



1 93 953

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

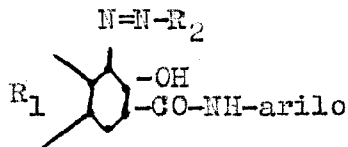
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE AZO  
COLORANTES", a favor de la firma suiza, CIBA, Société An-  
onyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a nuevos valiosos deri-  
vados de azocolorantes, si se hace reaccionar con un mol de  
un azocolorante que est  libre de grupos de acción disolven-  
te, conteniendo la agrupación atómica

5.



en la cual significan

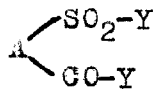
R<sub>1</sub> un radical anular condensado en los sitios señalados  
con comillas indicadoras de valencias con el senillo  
bencénico, y

10.

R<sub>2</sub> un radical libre de grupos acilamino de un diazocom-  
ponente,

dos moles de un monohalogenuro de ácido de la fórmula general

15.





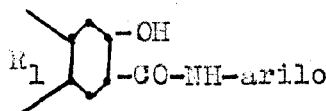
1 93 953

en la cual significan

- A un anillo de cinco eslabones, heterocíclico, conteniedo como eslabones anulares cuatro átomos de carbono, unidos entre sí por enlaces dobles conjugados, y un
- 5. átomo de azufre o, de preferencia, de oxígeno, una
- Y un grupo hidroxilo, y la otra
- Y un átomo de halógeno.

Tales colorantes de la fórmula antes indicada, son conocidos en gran número, particularmente como pigmentos producidos sobre la fibra. Es sabido que pueden prepararse, asimismo, en substancia, de un modo sencillo, por copulación de diazocompuestos que están libres de grupos acilamino y de acción disolvente, con componentes de copulación que contienen la agrupación atómica

15.



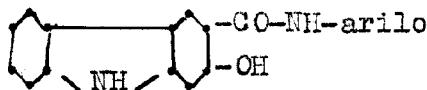
Como diazocompuestos pueden utilizarse al efecto, las bases diazotadas de la índole indicada, que usualmente entran en consideración para la preparación de colorantes hielo, por ejemplo, los diazocompuestos de 3-cloro-1-aminobenzol, 2,5-dicloro-1-aminobenzol, 2-trifluometil-4-cloro-1-aminobenzol, 2-cloro-5-trifluometil-1-aminobenzol, 2-etilsulfón-5-trifluometil-1-aminobenzol, 3,5-di-(trifluometil)-1-aminobenzol, 2-nitro-1-aminobenzol, 2-nitro-4-cloro-1-aminobenzol, 2-nitro-4-metil-1-aminobenzol, 2-nitro-4-metoxi-1-aminobenzol, 2-metoxi-5-nitro-1-aminobenzol, 2-metil-4-cloro-1-aminobenzol, 2-metoxi-5-cloro-1-aminobenzol, 3,2'-dimetil-4-amino-1,1'-azobenzol, 1-aminonaftalina.

Como componentes de copulación pueden emplearse, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas generales

30.

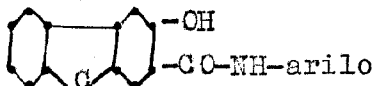


1 93 953

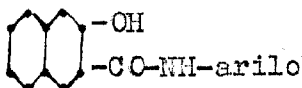


pero, especialmente, los de la fórmula general

5.



y, ante todo, los de la fórmula general

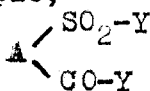


10.

El radical arilo puede ser, al efecto, por ejemplo, un radical naftalina, o un radical de la serie bencénica, como por ejemplo, fenilo, 2-metileno, 2-metoxifenilo, 4-cloro-2-metilfenilo, 2,5-dimetoxi-4-clorofenilo, 2,4-dimetoxi-5-clorofenilo, 2-metil-4-metoxifenilo, etc.

15.

Como monohalogenuros de ácidos de la fórmula general, mencionada al principio,



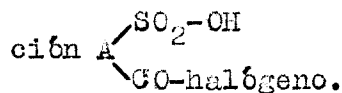
20.

entran en consideración con el presente procedimiento los monohalogenuros, por ejemplo, los monobromuros y, ante todo, los monocloruros de furano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico, del 3,4-diclorofurano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, del 5-clorofurano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico, del 5-bromofurano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico, pero particularmente del tiofenol-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico o, de preferencia, del furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico.

25.

Como halogenuros de ácido pueden emplearse, conforme al invento, o los halogenuros de ácido sulfónico -ácidos carboxílicos de la composición  $\text{A} \begin{cases} \text{SO}_2\text{-halógeno} \\ \text{CO-OH} \end{cases}$  o los halogenuros de ácido carboxílico - ácidos sulfónicos de la composición

30.





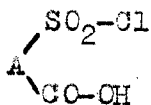
1 93 953

Para el presente procedimiento resultan apropiados, en primer lugar, aquellos halogenuros de ácidos de la índole indicada, que contienen el grupo -SO-halógeno, particularmente el grupo -SOCl, a cuyo efecto el grupo -SO<sub>3</sub>H, de suyo igualmente apto para la formación de un halogenuro de ácido, no está convertido en el grupo -SO<sub>2</sub>-halógeno.

