

186946

PATENTE  
DE  
INVENCION

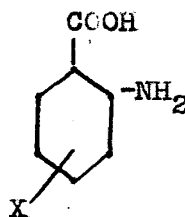


186946

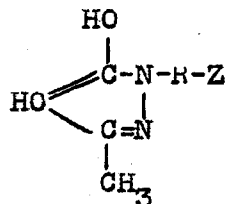
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS MONOAZOCOLORANTES DE LA SERIE DE LAS PIRAZOLONAS", a favor de la firma suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a la obtención de nuevos y valiosos monoazocolorantes de la serie de las pirazolonas, si se copula un diazocompuesto de una amina de la fórmula general



10. en la cual X significa un grupo de amida sulfácida que se encuentra en posición-p con respecto a uno de los grupos -COOH y -NH<sub>2</sub>, con una pirazolona de la fórmula general





186946

en la cual significan

R un radical aromático de la serie de los benzoles, y

Z un grupo de amida sulfácida,

5. determinando al efecto las materias de partida de modo que, por lo menos, uno de los <sup>dos</sup> grupos de amida sulfácida que se encuentran en la molécula del colorante, contenga un radical hidrocarburo engarzado con el átomo de nitrógeno, que los radicales hidrocarburo de ambos grupos de amida sulfácida contengan juntos a lo sumo 9 átomos de carbono, y que las materias de partida -prescindiendo del único grupo carboxilo del componente de diazotación- no contengan ni grupos carboxilo ni grupos sulfácidos.

15. Las amidas 2-aminobenzol-1-ácido-carboxílico-sulfácidas que en el presente procedimiento sirven de materias de partida, correspondientes a la fórmula antes citada, pueden contener el grupo de amida sulfácida en posición-4, ó de preferencia -5. Estas combinaciones pueden prepararse conforme a métodos en sí conocidos, transformando por ejemplo un cloruro 2-clorobenzol-1-ácido-carboxílico-4-, ó -5-sulfácido, con amoníaco, o con una amina primaria o secundaria correspondiente a las indicaciones que anteceden, substituyendo en el producto de transformación obtenido el átomo de cloro por el grupo  $-NH_2-$ . Las amidas 2-aminobenzol-1-ácido-carboxílico-4-sulfácidas pueden asimismo prepararse por calentamiento de amidas 1-nitro-2-metilbenzol-5-sulfácidas en medio que contenga hidróxido alcalino.

25. A título de ejemplo de las amidas 2-aminobenzol-1-ácido-carboxílico-sulfácidas que pueden emplearse en el presente procedimiento como substancia de partida, y obtenibles con arreglo a los datos del párrafo anterior, se citan las siguientes:

30. Acido 2-aminobenzol-5-amida sulfácida-1-carboxílico;  
ácido 2-aminobenzol-5-amida sulfácidometflica-1-carboxílico;

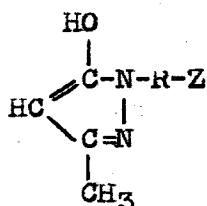


186946

- ácido 2-aminobenzol-5-iso-propilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-n-propilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-n-butilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-di-iso-propilamidasulfácida-1-carboxílico;
- 5. ácido 2-aminobenzol-5-di-n-butilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-n-hexilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-iso-amilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-ciclohexilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-bencilamidasulfácida-1-carboxílico;
- 10. ácido 2-aminobenzol-5-anilidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-5-N-metil-anilidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-4-n-butilamidasulfácida-1-carboxílico;
- ácido 2-aminobenzol-4-iso-propilamidasulfácida-1-carboxílico.

En las pirazolonas de la fórmula general

15.



20.

que igualmente sirven de materias de partida, puede llevar el radical R aún otros substituyentes más, como por ejemplo: grupos alquilo, particularmente grupos metilo, átomos de halógeno como cloro, grupos nitro, grupos alcoxi, etc. Tales pirazolonas son obtenidas del modo usual, vg. a base de éster acetoacético y aril-

25.

hidracinas que se deriven, por ejemplo, de las siguientes aminas:

Amida 3-aminobenzol-1-sulfácida, metilamida 3-aminobenzol-1-ácido-sulfónica, n-propilamida 3-aminobenzol-1-sulfácida, iso-propilamida 3-aminobenzol-1-sulfácida, n-butilamida 3-aminobenzol-1-sulfácida, dietilamida 3-aminobenzol-1-sulfácida, anilida 3-aminobenzol-1-sulfácida, N-etil-anilida-3-aminobenzol-1-sulfácida, amida

30.



