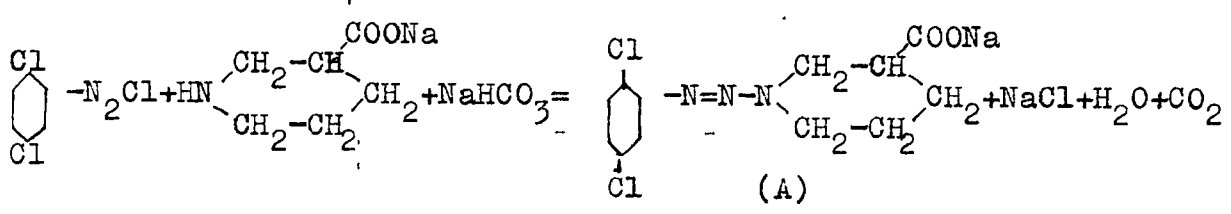
30 Esta invención se comprenderá mas facilmente por  
los siguientes ejemplos en los cuales las cantidades se in-  
dican en partes en peso

EJEMPLO 1º.

16,5 partes de 2-5dicloroanilina se hirvieron con  
35 100 partes de agua conteniendo 50 partes de ácido clorhidri-  
co 20º Bé. Se enfrió la solución y se añadieron 200 partes  
de hielo y a continuación se añadieron progresivamente 8  
partes de nitrito sodico 95% disuelto en 30 partes de agua.  
Una vez terminada la diazotación se filtró la solución.



40 14 partes de acido nipecotínico (acido piperidin-carboxílico preparado por hidrogenación catalítica del acido nicotínico o acido piperidin-beta-carboxílico, se disolvieron en 100 partes de agua conteniendo la cantidad exactamente precisa de hidrato sodico para convertir al acido en la sal sodica muy soluble. A la solución se añadieron 10 partes de bicarbonato sodico y a continuación se añadió la solución del 2-5-dicloroanilina diazotada manteniendo la temperatura a unos 10 grados gracias a un enfriamiento exterior. Esta adición debe practicarse cuidadosamente, y agitando debido a la formación de espuma, producida por el desprendimiento de anhídrido carbonico. Si es necesario puede añadirse mas bicarbonato sodico para completar la neutralización. Terminada la adición de la solución diazotada al ensayo a toque con un producto copulador para comprobar la presencia de sal diazotada dió resultados negativos indicando que se ha verificado la reacción siguiente:



60 El compuesto diazo-imino (A) resulta muy soluble en agua y se aísla evaporando la solución a sequedad preferiblemente a baja presión y a una temperatura de aproximadamente 40 grados. Se obtuvo un sólido ligeramente coloreado mezclado con las sales inorgánicas residuales que si se desea pueden eliminarse del producto calentándolo con alcohol etílico en el cual dichas impurezas serán insolubles. La solución alcoholica filtrada se evaporó de nuevo a sequedad para recuperar el producto.

El nuevo compuesto diazo-imino (A) resultó estable y muy soluble en agua. Es muy estable a la acción de los alcalis frios



70

y no se hidroliza facilmente por la acción de soluciones frias diluidas de los acidos débiles. Sin embargo calentado con acidos diluidos se hidroliza en sal diazotada y acido nipecotínico.

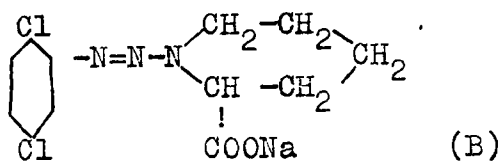
EJEMPLO 2º

75

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1º substituyendo el acido nipecotínico por 14 partes de acido pipercolínico (acido piperidina- $\alpha$ -carboxílico). El acido piperidín- $\alpha$ -carboxílico fué preparado fácilmente oxidando la  $\alpha$ -picolina transformándola en acido  $\alpha$ -picolínico y reduciendo luego el anillo con sodio y alcohol).