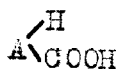
5.

Los halogenuros de ácido, también utilizables en el presente procedimiento, de la fórmula general

10.



pueden obtenerse, por ejemplo, transponiendo los ácidos carboxílicos de la fórmula



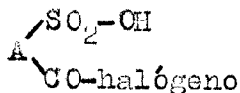
15.

con ácido clorosulfónico. Conviene efectuar la preparación de modo que el ácido correspondiente es introducido a temperatura ambiente en un exceso de ácido clorosulfónico, haciendo reaccionar, seguidamente, la mezcla durante algún tiempo a temperatura más alta, por ejemplo, a 100°, enfriando y vertiendo sobre hielo, recogiendo el cloruro de ácido que se ha originado en un disolvente orgánico, por ejemplo, en éter, deshidratando la solución obtenida y separando, finalmente, el disolvente por destilación.

20.

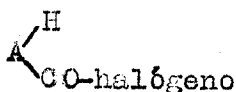
Halogenuros de ácidos que corresponden a la fórmula general

25.



pueden prepararse, por ejemplo, por sulfonación de un halogenuro de ácido de la composición

30.



La sulfonación puede llevarse a cabo, por ejemplo,

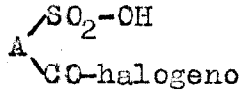


19

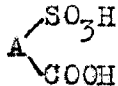
a baja temperatura, por medio de trióxido de azufre en dióxido de azufre líquido o, particularmente ventajosamente, en cloruro de metileno (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Un método en especial conveniente para la preparación

5. de halogenuros de ácidos de la fórmula



constituye la transformación de ácidos de la fórmula



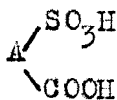
10. en particular de furano-, o tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico con ayuda de halogenuros de ácido sulfónico aromáticos como cloruro de ácido benzolsulfónico, bromuro de ácido p-toluolsulfónico, o cloruro de ácido p-toluolsulfónico o, lo que se muestra como particularmente ventajoso, con ayuda de fósgeno. Por regla general es recomendable, efectuar esta reacción en presencia de una base orgánica, terciaria, por ejemplo, de trimetilamina, trietilamina, N-metil-morfolina, o de preferencia, piridina. Si se trabaja en ausencia de piridina y en presencia de trimetilamina o trietilamina, resulta ventajoso para el decurso sin dificultad de la reacción, por regla general, una adición de un disolvente orgánico inerte, como benzol, clorobenzol, o-diclorobenzol, 1,2,4-triclorobenzol, nitrobenzol, dioxano, etc. Estos métodos ofrecen, además, la ventaja que las mezclas así obtenidas, que contienen los deseados halogenuros de ácido carboxílico-ácidos sulfónicos, pueden emplearse sin dificultad para la transposición con los colorantes, conforme al presente procedimiento.
- 15.
- 20.
- 25.

Tales mezclas se preparan convenientemente de modo que

30. se introducen, primero, los ácidos de la fórmula

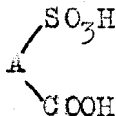


193953



5. en piridina, adicionando seguidamente, a temperatura algo aumentada, por ejemplo, a 30-40°, el halogenuro de ácido (por ejemplo, cloruro de ácido p-toluolsulfónico), o respectivamente, fósgeno gaseoso.

10. Un agente de acilación, particularmente valioso, es obtenido, si se adiciona a la mezcla, obtenida según el modo que acaba de describirse, aún una base terciaria, más intensa que la piridina, por ejemplo, trimetilamina o, de preferencia, trietilamina. Así se puede, por ejemplo, mezclar el ácido bibásico de la fórmula



15. con piridina, adicionando seguidamente el halogenuro de ácido, o introducir fósgeno y adicionar, finalmente, aún trietilamina. Pero se puede igualmente, además, mezclas tal ácido bibásico con un disolvente orgánico inerte, una conveniente base terciaria (de preferencia trietilamina) y el colorante, introduciendo seguidamente en esta mezcla el halogenuro de

20. ácido o, respectivamente, fósgeno. Finalmente se puede mezclar, asimismo, un halogenuro de ácido de la fórmula mencionada al principio, como por ejemplo, furano-, o tiorfeno-2-cloruro de ácido carboxílico-5-ácido sulfónico (por ejemplo, preparado según uno de los métodos citados más arriba); bajo

25. adición de un disolvente orgánico inerte con trietilamina y el colorante, llevando a cabo la acilación del colorante entonces a temperatura aumentada. A base de todas estas modalidades es facilísimamente introducido dos veces el radical

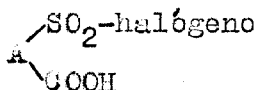




1 93 953

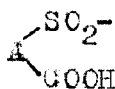
en la molécula de colorante, siendo por una parte esterifi-  
 cado el grupo hidróxilo del radical del componente de copu-  
 lación y, por la otra, va pasando un segundo radical acilo  
 en el grupo -NH-acilo. También en la acilación con los halo-  
 genuros de ácido de la fórmula

5.



son obtenidos derivados de acilo de esta composición y no  
 acaso tales con el radical acilo

10.