# 186946

3-amino-4-metilbenzol-1-sulfácida, amida 3-amino-4-clorobenzol-1-sulfácida, amida 4-aminobenzol-1-sulfácida, iso-propilamida-4-aminobenzol-1-sulfácida, iso-propilamida-3-amino-4-metil-benzol-1-sulfácida, etilamida 3-amino-4-clorobenzol-1-sulfácida.

5. Según la invención, tanto el componente de diazotación como asimismo la pirazolona, contienen sendos grupos de amida sulfácida. Por lo menos uno de estos dos grupos de amida sulfácida contiene un radical hidrocarburo engarzado al átomo de nitrógeno. Pero también puede estar ocupado más de uno de los sitios sustituibles, de la totalidad de los cuatro que existen en ambos grupos de amida sulfácida, por radicales hidrocarburo.

10. Como radicales hidrocarburo entran en consideración -como resulta visible de la relación indicada anteriormente de posibles materias de partida- normales y ramificados radicales alquilo, radicales cicloalquilo, radicales aromáticos de la serie de los benzoles, y radicales aralquilo. Los radicales hidrocarburo existentes en los dos grupos de amida sulfácida de ambos componentes de partida, pueden contener una totalidad de 9 átomos de carbono. Dentro de estas limitaciones pueden elegirse ambos componentes potestativamente. Uno hasta cuatro de los sitios de sustitución que existen en ambos grupos de amida sulfácida, pueden estar ocupados en disposición potestativa por radicales hidrocarburos, y los demás sitios por átomos de hidrógeno.

15. Se demuestran como particularmente valiosos los monoazocolorantes que se obtienen partiendo de las pirazolonas de las fórmula general



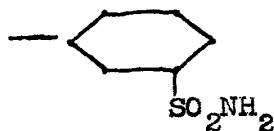
25. 30.



# 186946

en la cual R significa un radical aromático de la serie de los bencenos, libre de grupos carboxilo y grupos sulfácidos, especialmente el radical

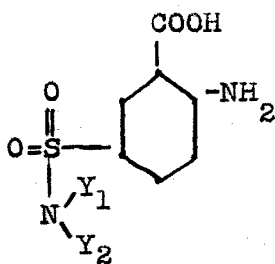
5.



10.

El empleo de este grupo de pirazolonas hace indispensable que el grupo de amida sulfácida del diazocomponente contenga en el átomo de nitrógeno, por lo menos, un radical hidrocarburo como sustituyente. Al efecto, entra en consideración como diazocomponente, vg., una amina de la fórmula general

15.



20.

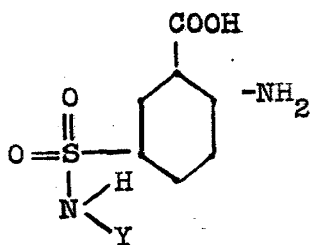
en la cual significan

Y<sub>1</sub> un radical alquilo, -cicloalquilo, -aralquilo, o -arilo, e

Y<sub>2</sub> hidrógeno, o un radical alquilo. Se emplean preferentemente

los diazocomponentes de la fórmula general

25.



30.

en la cual Y significa un resto hidrocarburo con 3 a 6 átomos



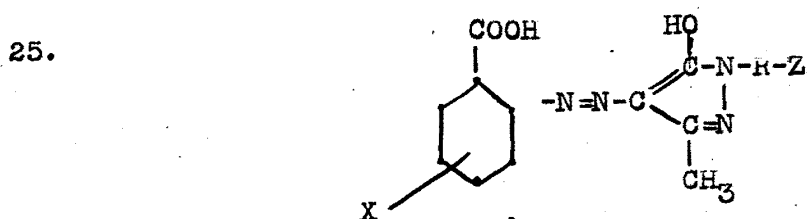
186946

de carbono, vg. un radical hexilo, -ciclohexilo, -amilo, -fenilo, o de preferencia, un radical butilo (vg. n-butilo-), o propilo- (vg. -isopropilo).

5. La diazotación de las aminas que en el presente procedimiento entran en consideración como materias de partida, puede tener lugar con arreglo a métodos en sí conocidos, ventajosamente según al llamado método indirecto, es decir, copulando una solución que contenga una sal alcalina del componente de diazotación respectivo, así como la necesaria cantidad de nitrito, con una disolución ácida diluida conteniendo un exceso de la cantidad de ácido teóricamente requerida, especialmente ácido clorhídrico.

10. La copulación se lleva a cabo en el presente procedimiento ventajosamente en medio alcalino. Al efecto, se puede proceder, por ejemplo, de modo que se disuelva la pirazolona que sirve de componente de copulación, con la necesaria cantidad de hidróxido alcalino, adicionando el exceso alcalino, necesario para la reacción de copulación, en forma de un carbonato alcalino. La copulación puede tener lugar, eventualmente, bajo adición de disolventes neutros o básicos, como vg. alcohol, piridina, etanolamina, etc.