80

Si siguiendo este procedimiento se obtuvo el nuevo compuesto diazo-imino (B):



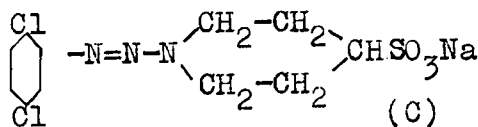
85

Las propiedades de este producto fueron muy analogas a las del producto (A) obtenido en el ejemplo 1º.

EJEMPLO 3º

90

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1º substituyendo el acido nipecotínico por 16 partes de acido piperidín- $\gamma$ -sulfónico. Si siguiendo practicamente el mismo procedimiento se obtuvo el compuesto diazo-imino (C) de la composición probable siguiente:



95

Este nuevo producto (C) fue de aspecto análogo a los acidos carboxílicos obtenidos en los ejemplos 1 y 2 representando una análoga solubilidad en agua. Su estabilidad con relación a los alcalis y a los acidos fué análoga a la de los productos (A) y (B).



100

EJEMPLO 4º

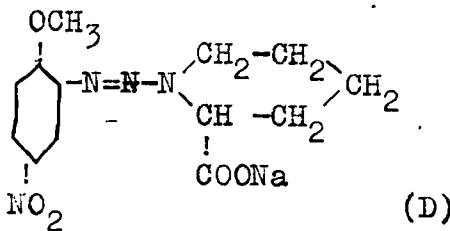
105

1,68 partes de 4-nitro-2-amino-anisol se mezclaron con 2,6 partes de ácido clorhídrico de aproximadamente 37 % y se añadieron 6 partes de agua y 6 partes de hielo y a continuación una solución de 0,7 partes de nitrito sodico y 2,2 partes de agua. Terminada la diazotación se filtró la solución y se neutralizó luego por adición de carbonato sodico.

110

1,4 partes de ácido pipercolínico se disolvieron en 15 partes de agua añadiéndose 1,5 partes de carbonato sodico. A esta solución se añadió luego agitando la solución del 4-nitro-2-amino-anisol. Se produjo inmediatamente la copulación formándose el siguiente compuesto diazo-imino:

115



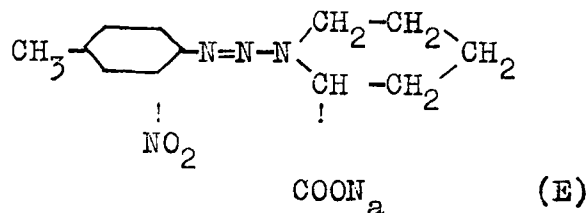
120

Este nuevo producto se aisló de la misma manera que en los ejemplos anteriores. Presentó propiedades análogas de solubilidad en agua, estabilidad a los alcalis frios y a los ácidos diluidos frios y de hidrólisis en sal diazotada y ácido pipercolínico al calentarlo con ácidos diluidos.

EJEMPLO 5º

125

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4 substituyendo el 4-nitro-2-amino-anisol por 1,52 partes de meta-nitro-pa-toluidina. Se obtuvo un nuevo producto diazo-imino de la siguiente estructura:



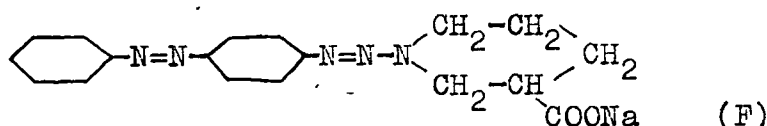


130 con propiedades análogas a las del compuesto (D).

EJEMPLO 6º

23,3 partes de clorhidrato de amino-azo-benceno se  
mezclaron y se dejaron hasta el día siguiente con 150 partes de  
agua y se añadieron 9 partes de ácido clorhídrico (100% en so-  
135 lución al 35 %). Se añadió hielo para regular la temperatura  
a 5-8º C. añadiéndose a continuación una solución de 6,9 partes  
de nitrito sodico en 25 partes de agua. Durante la diazotación  
la temperatura se mantuvo a 5-8º C. Terminada la diazotación  
se filtró la solución para separar pequeñas cantidades de impu-  
140 rezas insolubles.