(compárese también Ruggli, Helv. Chim. Acta, Vol. XXIV, p.197  
 1941)).

Los derivados de colorante que se van originando en  
 esta operación, de ordinario, resultan fácilmente solubles  
 en agua. Puede verificarse fácilmente, si ya no existe mate-  
 rial de partida en la mezcla reaccional, comprobándose, si  
 una prueba diluida con agua acidulada ya no contiene coloran-  
 te insoluble en agua.

15.

La terminación de elaboración de la mezcla reaccional,  
 puede tener lugar, por ejemplo, de modo que se vierte el con-  
 junto, después de terminado el enfriamiento, en ácido mineral  
 diluido, por ejemplo, ácido sulfúrico, separando el colorante  
 de la solución ácida por adición de cloruro sódico, segregán-  
 dolo y purificándolo, eventualmente, por disolución en agua y  
 precipitación con cloruro sódico. Si la mezcla reaccional con-  
 tiene un disolvente orgánico, difícilmente soluble o insoluble  
 en agua, éste puede ser separado, por ejemplo, después de la  
 introducción en ácido mineral diluido y de la adición de clo-  
 ruro sódico, eventualmente, bajo presión disminuida, por des-  
 tilación.

20.

25.

30.

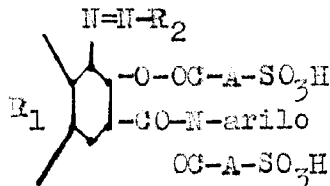


19 J

19353

Los derivados de colorantes obtenibles con arreglo al presente procedimiento son nuevos. Corresponden a base de los conocimientos actuales (véase también Helvética Química Acta, Tomo XXIV, fasc. extraord. pág<sup>a</sup>. 50-57) a la fórmula general

5.



10. en la cual significan

R<sub>1</sub> un radical anular, condensado del modo indicado con el radical benzol,

R<sub>2</sub> un radical libre de grupos acilamino de un diazocomponente, y

15. A un anillo de cinco eslabones, heterocíclico, que contiene como eslabones de anillo cuatro átomos de carbono copulados entre sí por enlaces dobles conjugados, y un átomo de azufre, o de oxígeno.

Además de los dos grupos -SO<sub>3</sub>H indicados, no contienen grupos de acción disolvente.

20.

Los nuevos derivados de colorantes, obtenibles según el presente procedimiento, presentan la propiedad de ser relativamente resistentes a los ácidos diluidos, ante todo a baja temperatura. En cambio, resultan con sorprendente facilidad disociables, ya con débiles álcalis, a cuyo efecto es restituida la formación del colorante de partida insoluble. Así es que basta con un brevísimo tratamiento con solución amoniacal acuosa diluida, fría, para convertir estos derivados de colorantes prácticamente por completo otra vez en los colorantes de partida.

25.

30.



193053

5. A consecuencia de estas propiedades, los nuevos derivados de colorantes, obtenibles según el presente procedimiento, constituyen productos muy valiosos, que resultan adecuados, particularmente, para la producción de coloraciones textiles, por ejemplo, coloraciones de fular, y para el empleo en la estampación textil.

10. Resultados muy valiosos son obtenidos, si se trata las estampaciones obtenibles, de modo de suyo conocido, con pastas de estampación ácidas hasta neutras, que contienen los derivados de colorantes producidos con arreglo al presente procedimiento, con álcalis, de preferencia con amoníaco. Este tratamiento alcalino puede llevarse a cabo con ventaja con álcalis débiles y diluídos, en caso deseado asimismo con amoníaco gaseoso. El procedimiento de estampación antes mencionado, forma también un objeto del presente invento.

15. Derivados de colorantes de composición similar a la de los obtenibles conforme al presente procedimiento, están descritos en la memoria de la patente francesa nº 815.575, No obstante, resultan de estos derivados conocidos de colorantes ciertas dificultades, ya que la saponificación de estos productos, de ordinario, requiere cierto tiempo. Ahora bien, si se intenta llevar a cabo la saponificación con las estampaciones producidas a base de los conocidos derivados de colorantes, por ejemplo, por tratamiento con álcalis, entonces transcurre esta saponificación, a veces de un modo tan paulatino, que el derivado de colorante soluble tiene tiempo suficiente para desprenderse de la fibra. De este modo, los sitios originariamente estampados, no solo son debilitados con respecto a su intensidad de coloración, sino que el derivado de colorante desprendido, a menudo, tiñe los sitios no estampados.

20.

25.

30.



