



20/11/47

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

. 76968

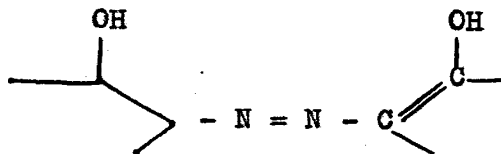
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOAZOCOLORANTES",
a favor de la razón social suiza CIBA Société Anonyme, domi-
ciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden obtener valiosos monoazocolorantes nuevos, si los colorantes o,o'-dioxi-monoazoicos que contienen un grupo sulfácido único, son tratados con medios de acilación orgánicos.

5. Por colorantes o,o'-dioxi-monoazoicos han de entenderse los monoazocolorantes que contienen la agrupación atómica



10.

Como sustancias de partida para el presente procedimiento, entran en consideración, especialmente, los colorantes o,o'-dioxi-monoazoicos conteniendo un grupo sulfácido único, que por lo menos contienen una vez el radical de un componente de la serie de los benzoles o naftalinas. Tales monoazocolorantes pueden prepararse del modo conocido, uniendo, vg. el

15.



176989

- diazocompuesto de un o-amino-oxibenzol, o respectivamente, o-amino-oxinaftalina, con un azocomponente que copula en posición-orto respecto a un grupo -OH-, determinando las materias de partida de modo que uno de ambos componentes contiene un grupo sulfácido. Los o-amino-oxibenzoles, u o-amino-oxinaftalinas, a transformar en el diazocompuesto, pueden contener al efecto otros substituyentes más, como vg. el grupo sulfácido antes mencionado, pero aparte del mismo, otros substituyentes más también; como tales han de mencionarse, a título de ejemplo: los átomos de halógeno, como bromo y, especialmente, cloro, grupos nitro, grupos alcoxi, grupos de alquilarilamida sulfácida, grupos alquilo. Como ejemplos para o-amino-oxicompuestos de esta índole, a transformar en el diazocompuesto, han de mencionarse entre otros, los siguientes: los que contienen grupos sulfácidos (a copular con azocompuestos libres de grupos sulfácidos-): ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 4-metil-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 2-amino-1-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico; los que están libres de grupos sulfácidos (a copular con azocomponentes que contienen grupos sulfácidos): 2-amino-1-oxibenzol, 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenzol, 3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenzol, 6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenzol, 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 6-nitro-2-amino-4-cloro-1-oxibenzol, 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 4,6-dinitro-



1347

110909

-2-amino-1-oxibenzol, dietilamida 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfácida.

- Como azocomponentes que pueden servir para la preparación de los colorantes o,o'-dioxi-monoazoicos conteniendo un grupo sulfácido único, los cuales entran en consideración como materias de partida en el presente procedimiento, resultan adecuados tanto los que deben su aptitud de copulación a un grupo hidroxilo fenólico, como asimismo los que la deben a un grupo metileno, apto de reaccionar. Se pueden mencionar como ejemplos de tales azocomponentes: los oxibenzoles que copulan en posición-o respecto al grupo hidroxilo, como 1-oxi-4-metilbenzol, 1-oxi-4-amilterciariobenzol, 1-oxi-4-isobutilbenzol, oxiquinolinas que copulan en posición-o respecto al grupo hidroxilo, como 5-cloro-8-oxiquinolina, arilidas acetoacéticas, como la anilida acetoacética, o la o-anisidida acetoacética, además, 2,4-dioxiquinolina, y otras más. Se pueden lograr resultados especialmente buenos, con oxinaftalinas que copulan en posición-o respecto a un grupo hidroxilo, o respectivamente, copulables en este lugar, o con pirazolonas, particularmente, 1-aril- (vg fenil) -3-metil-5-pirazolonas. Como ejemplos de tales azocomponentes se han de mencionar: 1-oxinaftalina (debiéndose en ello trabajar según un método, con arreglo al cual la copulación se efectúa en posición-2, vg. en medio intensamente alcalino cáustico), 5-cloro-1-oxinaftalina, 5,8-dicloro-1-oxinaftalina, 1-oxi-4-metoxinaftalina, 2-oxinaftalina, 2-oxi-6-metoxinaftalina, 2-oxi-7-metoxinaftalina, dietilamida 2-oxinaftalina-6-sulfácida, ácido 1-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-5-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-6-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-3-sulfónico-N-metilanili-



170909

da-ácido-8-sulfónico, 3-metil-5-pirazolona, 1,3-difenil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-nitro)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-cloro-5'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-metil-5'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona.