A la anterior solución diazotada se añadieron aproxima-  
damente 15 partes de ácido nípecotínico y después la cantidad  
suficiente de carbonato sódico para hacer la solución ligera-  
mente alcalina al papel de tornasol. Se aisló luego el produc-  
145 to en la misma forma que en los ejemplos anteriores, El nuevo  
producto diazo-imino así obtenido presenta probablemente la  
siguiente estructura:



150 Las propiedades de este nuevo producto (F) fueron análogas  
a la de los productos obtenidos en los ejemplos anteriores.

Los técnicos en estas cuestiones comprenderán que con-  
forme con esta invención puede obtenerse un gran número de nue-  
vos compuestos diazo-imino solubles. Por ejemplo pueden diazo-  
155 tarse y copularse un gran número de aminas aromáticas primarias  
con los diversos derivados de la piperidina para obtener nuevos  
compuestos. Entre las bases que pueden emplearse citaremos como  
ejemplo las siguientes:



- 160 Orto-cloranilina  
Meta-cloroanilina  
Meta-nitranilina  
4-cloro-2-nitranilina  
4-cloro-2-amino-anisol
- 165 5-nitro-2-amino-anisol  
1-amino-4-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno  
N-(para-amino-benzoilo)-anilina  
Dianisidina  
Alfa-amino-antraquinona

- 170 2-nitro-4-metil-benceno-azo-cresidina  
4,4'-diamino-difenilamina  
Orto-etoxi-benceno-azo-alfa-naftilamina  
3-amino-carbazol  
alfa-naftilamina

- 175 De una manera análoga, además del ácido nípeco-  
tínico del ácido pipercolínico y del ácido piperidina-ga-  
ma-sulfónico citados en los ejemplos anteriores pueden  
emplearse para la obtención de los nuevos compuestos dia-  
zo-imino varios otros derivados de la piperidina conteniendo  
grupos solubilizadores. Entre los compuestos que pueden  
utilizarse para la obtención de estos nuevos productos ci-  
taremos:

- Los ácidos piperidina-poli-carboxílicos  
Los ácidos piperidina-poli-sulfónicos
- 185 Los ácidos anillo alquilado-piperidina-carboxílicos y sulfo-  
nicos.

Al elegir las aminas aromáticas que deban usarse en la práctica de este procedimiento debe procurarse que no contengan grupos solubilizadores como el ácido sulfónico y el car-



190 boxilico. Sin embargo, estas aminas aromáticas pueden contener grupos substituidos como alquilos, alkoxi, halogeno, nitro, y benzoil-amina. El compuesto de la piperidina debe contener por lo menos un grupo solubilizador prefiriéndose los acido sulfonico y carboxilico. Generalmente es suficiente un grupo solubi-

195 lizador pero se comprenderá que esta invención abarca también el caso en que se emplea mas de un grupo. Como que ya es sabido que algunos grupos substituidos por ejemplo el grupo halogeno y el grupo nitro tienden a disminuir la solubilidad en el agua mientras que otros como el grupo alkoxi la aumentan ligeramen-

200 te, el número de grupos solubilizadores substituidos en el núcleo de la piperidina dependerá en gran manera de la amina aromática que se emplea asi como del objeto a que se destina el producto obtenido. De la misma manera para variar mas la solubilidad del compuesto diazo-imino puede ser conveniente produ-

205 cir una sal del mismo por ejemplo la sal potásica o sódica. El efecto de los diferentes grupos es ya conocidos de los técnicos en la materia y por tanto no habrá dificultad para elegir los componentes convenientes para obtener el resultado deseado.