19353

Se procuró impedir esta desventaja, según el procedimiento de la memoria de patente francesa nº 840.459, de modo que se efectúa la saponificación en soluciones salinas concentradas, a cuyo efecto el elevado contenido de sal debe impe-

5. dir que los derivados de colorante solubles sean disueltos, o que se dificulta el desprendimiento por disolución, mediante adición de cantidades reducidas de sales apropiadas que transforman rápidamente los derivados de colorante solubles en compuestos metálicos difícilmente solubles, como por ejemplo, sales alcalinotérreas.. Pero estos métodos resultan generalmente complicados y tan poco usuales para el tintorero, que no han podido imponerse en la práctica.
- 10.

En comparación con estos métodos conocidos, según el cual se emplean los nuevos productos del presente invento,

15. la ventaja de que es de manejo extraordinariamente sencillo. Tanto el proceso de estampación mismo, como igualmente la saponificación necesaria posteriormente, pueden llevarse a cabo con arreglo a los métodos operatorios usuales, no haciendo falta, además de los nuevos derivados de colorante, sustancias poco usuales de ninguna índole, ni cantidades desmesuradamente grandes en materias auxiliares, ni tampoco equipos de aparatos especiales, Además, hace posible la fácil posibilidad de saponificación de los nuevos derivados de colorantes, un trabajo rápido y continuo, y tratar con cuidado tanto
20. el material a estampar como proteger ampliamente los aparatos de influencias nocivas, puesto que no se necesitan altas temperaturas ni reactivos nocivos para la saponificación.
- 25.

Los derivados de colorantes, conocidos por la memoria de la patente francesa nº 815.575, además, no siempre podían dar resultados satisfactorios para la tintura de fibras de

30.



19353

- origen animal, en particular lana, debido a que, a consecuencia de sus resistencia contra los álcalis, solo pueden saponificarse por un tratamiento relativamente enérgico o más prolongado con álcalis, de preferencia por un tratamiento con soluciones de hidróxido alcalino. Los derivados de colorantes, obtenibles con arreglo al presente procedimiento, en cambio, se prestan muy bien para la tintura y estampación de la lana, puesto que, en virtud de su relativamente buena ácidosresistencia, pueden teñirse fácilmente del modo usual de baño ácido, pudiendo ser retransformados, seguidamente, sobre la fibra de lana, en los productos de partida insolubles, por un tratamiento muy suave que no perjudica la lana de modo alguno, por ejemplo, por breve tratamiento en solución amoniacal fría, diluída. En vez de un tratamiento alcalino en frío, pueden ser fácilmente saponificados sobre la fibra, los derivados de azocolorantes teñidos del modo usual, por ejemplo, de baño sulfáciso, asimismo, por un tratamiento prolongado en medio neutro, hasta ácido en el calor, por ejemplo, a 95-100°. De este modo se obtienen coloraciones valiosas, que pueden distinguirse, ante todo, por buenas solideces a humedad y buena solidez al frote.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los siguientes Ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto, las partes significan partes en peso, donde no se indica lo contrario, los porcentajes tantos por cientos en peso, estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

- 3,65 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico son disueltas bajo agitación con 40 partes en volumen de piridina seca, adicionándose 4 partes de sulfocloruro de p-toluol. Después de haber quedado disuelto el sulfocloru
- 25.
- 30.



50 193053

- ro de p-toluol, se adicionan luego 1,8 partes del azocoloran te, a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'oxi-3'-naftoil\_ amino)-benzol, calentándose seguidamente la mezcla reaccional a 80-90°. El colorante de pigmento va disolviéndose rápidamente, habiendo quedado virada después de una breve duración reaccional la coloración de la solución, al principio rojovio leta, a coloración parda. Una prueba de la mezcla reaccional ha quedado ahora claramente soluble en el agua. La mezcla reac cional, enfriada a temperatura ambiente es entonces amasada
- 5.
10. bajo agitación en una mezcla de 150 partes de agua y 21 par tes de ácido sulfúrico concentrado, adicionándose 10 partes de cloruro sódico y calentándose a 40-50°, después de lo cual el producto reaccional se va segregando bien en forma resino sa, sedimentándose. Una vez decantada, el agua de piridina
15. ácida, es disuelto el residuo en 100 partes de agua, bajo calentamiento a 40-50°, otra vez segregado en forma resinosa con 5-10 partes de cloruro sódico a 40-50°, separado de la solución salina y secado en el vacío a 40-50°. El producto reaccional constituye un polvo pardo que se disuelve fácil y
20. claramente con un color pardo en el agua y que es rápidamente convertido por saponificación con álcalis diluidos, particular mente amoníaco, en el pigmento de partida de color rojo bur deos, insoluble.

