

180333



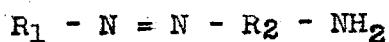
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

180333

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES",  
a favor de la razón social suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada  
en Basilea (Suiza).

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden preparar unos nuevos  
azocolorantes valiosos, si se tratan 2 moles de un colorante  
aminoazoico de la fórmula general



5.

en la cual significan

R<sub>1</sub> el radical de un ácido O-acil-1-amino-8-oxinaftalina-  
-3,6-, o respectivamente, -4,6-disulfónico, y

R<sub>2</sub> el radical de una amina primaria aromática que copula  
en posición-p respecto al grupo amino,

10.

con 1 mol de un compuesto aromático mono- ó polinuclear, el  
cual puede contener dos grupos amino primarios que no estén  
en posición-o y, eventualmente, otros grupos más, asimismo  
especialmente de efecto hidrosoluble, con fosgeno, tiofosgeno,  
o sulfuro de carbono, hasta la completa transformación de los

180333



grupos amino, disociando el radical acilo del grupo O-acilo.

Como diazocomponentes del grupo de los O-acilderivados del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-, o respectivamente, -4,6-disulfónico, son empleados los ácidos O-acetil, y particularmente los

5. ácidos O-p-toluol-sulfo-1-amino-8-oxinaftalina-3,6-, o respectivamente, -4,6-disulfónicos. Como componentes de copulación dan los resultados más buenos: 1-amino-3-metoxibenzol, 1-amino-3-metil-6-metoxi-, o respectivamente, -6-fenoxi- y -6-etoxi-benzol, ácido 2-amino-4-metilfenoxiacético. Del gran número
10. de las diaminas mono- ó polinucleares, ante todo son empleadas: p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, ácido p-fenilendiaminasulfónico, ácido p-fenilendiaminacarboxílico, ácido m-fenilendiaminasulfónico, bencidina, o-tolidina, o-dianisidina, ácido bencidina-2,2'-disulfónico, ácido bencidina-3,3'-disulfónico,
15. ácido bencidina-3-sulfónico, ácido 4,4'-diaminodifenilurea-3,3'-disulfónico, ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico, ácido 1-metil-2,6-diaminobenzol-4-sulfónico, ácido 4'-aminobenzoil-p-fenilendiaminasulfónico, ácido 3'-aminocinamoil-p-fenilendiamin-sulfónico, 4,4'-diaminoestilbeno, ácido 4,4'-
20. -diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, ácido 4-amino-4'-(p-aminobenzoilo)-aminoestilben-2,2'-disulfónico, ácido 4-amino-4'-(m-aminobenzoilo)-aminoestilben-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-di-(p-aminobenzoilo)-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 4,4'-diaminodifenilmetano, ácido 1,5-diaminonaftalina-3,7-disulfónico.
- 25.

Los nuevos colorantes constituyen unos polvos oscuros, los cuales se disuelven en el agua con un color rojo y tiñen las fibras celulósicas en matices claros de color rojo, de muy buena solidez a la luz y buenas solideces a la humedad.

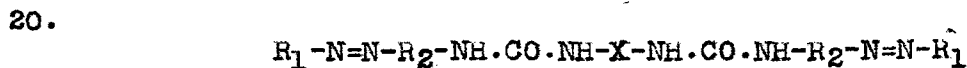
30. Han sido ya descritos colorantes preparados por condensa-

180333



- ción fraccionada de un colorante aminoazoico, obtenido por copulación de 2 moles de un éster O-p-toluolsulfónico diazotado del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico con 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, con 2 moles de cloruro de cianuro y
5. 1 mol de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, o respectivamente, 4,4'-diaminoestilbeno. Al efecto, el tercer átomo de halógeno, asimismo, puede estar aún reemplazado por el radical de una amina. Mientras que es conocida, desde hace mucho tiempo, la reacción que conduce a la preparación de los
10. colorantes antes mencionados, o sea la transformación escalonada de los tres átomos de halógeno del halogenuro de cianuro con aminas por adecuada determinación de la temperatura reaccional, resulta nuevo y muy sorprendente que se logre transformar 2 moles de uno de los azocolorantes, reivindicados
15. según el presente invento, con fosgeno, y un mol de una diamina primaria, cuyos grupos amino no están en posición-o, uno respecto al otro, en diureas simétricas.

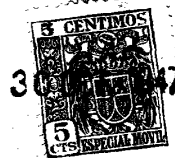
Corresponde evidentemente a estos nuevos colorantes, la constitución siguiente



en la cual X significa el radical de una diamina definida de acuerdo a la reivindicación.

- En comparación con los colorantes arriba mencionados, los
25. nuevos colorantes tiñen en matices de un rojo menos amarillento. Además, se distinguen por un poder de desarrollarse más bueno, y en general por mejores solideces al lavado y agua, así como también, en parte, por resistencias a los ácidos y álcalis más buenas. Los nuevos colorantes poseen, además, la
30. valiosa propiedad de que sus coloraciones sobre las fibras

180333



apenas cambian, o solamente muy poco, de matiz, cuando posteriormente son tratados con compuestos que se emplean para mejorar la solidez al agua.