- Como medios de acilación, con los cuales han de ser tratados, según el presente procedimiento, los colorantes o,o'-dioximonoazoicos que contienen grupos sulfácidos, se pueden indicar, entre otros: cloruro de ácido benzol-, o respectivamente, -toluol-sulfónico, anhídrido maléico, cloruro de ácido tereftálico. Pero ante todo, resultan adecuados tales medios de acilación que contienen un solo grupo que produce la acilación, y como tal un grupo carboxilo funcionalmente modificado, o sea, por consiguiente, vg. halogenuros, como bromuros y cloruros de ácido carboxílico, o anhídridos carboxílicos. De entre estos compuestos pueden conducir a buenos resultados, especialmente aquellos que, por lo demás, estén libres de disolventes y grupos que se puedan transformar en tales, como vg. cloruro de ácido cinámico, halogenuros de ácido ariloxiacético, anhídrido acético, cloruro de ácido butírico, y otros más, así como, ante todo, derivados del ácido benzoico, como cloruros de m-, o respectivamente, p-nitrobenzoilo, y en primera línea halogenuros de ácido benzoico, como bromuro de benzoilo, y especialmente cloruro de benzoilo.

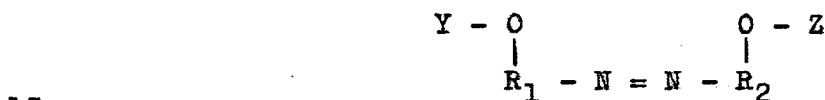
El tratamiento con medios de acilación puede efectuarse, con ventaja, en presencia de bases orgánicas, terciarias, particularmente piridina. De ordinario, es recomendable además trabajar en medio libre de agua, y bajo ausencia de álcalis libres. Según la finalidad deseada, vg. con miras a la solubili-

170969



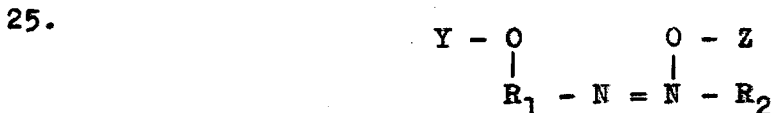
- dad de los nuevos monoazocolorantes, puede efectuarse la acilación, vg., por conveniente determinación de cantidad e índole del medio de acilación, así como de las condiciones de trabajo, de modo que se produce una esterificación de solamente uno, o de ambos grupos -OH, que están en posición-o respecto al grupo azo. En los colorantes que son preparados a base de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonas como componentes de copulación, de ordinario, no es esterificado, en el presente procedimiento, vg. el grupo cetónico, enolizado, que se encuentra en posición-5 del radical de pirazolona.

Los monoazocolorantes obtenibles según el presente procedimiento, son nuevos y corresponden a la fórmula general



- en la cual se encuentran los grupos -O-Y y -O-Z en una posición vecina al grupo -N=N-, significando R₁ y R₂ respectivamente, un radical orgánico, Y un radical acilo, engarzado por el grupo acilo a -O-, y Z un átomo de hidrógeno, o igualmente, un radical acilo engarzado a -O- por el grupo acilo, existiendo en el radical R₁-N=N-R₂, por lo menos, un grupo sulfácido.

Entre estos productos son particularmente valiosos aquellos que corresponde a la fórmula general



- en la cual los grupos -O-Y y -O-Z se encuentran en una posición vecina al grupo -N=N-, significando R₁ un radical de benczol o naftalina, R₂ el radical de un componente de copulación,



176909

Y el radical de un ácido carboxílico, libre de grupos disolventes, engarzado a -O- mediante el grupo -CO-, y Z un átomo de hidrógeno, o un radical igual de un ácido carboxílico como Y, engarzado a -O- por medio del grupo -CO-, estando presente en el radical $R_1-N=N-R_2$ un grupo sulfácido único.

5.