15. Los monoazocolorantes de la serie de las pirazolonas obtenibles con arreglo al presente procedimiento, son nuevos. Son libres de grupos sulfácidos, contienen un sólo grupo carboxilo, y corresponden a la fórmula general



30. en la cual X se encuentra en posición-p con respecto a uno de



186946

los grupos  $-COOH$  y  $-N=N-$ , significando

R un radical aromático de la serie de los benzoles, y X y Z grupos de amida sulfácida, a cuyo efecto, a lo menos uno de los grupos de amida sulfácida contiene un radical hidrocarburo engarzado al átomo de nitrógeno, conteniendo los radicales hidrocarburo de ambos grupos de amida sulfácida juntos a lo sumo 9 átomos de carbono.

5. Estos nuevos productos pueden emplearse para teñir y estampar materiales diversos, pero principalmente los de origen animal, como la lana, seda y cuero, y fibras artificiales a base de superpoliamidas, o superpoliuretanos. Se obtienen resultados particularmente valiosos, si se trata los colorantes obtenibles conforme al presente procedimiento, con medios que cedan metales. Este tratamiento puede efectuarse de modo en sí conocido, en substancia, en baño tintóreo, o sobre la fibra. Así es que la metalización en substancia, vg. con medios que desprendan cromo, puede tener lugar en medio ligeramente ácido, neutro o alcalino, eventualmente en presencia de adiciones apropiadas, por ejemplo ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, o bases, disolventes orgánicos como alcoholes, u otras adiciones que activen la formación de complejo, abierto o bajo presión. La metalización en baño tintóreo, o sobre la fibra, puede efectuarse igualmente de modo en sí conocido, vg. bajo adición de cromatos alcalinos así como sales de amonio.

10. Con arreglo al presente procedimiento, se obtiene por regla general, colorantes que resultan valiosos debido a que tiñen la lana, conforme a los procedimientos usuales de cromado, en matices amarillos, muy sólidos, especialmente sólidos a la luz. Ante todo se prestan los colorantes para teñir según los procedimientos en los cuales se tiñe en procedimiento de un solo baño, con soluciones que contienen simultáneamente el colorante, un cromato alcalino, y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

186946



5. sulfato amónico. Tales procedimientos se conocen, vg., bajo la denominación de "Procedimiento tintóreo metaacrómico, o al sincromato". Debido a éello, se distinguen frente a los productos conocidos, descritos en la patente alemana N<sup>o</sup> 476.079, los cuales están constituidos de modo similar, si bien contienen en el radical del componente de copulación un grupo sulfácido, no resultando adecuados para teñir conforme al procedimiento de cromado en baño único.

10. Los siguientes Ejemplos sirven para dilucidar el invento. Al efecto, las partes significan partes en peso, de no indicarse lo contrario; los porcentos son por cientos en peso; y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

15. 30,6 partes de ácido 2-aminobenzol-5-N-metilanilidasulfácida-1-carboxílico, son disueltas en 300 partes de agua, bajo adición de 8 partes de carbonato sódico anhidro. Después de haberse añadido 7 partes de nitrito sódico, se hace afluir esta solución en una mezcla que consiste de 40 partes de ácido clorhídrico al 30 % y el suficiente hielo para que durante la diazotación la temperatura reaccional importe aproximadamente 10-15<sup>o</sup>, agitando hasta la terminación de la diazotación. La suspensión del diazocompuesto es copulada con una disolución de 25,3 partes de 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de agua, 6 partes de hidróxido sódico, y 25 partes de carbonato sódico anhidro a 5-10<sup>o</sup>. Se agita hasta la terminación de la copulación, separando el colorante por filtración. En estado seco constituye una substancia amarillo-anaranjada, que se disuelve en agua caliente y en solución caliente de carbonato sódico con un color amarillo y que tiñe la lana procedente de baño ácido en matices amarillos que, en el cromado posterior, se tornan en amarillos-parduscos; muy sólidos al lavado, abatanado, y a la luz. El colorante asimismo se presta, de un modo eminente, para teñir según el procedimiento de cromado en baño único.

20.

25.

30.