5. Los siguientes Ejemplos se indican solamente para definir la invención más detenidamente, aunque sin que la limiten. Las partes en peso han de entenderse en Kgs., estando respecto a las partes en volumen en la proporción de kilogramos a litros; las temperaturas son grados Celsius.

EJEMPLO 1.

10. 62,1 partes del monoazocolorantes preparado del modo conocido por diazotación del éster p-toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico, y copulación del diazocompuesto con 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, son disueltas conjuntamente con 18,5 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, en aproximadamente 800 partes de agua, por adición de sosa.

15. Seguidamente es fosgenado, con reacción neutra hasta alcalina al bicarbonato, o bien débilmente ácida al tornasol -en este caso, ventajosamente en presencia de acetato sódico- hasta que en una prueba ya no se compruebe ninguna amina primaria. El producto de condensación es precipitado mediante sal común, y separado por filtración.

20. Para la disociación del grupo p-toluolsulfónico, se calienta el colorante en solución de potasa cáustica diluida, a 25. 80-90°, hasta la completa saponificación de éster p-toluolsulfónico. El colorante saponificado, que se va cristalizando parcialmente al enfriarse, es precipitado completamente por mezcla con sal común, separado por filtración y secado.

30. Las fibras celulósicas las tñe en matices claros de color rojo, que se distinguen por su buena solidez a la luz, así como



180333

por buenas solideces al lavado y agua.

5. Si en el Ejemplo anterior se substituye el 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol por el 1-amino-3-metoxibenzol, se obtiene un colorante que tiñe las fibras celulósicas en matices de un anaranjado-rojizo. También se obtiene un colorante similar si se substituye el 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol por la m-toluidina.

EJEMPLO 2.

10. 62,1 partes del monoazocolorante a base del éster p-toluol-sulfónico diazotado del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico y 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, son disueltas juntamente con 13,2 partes de ácido bencidina-3-sulfónico en aproximadamente 750 partes de agua, por adición de sosa.

15. Seguidamente es fosgenado del modo indicado en el Ejemplo anterior, hasta que en una prueba ya no se comprueba ninguna amina diazotable.

20. Después de la disociación del grupo de ácido p-toluolsulfónico por calentamiento del colorante, obtenido en la condensación con fosgeno, en solución diluida de potasa cáustica, a 80-90°, se obtiene un colorante que tiñe las fibras celulósicas en matices claros de color rojo, que se distinguen por buena solidez a la luz, agua y lavado. También se obtiene un colorante similar, si se substituye, en el Ejemplo mencionado, el 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol por el ácido 2-amino-4-metil-fenoxiacético.

25. EJEMPLO 3.

30. 62,1 partes del monoazocolorante a base de éster p-toluol-sulfónico diazotado del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico y 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, son disueltas juntamente con 7,6 partes de ácido p-fenilendiamina-carboxílico en

180333



aproximadamente 1600 partes de agua, condensadas/seguidamente del modo indicado en el Ejemplo 1 con fosgeno, y tratadas con álcalis cáusticos. Después de desdoblados los grupos de ácido p-toluol-sulfónicos se obtiene un colorante que tiñe las fibras celulósicas en matices claros de color rojo, distinguiéndose asimismo por buena solidez a la luz, al lavado y agua.

5.

EJEMPLO 4.

62,1 partes del monoazocolorante de éster p-toluolsulfónico diazotado del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico y 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, son disueltas con sosa en aproximadamente 1200 partes de agua y ligeramente acidificados al tornasol, mediante ácido acético. A esta solución son adicionadas 5,4 partes de m-fenilendiamina, disueltas en 108 partes de agua ácida al tornasol.

10.

15.

Seguidamente es fosgenado, con reacción ácida al tornasol, ventajosamente en presencia de acetato sódico, hasta que una prueba demuestre que haya desaparecido la diazotabilidad. Por adición paulatina de solución de sosa diluida durante el fosgenado, es mantenida la reacción ligeramente ácida al tornasol.

20.

El producto de condensación es separado por precipitación con sal común y filtrado.

Después de la saponificación, llevada a cabo del modo usual, del éster p-toluolsulfónico, se obtiene un colorante que tiñe las fibras celulósicas en matices claros de color rojo, que resultan algo más amarillentos que las coloraciones obtenibles con los colorantes según los Ejemplos 2 y 3.

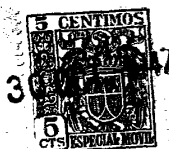
25.

EJEMPLO 5.

62,1 partes del monoazocolorante de éster p-toluolsulfónico diazotado del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico y 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, son disueltas juntamente con

30.