Los monoazocolorantes, obtenibles según el presente procedimiento, resultan adecuados por ejemplo, para el tinte de fibras animales, como cuero, seda y particularmente lana. Las coloraciones, así obtenibles, pueden distinguirse en comparación con coloraciones que son producidas con colorantes de composición semejante, vg., con los que en el presente procedimiento se emplean como materias de partida, por una mejorada resistencia a los álcalis, y/o una mejorada solidez a la acción de la luz.

10.

15.

Los monoazocolorantes, obtenibles según el presente procedimiento, se prestan además para teñir con arreglo a los procedimientos de cromado, en los cuales se tiñe por procedimiento de baño único con soluciones que contienen simultáneamente el colorante y un medio que cede cromo. Un procedimiento de esta índole es, vg., aquel en el cual se tiñe con soluciones que contienen a la vez el colorante, un cromato alcalino, como vg. cromato sódico, o potásico, y una sal tampón que impide, a temperatura aumentada, vg. a 100°, que la solución se vuelva alcalina. Una sal de esta índole es, vg., el sulfato amónico.

20.

25.

Los Ejemplos siguientes sirven para la explicación del invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto, significan las partes, partes en peso; y los por-cientos, por cientos en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

30.



EJEMPLO 1.-

176309

- 12,6 partes de cloruro de benzoilo son introducidas, a gotas, bajo buena agitación, a temperatura ambiente, en 280 partes de piridina seca, siendo introducidas seguidamente
5. 40 partes de colorante pulverizado y bien secado, el cual ha sido preparado por copulación de ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado con 1-oxinaftalina, habiendo sido liberado después de terminada la copulación, por acidificación, de álcali libre, eventualmente presentes. La temperatura
10. de la mezcla de esterificación es mantenida durante 2 horas, a 40-45°, separando seguidamente la mayor parte de la piridina por destilación en el vacío. El residuo es amasado en, aproximadamente, 400 partes de agua, el éster de colorante eliminado por aspiración después de añadir 20-40 partes de cloruro sódico, y secado en el vacío. Se obtienen 45 partes de un polvo oscuro, hidrosoluble, que tiñe lana en baño ácido en matices de un pardo rojizo. Se llega a la obtención de un producto similar, después de haber unido en el colorante a esterificar, 2-oxinaftalina con el diazocompuesto del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico.
- 20.

EJEMPLO 2.-

- 11,2 partes de cloruro de benzoilo son adicionadas, a gotas, bajo buena agitación, en 280 partes de piridina seca e introducidas, seguidamente, en 44 partes del colorante finamente pulverizado y bien secado, que ha sido obtenido por
25. copulación de ácido 1-amino-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado con 2-oxinaftalina. Se mantiene la temperatura de la mezcla de esterificación durante 2 horas, a 40-45°, separando seguidamente la mayor parte de la piridina por destilación en el vacío. El residuo es amasado en aproximadamente 400 par-
- 30.



176969

tes de agua, el éster de colorante es separado por aspiración después de la adición de 20-40 partes de cloruro sódico, y secado en el vacío. Se obtienen 50 partes de un polvo hidrosoluble, de un rojo oscuro, que tiñe la lana en baño ácido en matices de un marrón oscuro.

5.

EJEMPLO 3.

44 partes del colorante seco que se ha preparado por copulación de 5-nitro-4-cloro-2-aminofenol diazotado con ácido 1-oxinaftalina-5-sulfónico, son esterificadas en 200 partes de piridina seca, con 11 partes de cloruro de benzoilo, a 60-70°. Después de una hora, se diluye con 300 partes de agua, neutralizando la piridina con 285 partes de ácido clorhídrico de un 30 %. El éster de colorante es seguidamente separado por aspiración, lavada y secado. Se obtienen 52 partes de un polvo oscuro, que se disuelve en agua caliente con un color rojo burdeos, y que tiñe la lana en baño ácido de un color burdeos parduzco.

10.

15.

Si se emplea, en vez del colorante anterior, el que ha sido obtenido por copulación de 4-nitro-2-aminofenol diazotado con ácido 1-oxinaftalina-5-sulfónico, resultando entonces igualmente un éster de colorante soluble en agua caliente que tiñe lana en baño ácido en matices de un marrón violáceo.

20.

EJEMPLO 4.