186946



EJEMPLO 2.-

- 27,2 partes de ácido 2-aminobenzol-5-n-butilamidasulfácida-  
-1-carboxílico son disueltas en 300 partes de agua, con adición  
de 8 partes de carbonato sódico anhidro. Después de haberse adi-  
5. cionado 7 partes de nitrito sódico, se hace afluir a esta solución  
en una mezcla que consiste de 40 partes de ácido clorhídrico al  
30 % y el suficiente hielo para que la temperatura reaccional  
importe durante la diazotación aproximadamente 10-15°, agitando  
hasta la terminación de la diazotación. La suspensión del diazo-  
10. compuesto es copulada con una disolución de 25,3 partes de  
1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de  
agua, 6 partes de hidróxido sódico, y 25 partes de carbonato  
sódico anhidro a 5-10°. Se agita hasta la terminación de la  
copulación, separando el colorante por filtración. En estado seco  
15. constituye una substancia amarilla-anaranjada, que se disuelve  
en agua caliente y solución caliente de carbonato sódico con  
color amarillo, y que tiñe la lana procedente de baño ácido en  
matices amarillos, que se tornan en el cromado posterior en  
amarillo-parduscos; muy sólidos al lavado, abatanado y a la luz.  
20. El colorante sirve igualmente, de una manera eminente, para teñir  
con arreglo al procedimiento de cromado en baño único.

EJEMPLO 3.

- 29,2 partes de ácido 2-aminobenzol-5-anilida sulfácida-1-  
-carboxílico, son disueltas en 300 partes de agua, bajo adición  
25. de 8 partes de carbonato sódico anhidro. Después de añadirse  
7 partes de nitrito sódico, se incorpora a chorro esta solución  
en una mezcla que consiste de 40 partes de ácido clorhídrico al  
30 %, y el suficiente hielo para que la temperatura reaccional  
importe durante la diazotación más o menos 10-15°, agitando hasta  
30. la terminación de la diazotación. La suspensión del diazocompues-



186946

- to es copulada con una disolución de 25,3 partes de 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de agua, 6 partes de hidróxido sódico, y 25 partes de carbonato sódico anhidro a 5-10°. Se agita hasta la terminación de la copulación, separando
5. el colorante por filtración. Seguidamente se amasa el colorante en 300 partes de agua, adicionando tanta solución de hidróxido sódico al 30 % que pasa a entrar por completo en solución. Esta solución es concentrada por evaporación en el vacío a sequedad. Se obtiene una substancia de un amarillo-anaranjado, que resulta
10. bien soluble en agua fría y que tiñe la lana procedente de baño ácido en matices amarillos que, en el cromado posterior, se tornan en amarillo-parduscos; muy sólidos al lavado, abatanado y a la luz. Resulta también este colorante eminentemente adecuado para teñir de acuerdo con el procedimiento de cromado en baño único.
15. Si se copula el diazocomponente indicado en la columna 1 de la siguiente relación, con el componente de copulación indicado cada vez en la columna 2, de la manera descrita en los Ejemplos anteriores, se obtienen igualmente colorantes que proporcionan sobre la lana, con arreglo al procedimiento de cromado posterior
20. o según el procedimiento de cromado en baño único, unos matices amarillos. Entre estos colorantes proporcionan, aquellos en los que está contenido en el radical fenilo de la pirazolona además del grupo sulfamido aún otro sustituyente (Cl, CH<sub>3</sub>) que se encuentra en posición-o con respecto al engarce al anillo pirazolónico,
25. unos matices algo menos rojizos.

186946



1949

1. Componente de diazotación:

2.- Componente de copulación:  
3-metil-5-pirazolona de

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| 5.  | Acido 2 aminobenzol-4-n-butilamida de ácido sulfónico-1-carboxílico     | Amida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico          |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-iso-propil-amida de ácido sulfónico-1-carboxílico | Amida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico          |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-dietilamida de ácido sulfónico-1-carboxílico      | Amida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico          |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-dietilamida de ácido sulfónico-1-carboxílico      | Metilamida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico     |
| 10. | Acido 2-aminobenzol-5-amida de ácido sulfónico-1-carboxílico            | N-etil-anilida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-amida de ácido sulfónico-1-carboxílico            | Dietilamida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico    |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-anilida de ácido sulfónico-1-carboxílico          | Amida de ácido 4-cloro-3-aminobenzol-1-sulfónico  |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-anilida de ácido sulfónico-1-carboxílico          | Amida de ácido 4-metil-3-aminobenzol-1-sulfónico  |
| 15. | Acido 2-aminobenzol-5-ciclohexil-amida de ácido sulfónico-1-carboxílico | Amida de ácido 3-aminobenzol-1-sulfónico          |
|     | Acido 2-aminobenzol-5-N-metil-anilida de ácido sulfónico-1-carboxílico  | Amida de ácido 4-aminobenzol-1-sulfónico          |

20. EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo que contiene sobre 4000 partes de agua 2 partes del colorante obtenible por copulación de ácido 2-aminobenzol-1-isopropilamida de ácido sulfónico-1-carboxílico diazotado con 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 4 partes de ácido acético al 40 %, así como 10 partes de sulfato sódico crist., se introducen a 60° 100 partes de lana bien humectada, haciendo subir la temperatura dentro de 30 minutos a ebullición, y se tñe aún durante 45 minutos hirviendo. Seguidamente se adicionan 5 partes de ácido sulfúrico al 10 %, y se tñe aún durante 15 minutos hirviendo. Entonces se enfría el baño a alrededor de 70°; se adi-

25.