Como materia de partida se emplea, con ventaja, el

25. furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, seco y exento de agua de cristalización, obtenible del modo siguiente:

En un aparato amasador potente, que puede ser hermé ticamente cerrado, se introducen 1121 partes de furano-2- ácido-carboxílico seco, finamente pulverizado, y 1680 partes

30. de cloruro de metileno secado sobre sulfato sódico. Se agita



93953

- a fondo durante 1/2 hasta una hora, enfriando seguidamente la mezcla a 10-15°. Entonces se incorpora destilando bajo agitación continua, paulatinamente, dentro de 3 horas 840 partes de trióxido de azufre en la suspensión del furano-2-ácido carboxílico, a cuyo efecto la temperatura debe man tenerse siempre entre 10 y 15°. En esta operación se va haciendo perceptiblemente más líquida la masa reaccional, po niéndose pardo oscura. Cuando hayan quedado introducidas por destilación 600-620 partes de trióxido de azufre, se va se gregando el furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico como masa cada vez más tenaz de la suspensión fluida, poni dose cada vez más viscosa, hasta el final de la introducción del trióxido de azufre. Se sigue agitando a fondo la masa parecida a miel, aún durante 1 a 1 1/2 hora, manteniendo una temperatura de 10-15°. Seguidamente puede observarse una pau latina cristalización del furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, que entonces se va apelotonando formando grandes configuraciones a modo de escorias. Después de una agitación ulterior a 10-15° se desmenuzan estas escorias, obteniéndose al cabo de 1/2 a 1 hora de agitación el furano-2-ácido-carboxí- lico-5-ácido-sulfónico como suspensión finamente pulverulenta verde oscura. Se separa, filtrando por aspiración, bajo ex- clusión de humedad, del cloruro de metileno, secando el fura- no-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico por completo en el vacío, a temperatura ambiente. (El cloruro de metileno puede ser separado, asimismo, por destilación en el vacío a tempera- tura ambiente). Se obtienen rendimiento cuantitativo (refe- rido al furano-2-ácido-carboxílico gastado) el furano-2-áci- do-carboxílico-5-ácido-sulfónico libre de agua de cristaliza- ción, como polvo claro, verde aceituna, que bajo completa ex
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.



193953

clusión de humedad resulta estable, acusando un oscurecimien-  
to con el tiempo. Al aire se va licuando muy rápidamente el  
producto.

EJEMPLO 2

5. 6,8 partes de la sal sódica anhidra del furano-2-  
-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico son mezcladas bajo agi-  
tación con 30 partes en volumen de piridina seca, adicionan-  
do 6,3 partes de sulfocloruro de p-toluol y, seguidamente,  
aún 3,2 partes del azocolorante a base de 1-aminonaftalina  
10. diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. Esta mezcla reac-  
cional es calentada bajo agitación a 90-95°, después de lo  
cual una prueba al cabo de 1/2 hora de duración reaccional  
ha resultado claramente hidrosoluble. La obtención del pro-  
ducto de acilación tiene lugar del modo correspondiente al  
15. método operatorio descrito en el Ejemplo 1, siendo el produc-  
to pardo de reacción idéntico con el producto del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

- 18,6 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-sulfona-  
to ( $C_5H_3O_5SNa$ : preparado según Hill y Palmer, American Che-  
20. mical Journal, 10, 373 (1888//, exento de agua de cristali-  
zación, son mezcladas bajo agitación en 120 partes en volumen  
de piridina seca, a 70-75°. Se introducen 10 partes de azoco-  
lorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'oxi-  
-3'-naftoilamino)-2-metilbenzol, haciendo alfuir en forma ga-  
25. seosa 8,6 partes de fósforo dentro de hora y media, a cuyo  
efecto se mantiene la temperatura siempre a 70-75°. La papi-  
lla cristalina roja, consistente de la sal sódica ácida del  
ácido 5-sulfo-2-furanocarboxílico y el colorante de pigmento,  
se va tiñendo paulatinamente más oscuro, en cuya operación  
30. ambos componentes van disolviéndose poco a poco. Después de



193953

la adición de fósforo aún se mantiene 30-60 minutos a 70-75°, hasta que el colorante de pigmento queda completamente disuelto con coloración parda y que una prueba de la mezcla reaccional haya quedado claramente hidrosoluble. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se amasa en una mezcla fría de

- 5. 450 partes de agua y 63 partes de ácido sulfúrico concentrado. Después de la adición de 45 partes de cloruro sódico, queda precipitado el producto reaccional como masa untuosa que se va apelotonando por calentamiento a 40-45°, de manera que, después del enfriamiento, puede separarse bien el agua de piridina sulfúrica. El producto reaccional es disuelto en el calor, otra vez con 500 partes de agua y 7 partes en volumen de ácido acético al 10 por ciento, y precipitada otra vez mediante 70 partes de cloruro sódico. El producto reaccional constituye después de secado a 50-45° en el vacío un polvo pardo anaranjado, que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo anaranjado, saponificándose después de la adición de álcalis diluidos, transformándose inmediatamente en el pigmento de partida insoluble.

EJEMPLO 4.