42,4 partes del colorante secado que ha sido preparado por copulación de ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y liberado, finalmente, por lavado y acidificado, de álcali libre, eventualmente presente, son introducidas en 280 partes de piridina seca, a 65-70°, y esterificadas por adición a gotas de 11,5 partes de cloruro de benzoilo. Bajo reducido aumento de temperatura

25.

30.

176969



se obtiene rápidamente una solución clara de un rojo oscuro. Se agita durante 1 hora, no dejando bajar la temperatura por debajo de 40-45°, separando seguidamente por destilación en el vacío, aproximadamente, 200 partes de piridina, acogiendo el residuo en 200 partes de agua. Por adición de 20 partes de cloruro sódico queda el colorante completamente separado, por precipitación, aspiración, secando en el vacío a 60°.

5.

Se obtiene 50 partes de un polvo color naranja, que se disuelve claramente en agua tibia. En baño ácido es teñida la lana en matices de un color naranja rojizo.

10.

EJEMPLO 5.

16,8 partes de cloruro de benzoilo son introducidas, a gotas, bajo buena agitación, a temperatura ambiente, en 280 partes de piridina seca, añadiendo seguidamente 45,6 partes del colorante secado y pulverizado que ha sido obtenido por copulación de 1-oxi-2-amino-4-nitro-6-clorobenzol diazotado con 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona. Se esterifica durante dos horas, a 40-45°, separando luego, por destilación en el vacío, la mayor parte de la piridina, amasando el residuo en 400 partes de agua, separando el éster de colorante, eventualmente después de la adición de 20-40 partes de cloruro sódico, por aspiración, secándolo en el vacío. Se obtienen aproximadamente, 55 partes de un polvo hidrosoluble, color marrón rojizo, que tiñe la lana en baño ácido en matices de un rojo parduzco.

15.

20.

25.

EJEMPLO 6.-

42 partes del colorante secado que se ha preparado por copulación de ácido 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, son disueltas en 280 partes de piridina seca, a 60-70°, y esterificadas por adición a gotas

30.

176969

26 FEB



- de 12,5 partes de cloruro de benzoilo. Después de una hora se amasa la suspensión en 300-400 partes de hielo poniendo débilmente ácido al congo por adición, a gotas, de aproximadamente 350 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Seguidamente se separa por aspiración el colorante, poniéndolo neutro por lavado con solución de cloruro sódico, al 10 %, y secándolo.
- 5.

El derivado de colorante representa un polvo de color naranja, que se disuelve claramente en agua tibia y que tiñe la lana en baño ácido en matices rojos.

10. EJEMPLO 7.

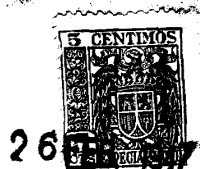
- 40 partes del colorante pulverizado, bien secado, que ha sido obtenido por copulación de ácido 1-oxi-2-amino-4-clorobenzol-6-sulfónico diazotado con 2,4-dioxiquinolina y liberado después de terminada la copulación, por lavado y acidificación, de álcali libre, son esterificadas en 200 partes de piridina seca bajo buena agitación paulatinamente, a 65-75°, con 14 partes de cloruro de benzoilo. Así se obtiene una solución, de la cual se precipita parcialmente el éster de colorante coloreado de color naranja. Después de 1 hora, se añaden 300 partes de agua fría, neutralizando la piridina mediante paulatina adición a chorro de 280 partes de ácido clorhídrico de un 30 %. En ello se va precipitando el colorante que es separado por aspiración, lavado con agua fría y secado en el vacío, a 90°.
- 15.
- 20.

25. Se obtiene aproximadamente 40 partes de un polvo color naranja, amarillento, que se disuelve claramente en agua caliente. En baño ácido se tiñe la lana en matices de un marrón amarillento.

EJEMPLO 8.