La copulación de la sal diazotada con el derivado de

210 la piperidina puede tener lugar por diferentes procedimientos por ejemplo la adición del derivado de la piperidina a la solución diazotada puede tener lugar antes o después de la neutralización de la acidez mineral y el derivado de la piperidina puede presentar la forma de acido libre o de sal metálica. Ge-

215 neralmente es conveniente efectuar la copulación en una solución acuosa la sal puede ser neutra o ligeramente acida o alcalina, en presencia de un agente fijador del acido como acetato sodico, bicarbonato sodico o carbonato sodico.

El aislamiento del compuesto diazo-imino puede tener



220 lugar por varios métodos. Por ejemplo cuando los productos son muy solubles generalmente es conveniente evaporar a sequedad a presión reducida; otro método consiste en precipitar el producto por adición de agentes de salado como la sal común o el sulfato de sodio. Cuando se desea separar las sales inorgánicas el producto puede ser extraído con alcohol como se describe en los ejemplos anteriores aún cuando pueden utilizarse otros medios ya perfectamente conocidos.

230 Estos nuevos productos no son por regla general afectados por las soluciones alcalinas medianamente concentradas, a la temperatura ordinaria, aún cuando en ciertos casos puede producirse hidrolisis o descomposición si los compuestos son sometidos durante largo tiempo a alta temperatura a la acción de soluciones alcalinas fuertemente concentradas. De una manera análoga estos productos se hidrolizan muy lentamente y nunca  
235 totalmente por las soluciones diluidas de ácidos débiles a la temperatura ordinaria. Sin embargo si se tratan con ácidos débiles a temperaturas elevadas se hidrolizan facilmente lo que constituye una gran ventaja para su aplicación en los procedimientos de tintura y estampación.

240 Los productos obtenidos por el procedimiento objeto de esta patente dan resultados excepcionalmente satisfactorios si se mezclan con cualquiera de los componentes ya conocidos usados para la copulación de colores al hielo y se someten al tratamiento que se describe en otra demanda de patente de la misma  
245 Solicitante.

Los colores producidos por una mezcla comprendiendo uno de los productos citados en esta patente y un componente de copulación de colores al hielo presentan una excepcional solidez al lavado, a la luz y al cloro y la facilidad



250 con que pueden ser aplicados al material les hace muy convenientes para sus aplicaciones industriales.

Como que esta invención puede llevarse a la práctica en diversas formas de ejecución aparentemente muy distintas se comprenderá que esta patente no se limita a los ejemplos  
255 citados mas que según se reivindica en la nota adjunta.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la obtención de compuestos diazo iminos solubles en agua, en alcalis o en ambos a la vez que  
260 consiste en copular una amina aromática diazotada no conteniendo ningún grupo solubilizador con un derivado de la piperidina conteniendo por lo menos un grupo solubilizador.

2) Procedimiento para la obtención de compuestos diazo iminos solubles en agua, en alcalis o en ambos a la vez que  
265 consiste en copular una amina aromática diazotada de uno de los grupos del benceno, azobenceno, difenilo, difenil-amina, naftaleno, antraquinona y carbazol que no contengan ningún grupo solubilizador pero que puede contener algun grupo alkilo, alkoxi, halogeno, nitro y benzoilamina con un compuesto de la  
270 piperidina conteniendo por lo menos un grupo solubilizador.

3) Procedimiento para la obtención de compuestos diazo iminos solubles en agua, en alcalis o en ambos a la vez que consiste en copular una amina aromática diazotada de uno de los grupos del benceno, azobenceno, difenilo, difenil-amina,  
275 naftaleno, antraquinona y carbazol que no contenga ningún grupo solubilizador pero conteniendo algún grupo alkilo, alkoxi, halogeno, nitro o benzoilamina con un compuesto de la piperidina conteniendo un grupo carboxilico en posición alfa o beta.



- 11 -

4) Procedimiento para la obtención de compuestos diazo iminos solubles en agua, en alcalis o en ambos a la vez que consiste en copular 2-5-dicloro-anilina diazotada con acido piperidin-alfa-carboxilico.

5) Perfeccionamientos en la obtención de colores al hielo.

Barcelona 27 de julio de 1933.

P. A.