- 20. 19,2 partes de furano-2-ácido carboxílico-5-ácido-sulfónico son disueltas bajo agitación en 90 partes en volumen de piridina seca, adicionando 18,6 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol. Seguidamente se introducen en esta mezcla 11,9 partes de fósforo a 30-40° dentro de, aproximadamente 2 horas y luego es calentado a 90-95°. Después de breve duración reaccional (alrededor de 1/4 de hora), queda disuelto el pigmento, habiendo quedado una prueba de la mezcla reaccional claramente soluble en agua. La mezcla reaccional e



19353

- friada a temperatura ambiente, es amasada en una mezcla de 350 partes de agua y 40 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 25 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual se va segregando bien el producto reaccional en forma resinosa, depositándose. Después de decantada el agua ácida de piridina, es disuelto el residuo en 400 partes de agua bajo calentamiento a 40-50°, otra vez se gregando en forma resinosa con 40 partes de cloruro sódico a 40-50°, y separada el agua salina. Después de la disolución repetida en agua y precipitación con cloruro sódico, es secado el producto reaccional a 40-50° en el vacío. Representa un polvo anaranjado hasta pardo rojizo, que se disuelve fácil y claramente en el agua, con un color pardo anaranjado y que segrega con álcalis diluidos el pigmento de partida insoluble otra vez rápidamente por saponificación.
- Se obtiene el mismo producto reaccional también, si se aplica en vez del fósgeno, 20,8 partes de sulfocloruro de p-toluol. La reacción puede llevarse a cabo, asimismo, con el propio resultado, de modo que no se adiciona el azocolorante insoluble, sino después de la adición del sulfocloruro de p-toluol, o del fósgeno, aumentando luego a la temperatura reaccional de 70-75° en la mezcla reaccional de la mezcla de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico y del pigmento, en piridina, en cuya operación, después de terminada la adición de fósgeno, asimismo, ha quedado efectuada la acilación.

EJEMPLO 5.

- 9,6 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, son disueltas bajo agitación, en 50 partes en volumen de piridina seca, adicionándose 8 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-etoxibenzol. A esta mezcla reaccional son adi



193853

- cionadas, seguidamente, 10,5 partes de sulfocloruro de p-toluol y luego aún 21,5 partes de trietilamina. La mezcla reaccional es calentada, seguidamente, bajo agitación a 85-95<sup>o</sup>, habiendo quedado después de aproximadamente 1/2
5. hora de duración reaccional, terminada la acilación, quedando claramente hidrosoluble una prueba de la mezcla reaccional. El producto reaccional, obtenido del modo antes descrito por introducción en ácido sulfúrico diluido y precipitación por medio de cloruro sódico, constituye un polvo pardo claro, que se disuelve en el agua con un color pardo anaranjado en frío, clara y fácilmente. El producto reaccional es convertido en solución acuosa rápidamente, por adición de álcalis diluidos, otra vez, por saponificación, en el pigmento de partida insoluble.
- 10.
15. EJEMPLO 6.  
10,4 partes de tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico son disueltas bajo agitación en 60 partes en volumen de piridina seca, adicionando 7,75 partes del azocolorente a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol. En esta mezcla reaccional son introducidas, seguidamente, 6 partes de fósgeno a 30-40<sup>o</sup> dentro de una a una hora y media, calentando, seguidamente a 90-95<sup>o</sup>. Después de una duración reaccional de más o menos 1/4 de hora, está disuelto el pigmento, habiéndose hecho claramente hidrosoluble una prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, luego es amasada en una mezcla de 250 partes de agua y 25 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionándose 15 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50<sup>o</sup>, después de lo cual se va segregando bien el producto reaccional en forma resinosa, depositándose.
- 20.
- 25.
- 30.



193853

Después de decantada el agua ácida de piridina, el residuo es disuelto en 200 partes de agua, bajo calentamiento a 50-50°, otra vez segregado con 15 partes de cloruro sódico a 40-50° en forma resinosa, separando la solución salina y secando, seguidamente, el producto reaccional en el vacío a 40-50°. Constituye un producto pardo anaranjado que se disuelve clara y fácilmente en el agua, volviendo a dar con álcalis diluidos, por saponificación, el pigmento de partida insoluble.

5.

EJEMPLO 7

6 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico son mezcladas con 40 partes en volumen de benzol seco, adicionando 16 partes de trietilamina. A esta mezcla reaccional, seguidamente, son adicionadas 6,5 partes de sulfocloruro de p-toluol, y luego aún, 1 parte del azocolorante a base de 1-aminonanftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. La mezcla reaccional es calentada, seguidamente, a ebullición, en cuya operación el pigmento de partida color burdeos, va disolviéndose paulatinamente, obteniéndose un producto reaccional untuoso, de color pardo, que se va depositando en la pared del recipiente. Una vez decantada la solución de benzol, es recogido el producto reaccional en agua y otra vez precipitado mediante cloruro sódico. El producto de reacción, después de secado en el vacío, representa un polvo pardo, que se disuelve fácil y claramente en agua con un color pardo y que es convertido con álcalis diluidos rápidamente en el pigmento de partida insoluble color burdeos.

10.

15.

20.

25.

EJEMPLO 8.

7,7 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico son disueltas bajo agitación en 50 partes en volumen

30.