30. 46 partes del colorante pulverizado, bien secado, que

176969



26

5. ha sido obtenido por copulación de ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado con 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, habiendo sido liberado de álcali libre, una vez terminada la copulación, mediante lavado y acidificación, son disueltas claramente, en 280 partes de piridina seca y esterificadas paulatinamente, bajo agitación, a 40-50° con 11,2 partes de cloruro de benzoilo. La solución, al principio clara, se va poniendo turbia al cabo de algún tiempo, precipitándose parcialmente el éster de colorante. Después de una agitación de 1 hora, a 40-45°, se separan por destilación en el vacío, aproximadamente, 220 partes de piridina; el residuo es amasado durante algún tiempo, con 400 partes de agua, añadiendo aún 20 partes de cloruro sódico, separando por aspiración y secando el colorante.

10. Se obtiene 55 partes de un polvo hidrosoluble, de un rojo anaranjado, que tinte la lana en baño ácido en matices de un anaranjado parduzco.

EJEMPLO 9.-

15. 41 partes del colorante bien secado que se ha obtenido por copulación de ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico diazotado, con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y liberado después de terminada la copulación, por acidificación, de álcali libre, son esterificadas en 280 partes de piridina seca, a 60-70°, por adición a gotas de 11,2 partes de cloruro de benzoilo. La solución en la cual está parcialmente suspendido el éster de colorante, es amasada, después de una hora, en 300 partes de agua de hielo, poniéndose débilmente ácida al congo, por adición a gotas de 350 partes de ácido clorhídrico al 30 %.
20. Luego se separa, por aspiración, el éster de colorante, poniéndolo neutro por lavado mediante agua fría, y secándolo.

25. El éster de colorante se disuelve claramente en agua

30.



1760000
2
hirviendo, y tiñe la lana en baño ácido en matices de un color naranja amarillento.

EJEMPLO 10.-

5. 42,4 partes del colorante seco que se ha preparado por copulación de ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y liberado, finalmente, de álcali libre por lavado y acidificación, son introducidas a 65-75° en 280 partes de piridina seca, y esterificadas por adición a gotas de 12 partes de cloruro de butirilo. Se obtiene una solución clara de un rojo oscuro, separándose, después de una hora aproximadamente, 200 partes de piridina por destilación en el vacío. Se acoge el residuo en 300 partes de agua, se precipita completamente el éster de colorante con 30 partes de cloruro sódico, separándolo por aspiración y secándolo.
10. Se obtienen 50 partes de un polvo de color naranja, que se disuelve claramente en agua caliente. En baño ácido se tiñe la lana en matices de un color naranja rojizo.
- 15.

EJEMPLO 11.-

20. 47 partes del colorante seco que ha sido preparado por copulación de ácido 1-amino-2-oxi-6-nitronaftalina-4-sulfónico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, habiendo sido finalmente liberado de exceso de álcali mediante lavado y acidificación, son esterificadas en 280 partes de piridina seca, a 65-75°, con 12 partes de cloruro de benzoilo. Después de una hora se diluye con aproximadamente 300 partes de agua fría, neutralizando la piridina con ácido clorhídrico, separando el éster de colorante que se ha venido precipitando, por aspiración, lavando y secando. Se obtienen 60 partes de un polvo color naranja, que se disuelve claramente en agua hirviendo.
- 25.
30. La lana se tiñe en baño ácido en matices de un marrón rojizo.

176969



EJEMPLO 12.

5. 44 partes de colorante seco que se ha preparado por copulación de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-ácido-sulfónico-6-carboxílico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, son esterificadas en 200 partes de piridina seca, con 11 partes de cloruro de benzoilo a 60-70°. Después de una hora, se diluye con 300 partes de agua, neutralizándose la piridina con 285 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Seguidamente se separa el éster de colorante por aspiración, se lava y se seca.
10. El éster de colorante es obtenido con un rendimiento de 53 partes; se disuelve en agua caliente y tinte la lana en baño ácido en matices amarillo rojizos.

EJEMPLO 13.

15. 42 partes del colorante seco que se ha preparado por copulación de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, son esterificadas en 200 partes de piridina seca con 9,5 partes de cloruro de p-nitro-benzoilo. Después de 1 hora se recoge la masa reaccional en 300 partes de agua, neutralizando con 285 partes de
20. ácido clorhídrico al 30 %, se separa el éster de colorante por aspiración, lavándolo con agua y secándolo. Se obtienen 50 partes de un polvo amarillo anaranjado que se disuelve en agua caliente con un color rojo anaranjado. El éster de colorante tinte de un color rojo anaranjado la lana. El éster de colorante
25. tinte la lana en baño ácido en matices rojos.