30.

186946



ciona 1 parte de bicromato potásico, impulsando otra vez a ebullición, y cromando durante 40 minutos hirviendo. La lana queda teñida de un amarillo sólido.

EJEMPLO 5.

5. Se monta un baño tintóreo a base de 1,5 partes de cromato potásico, 1,5 partes de sulfato de amonio, 10 partes de sulfato sódico crist., y 2 partes del colorante obtenido con arreglo al Ejemplo 2. Se introducen en este baño tintóreo a 60°, 100 partes de lana bien humectada, haciendo subir dentro de 30 minutos la temperatura a ebullición, dejando hervir durante 45 minutos. Entonces se adicionan 0,5 partes de ácido acético al 40 %, dejando hervir durante 45 minutos más. La lana queda teñida de un amarillo sólido.
- 10.

15. 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.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 31940, depositada en SUIZA en fecha 12 de Febrero de 1948, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

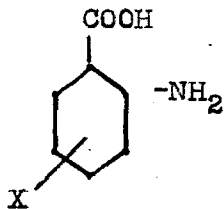
25. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos monoazocolorantes de la serie de las pirazolonas, caracterizado esencialmente



186946

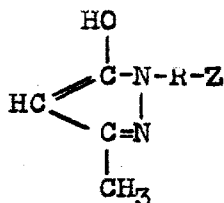
por el hecho de copular un diazocompuesto de una amina de la fórmula

5.



en la cual X significa un grupo amida sulfácida que se encuentra en posición-p con respecto a uno de los grupos -COOH y -NH<sub>2</sub>, con una pirazolona de la fórmula general

10.



15.

en la cual significan

R un radical aromático de la serie de los bencoles, y

Z un grupo amida sulfácida,

20.

eligiendo al efecto las materias de partida de modo que, a lo menos uno de ambos grupos de amida sulfácida que se encuentran en la molécula de colorante, contenga un radical hidrocarburo engarzado al átomo de nitrógeno, que los radicales hidrocarburo de ambos grupos de amida sulfácida juntos contengan, a lo sumo, 9 átomos de carbono, y que las materias de partida, prescindiendo del único grupo carboxilo del componente de diazotación, no contengan ni grupos carboxilo, ni grupos sulfácidos.

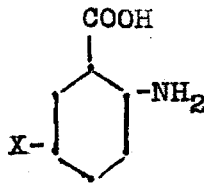
25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de elegir como materia de partida un diazocompuesto de una amina de la fórmula general

1 86 946



5

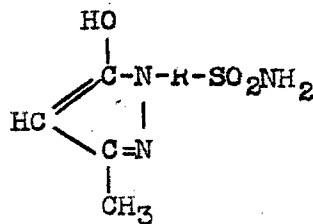


en la cual X significa un grupo de amida sulfácida.

5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de determinar como materia de partida una pirazolona de la fórmula general

10.

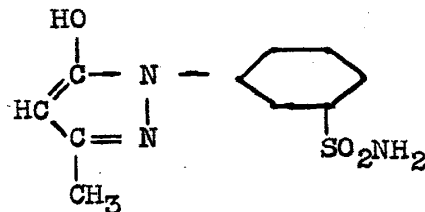


en la cual R significa un radical aromático de la serie de los benzoles.

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por el hecho de elegir como materia de partida la pirazolona de la fórmula

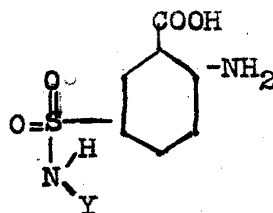
20.



25.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado por el hecho de elegir como materia de partida un diazocompuesto de una amina de la fórmula general

30.



186946



en la cual Y significa un radical hidrocarburo con 3 a 6 átomos de carbono, pero de preferencia un radical propilo o -butilo rectilíneo, o ramificado.

5. 6.- Procedimiento para la preparación de nuevos monoazocolorantes de la serie de las pirazolonas.

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

Madrid, a 8 de Febrero de 1949.

10.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a.

*Murray*