193853

- de piridina seca, añadiéndose 5,1 partes del azocolorante a base de 4-cloro-2-metil-1-aminobenzol diazotado y ácido 3,2-óxido de oxidifenileno-carboxílico-2',5'-dimetoxianilida. A esta mezcla reaccional son agregadas seguidamente, aún 8,3
5. partes de sulfocloruro de p-tolúol, calentando luego la mezcla reaccional bajo agitación a 70-75°. Al cabo de pocos minutos de duración reaccional está disuelto el pigmento de partida pardo oscuro, habiendo quedado claramente soluble en agua una prueba de la mezcla reaccional. Entonces es amasada la mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente, en una mezcla de
10. 200 partes de agua y 25 partes de ácido sulfúrico concentrado, añadiendo 15 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual se va segregando bien el producto reaccional en forma resinosa, depositándose. Después de decantada el agua ácida de piridina, es disuelto el residuo en 150 partes
15. de agua, bajo calentamiento a 40-50° en el vacío. El producto reaccional constituye un polvo pardo anaranjado, el cual se disuelve fácil y claramente en agua con color anaranjado, volviendo a segregar con álcalis diluidos el insoluble pigmento
20. de partida pardo negruzco por saponificación.

EJEMPLO 9.

- 4,2 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-cloruro de ácido sulfónico, son disueltas en 30 partes en volumen de piridina seca por calentamiento débil, adicionando 2,1 partes
25. del azocolorante a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol, calentando seguidamente la mezcla reaccional bajo agitación a 90-95°. Después de aproximadamente 1/2 hora de duración reaccional, queda disuelto el pigmento de partida color burdeos, habiendo quedado una prueba
30. de la mezcla reaccional claramente soluble en agua con color



193953

- pardo. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente, es entonces introducida bajo agitación en una mezcla de 120 partes de agua y 15 partes de ácido sulfúrico concentrado, agregando 7 partes de cloruro sódico y calentando a 40-45°,
5. después de lo cual el producto reaccional se va segregando bien en forma resinosa, depositándose. Después de decantar el agua ácida de piridina, se disuelve el residuo en 100 partes de agua bajo calentamiento a 40-50°, se vuelve a precipitar con 10 partes de cloruro sódico, y se separa el producto reaccional segregado. El producto reaccional es un polvo rojo pardusco, que se disuelve en agua con color rojo pardusco fácil y claramente, siendo convertido rápidamente con álcalis diluidos por saponificación en el pigmento de partida insoluble color burdeos. El furano-2-ácido carboxílico-5-cloruro de ácido sulfónico puede prepararse del siguiente modo:
10. 20 partes de furano-2-ácido-carboxílico son introducidas a temperatura ambiente bajo agitación en 80 partes de ácido clorosulfónico. Seguidamente es calentado el conjunto dentro de 30 minutos a 100°, y mantenido durante 2 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento se vierte sobre 300 partes de hielo, se extrae con 100 partes de éter, deshidratando la solución etérea con sulfato sódico anhidro, separando el éter por destilación del furano-2-ácido carboxílico-5-cloruro de ácido sulfónico remanente.
15. EJEMPLO 10
20. 7,3 partes de furano-2-cloruro de ácido carboxílico-5-ácido sulfónico son disueltas en 30 partes en volumen de piridina seca, bajo agitación, adicionando 2,1 partes del azocolorante a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol, calentando seguidamente la mezcla
- 25.
- 30.

19 11



1 93 953

reaccional a 90-95°. Aproximadamente después de 1/2 hora de duración reaccional, ha quedado claramente soluble en agua una prueba de la mezcla reaccional. El producto de reacción, obtenido del modo usual, corresponde al producto del Ejemplo 9.

5.

El furano-2-cloruro de ácido carboxílico-5-ácido sulfónico, puede prepararse de la siguiente manera:

10.

En un matraz agitador son disueltas 26 partes de furano-2-cloruro de ácido carboxílico en 26 partes de cloruro de metileno bajo agitación, haciéndose enfriar, seguidamente, la solución a -10°. Se le añaden dentro de 20 minutos, a gotas, una solución de 16,5 partes de trióxido de azufre en 24 partes de cloruro de metileno, bajo agitación, manteniéndose la temperatura a -10°. Seguidamente se continúa agitando durante 30 minutos, haciendo subir la temperatura en el matraz agitador a 0°. El cloruro de metileno es separado por destilación a temperatura ambiente del producto reaccional pardo obtenido, secando seguidamente por la noche en el vacío a temperatura ambiente. Se obtiene el furano-2-cloruro de ácido carboxílico-5-ácido sulfónico como producto pardo, viscoso.

15.

20.

EJEMPLO 11.

25.

13 partes de la sal disódica anhidra del 5-clorofurano-2-ácido-carboxílico-3-ácido sulfónico (preparado según Hill y Hendrixson, An. Chem- J. 15,151,(1893)), son mezcladas bajo agitación con 60 partes en volumen de piridina seca, se añaden 9,2 partes de sulfocloruro de p-toluol, introduciendo, seguidamente, 5,0 partes del azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol y diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metilbenzol. Esta mezcla reaccional es calentada bajo agitación a 75-80°, después de lo cual una prueba ha resultado al

30.