EJEMPLO 14.-

30. 40 partes del colorante seco que se ha preparado por copulación de 4-cloro-2-aminofenol con ácido 2-oxinaftalina-6-sulfónico, son esterificadas en 200 partes de piridina seca con 23 partes de cloruro de benzoilo, a 60-70°. Después de



1760000

1 hora, se diluye la solución de esterificación con 300 partes de agua, neutralizándose la piridina con aproximadamente 285 partes de ácido clorhídrico al 30 %; seguidamente se separa el éster de colorante por aspiración, lavando y secándolo. Se obtienen 52 partes de un polvo color naranja, que se disuelve en agua caliente con un color naranja rojizo. Según el procedimiento en baño único, se tiñe en presencia de medios que ceden cromo, se tiñe la lana en matices de un color violeta.

5.

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

10.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente Nº 9598, depositada en SUIZA en fecha 27 de Febrero de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

15.

1ª.- Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes, caracterizado por el hecho de tratar un colorante o,o'-dioxi-monoazoico que contiene un grupo sulfácido único, con un medio de acilación orgánico.

20.

2ª.- Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes, caracterizado por el hecho de tratar un colorante o,o'-dioxi-monoazoico que contiene un grupo sulfácido único,

25.

176



y por lo menos una vez el radical de un componente de la serie de los benzoles o de las naftalinas, con un medio de acilación orgánico.

- 3^a.- Procedimiento para la preparación de monoazocolo-
5. rantes, caracterizado por el hecho de tratar un colorante o,o'-dioxi-monoazoico que contiene un grupo sulfácido único, y a lo menos una vez el radical de un componente de la serie de los benzoles o de las naftalinas, con uno de aquellos medios de acilación orgánico que contiene como grupo único
10. que produce la acilación, un grupo carboxilo funcionalmente modificado, y que, por lo demás, está libre de grupos disolventes y convertibles en tales grupos.

- 4^a.- Procedimiento para la preparación de monoazocolo-
15. rantes, caracterizado por el hecho de tratar un colorante o,o'-dioxi-monoazoico que contiene un grupo sulfácido único, y por lo menos una vez el radical de un componente de la serie de los benzoles o de las naftalinas, con un medio de acilación que corresponde a la fórmula general $X - R_3$, en la cual significan X un grupo carboxilo que produce la acilación,
20. funcionalmente modificado, y R_3 un radical de benzol, libre de grupos disolventes y transformables en tales grupos.

- 5^a.- Procedimiento para la preparación de monoazocolo-
25. rantes, caracterizado por el hecho de tratar un colorante o,o'-dioxi-monoazoico que contiene un grupo sulfácido único, y por lo menos una vez el radical de un componente de la serie de los benzoles o de las naftalinas, en presencia de piridina con cloruro de benzoilo.

- 6^a.- Procedimiento para la preparación de monoazocolo-
30. rantes, caracterizado por el hecho de tratar un monoazocoloran- te que contiene un grupo sulfácido único y que corresponde a



la fórmula general $R_1-N=R-R_2$, en la cual significa R_1 un radical de benzol o naftalina que lleva en una posición vecina al grupo $-N=N-$ un grupo $-OH-$, y R_2 un radical de naftalina que lleva en una posición vecina al grupo $-N=N-$ un grupo $-OH-$, con un medio de acilación, tal que contiene como grupo único que produce la acilación un grupo carboxilo funcionalmente modificado y que, por lo demás, está libre de grupos disolventes.

5.

7^a.- Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes, caracterizado por el hecho de tratar un monoazocolorante que contiene un grupo sulfácido único y que corresponde a la

10.

fórmula general $R_1-N=N-R_2$, en la cual significan R_1 un radical de benzol o naftalina, el cual lleva en una posición vecina al grupo $-N=N-$ un grupo $-OH-$, y R_2 el radical de una 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, engarzado en posición-4 al grupo $-N=N-$,

15.

con un medio de acilación orgánico tal, que contiene como grupo único que produce la acilación, un grupo carboxilo funcionalmente modificado, y que por lo demás está libre de grupos disolventes.

20.

8^a.- Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez y seis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Febrero de 1947.

25.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a. JAIME ISERN
D. P.