180333



30,4 partes de ácido 4,4'-di-(p-aminobenzilo)-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en aproximadamente 2800 partes de agua por adición de sosa. Ventajosamente con reacción ligeramente alcalina, se fosgena del modo usual y se desdobla, una vez separado el producto de condensación, los grupos de ácido p-toluolsulfónico. El colorante tiñe las fibras celulósicas en matices de un rojo sólido a la luz.

EJEMPLO 6.

62,1 partes del monoazocolorante preparado por diazotación del éster p-toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico, y copulación del diazocompuesto con 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol, son disueltas juntamente con 18,5 partes de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en aproximadamente 800 partes de agua, por adición de sosa. Esta solución es fosgenada, bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, hasta que <sup>en</sup> una prueba ya no se comprueba ninguna amina primaria. El producto de condensación formado es separado por mezcla con sal común y filtrado. Por calentamiento a 80-90° en solución alcalinocáustica diluida, es desdoblado el grupo p-toluolsulfónico. El colorante saponificado cristaliza en parte al enfriarse; es precipitado por completo mediante sal común y filtrado.

El nuevo colorante tiñe las fibras celulósicas en matices rojos más azulados que los colorantes descritos en los Ejemplos 1-5.

En el siguiente CUADRO se relacionan unos cuantos colorantes más, que pueden ser preparados con arreglo al invento, por condensación de un aminoazocolorante y una diamina con fosgeno y subsiguiente disociación del radical acilo, a cuyo efecto se realiza la preparación exactamente de un modo análogo a los Ejemplos anteriores.

180333



Aminoazocolorante	Diamina	Coloración sobre fibras celulósicas:
Ester p-toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico → 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol	Ácido 4-amino-4'-(p-aminobenzóilo)-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico	rojo
" "	ácido 4-amino-4'-(m-aminobenzóilo)-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico	"
" "	ácido p-fenilendiaminsulfónico	"
" "	ácido m-fenilendiaminsulfónico	"
" "	ácido bencidina-2,2'-disulfónico	"
" "	ácido bencidina-3,3'-disulfónico	"
" "	ácido 4,4'-diamino-difenilurea-3,3'-disulfónico	"
" "	ácido 4'-aminobenzóilo-p-fenileno-diaminosulfónico	"
" "	ácido 1-metil-2,6-diaminobenzol-4-sulfónico	"
" "	ácido 4,4'-diamino-difenilsulfuro-2,2'-disulfónico	"
" "	ácido 4,4'-diamino-difenilamina-2-sulfónico	"
" "	ácido bencidina-3,3'-dicarboxílico	"
" "	p-fenilendiamina	"
" "	4'-aminobenzóilo-p-fenilendiamina	"
" "	bencidina	"
" "	o-dianisidina	"
" "	o-tolidina	"
" "	4,4'-diamino-difenilmetano	"
" "	sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo	"

180333



Aminoazocolorante	Diamina	Coloración sobre fibras celulósicas:
5. Ester p-toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,6'-disulfónico → 1-amino-3-metil-6-metoxibenzol	Ácido 4,4'-di-(p-aminobenzoilo)-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico.	rojo azulado
" "	ácido 4-amino-4'-(p-aminobenzoilo)-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico	"
" "	ácido 4-amino-4'-(m-aminobenzoilo)-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico	"
10. " "	ácido p-fenilendiamino-sulfónico	"
" "	ácido 4'-aminobenzoilo-p-fenileno-diaminosulfónico	"
" "	m-fenilendiamina	"
" "	p-fenilendiamina	"
15. " "	bencidina	"
Ester p-toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico → m-toluidina	Ácido bencidina-3-sulfónico	anaranjado rojizo
" "	Ácido bencidina-3-sulfónico	"
20. Ester p-toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico → 1-amino-3-metoxibenzol	Ácido bencidina-3-sulfónico	"

25. 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.

180333

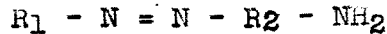


NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 16708, depositada en Suiza en 31 de Octubre de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes, caracterizado por el hecho de tratar 2 moles de un aminoazocolorante de la fórmula



10. en la cual significan

R<sub>1</sub> el radical de un ácido O-acilo-1-amino-8-oxinaftalina-3,6-, o respectivamente, -4,6-disulfónico, y

R<sub>2</sub> el radical de una amina primaria aromática que copula en posición-p respecto al grupo amino,

15. con un mol de un compuesto aromático mono- o polinuclear que puede contener dos grupos amino primarios que no estén en posición-o y, eventualmente, otros grupos más, especialmente aquellos de efecto hidrosoluble, con fosgeno, tiofosgeno, o sulfuro de carbono hasta la completa transformación del grupo amino, y que se disocia el radical acilo del grupo O-acilo.

20.

2ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes.

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

25.

Madrid, a 30 de Octubre de 1947.

J. R. GEIGY A.-G.  
P. a. JAIME CERN

D. D.