1 93 953

- cabo de media hora claramente hidrosoluble. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es introducida luego, bajo agitación, en una mezcla de 250 partes de agua y 32 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 30
5. partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual es producto de reacción se va segregando bien en forma resinosa, depositándose. Después de decantada el agua ácida de piridina es disuelto el residuo en 250 partes de agua, bajo calentamiento a 40-50°, otra vez precipitado con 30
10. partes de cloruro sódico a 40-50°, separando la solución salina y secando, seguidamente, el producto reaccional en el vacío a 40-50°. El producto pardo anaranjado, claramente hidrosoluble, da por saponificación con álcalis diluidos, otra vez el insoluble pigmento de partida.
15. EJEMPLO 12.
- 15 partes de la sal disódica anhidra del 5-bromofurano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico (preparada según Hill y Palmer, Am. Chem. J., 10, 409 (1888), son mezcladas bajo agitación con 60 partes en volumen de piridina seca, adicionando 12 partes de sulfocloruro de p-toluol, e introducida, seguidamente, 5 partes del azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metil
20. benzol. Esta mezcla reaccional es calentada bajo agitación a 70-75°; al cabo de un cuarto de hora ha resultado una prueba claramente soluble en agua. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es terminada de elaborar exactamente al mismo modo como se indica en el Ejemplo 11. El producto pardo anaranjado, claramente hidrosoluble, da por saponificación con álcalis diluidos, otra vez el insoluble pigmento de parti
25. da.
- 30.



93953

EJEMPLO 13

- 22,6 partes de la sal disódica anhidra del furano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico (preparada según Hill y Palmer, Proc. Am. Acad. 23, 214 (1888)), son mezcladas bajo
5. agitación con 120 partes en volumen de piridina seca, adicionando 18,4 partes de sulfocloruro de p-toluol, e introduciendo, seguidamente, 10,0 partes del azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilanino)-2-metilbenzol. La mezcla reaccional es calentada bajo agitación
10. durante 40-80 minutos a 75-80° y mantenida seguidamente aún un breve rato con un baño de aceite a reflujo; entonces ha resultado soluble en agua una prueba. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura inferior, es introducida luego bajo agitación en una mezcla de 450 partes de agua y 63 partes
15. de ácido sulfúrico concentrado, añadiendo 60 partes de cloruro de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual se va segregando bien el producto reaccional en forma resinosa, depositándose. Después de decantada el agua que contiene ácido sulfúrico y sulfato de piridina, es disuelto el
20. residuo en 500 partes de agua bajo calentamiento a 40-50°, separándolo filtrando por aspiración, otra vez precipitada con 60 partes de cloruro sódico a 40-50°, separando la solución salina y secando, seguidamente, el producto reaccional en el vacío a 40-50°. El producto de reacción pardo anaranjado,
25. soluble en agua, da por saponificación con álcalis diluidos otra vez el pigmento de partida insoluble.

EJEMPLO 14.

- 29,3 partes de la sal disódica anhidra del 3,4-diclorofurano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico (preparada según Hill y Hendrixson, Am. Chem. J. 15, 149(1893)), son mez-
- 30.

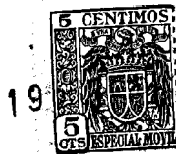


1 93 953

- cladas bajo agitación con 120 partes en volumen de piridina seca, agregando 22,6 partes de sulfocloruro de p-toluol, e introduciendo, seguidamente, 10,0 partes de azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metilbenzol. La mezcla reaccional es calentada bajo agitación durante 40-80 minutos a 75-80°, manteniéndola después aun breve tiempo con un baño de aceite a reflujo; en entonces ha resultado una prueba soluble en agua. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, seguidamente, es introducida amasando en una mezcla de 450 partes de agua y 63 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 60 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual se va segregando el producto reaccional en forma resinosa, depositándose. Después de decantada el agua conteniendo ácido sulfúrico y sulfato de piridina, es disuelto el residuo en 500 partes de agua, bajo calentamiento a 40-50°, separado filtrando por aspiración, otra vez precipitado con 60 partes de cloruro sódico a 40-50°, separando la solución salina y se cando, seguidamente, el producto reaccional en el vacío a 40-50°. El producto reaccional pardo anaranjado, hidrosoluble, da por saponificación con álcalis diluidos otra vez el pigmento de partida insoluble.

EJEMPLO 15.

- 4 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico son disueltas en 40 partes de piridina seca, añadiendo 5,7 partes de sulfobromuro de p-toluol. A esta mezcla reaccional, seguidamente, se agregan 2 partes del azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metilbenzol, calentando seguidamente la mezcla bajo agitación a 90-95°. Después de aproximadamente 1/4 de hora, queda



1 93 953

- disuelto el pigmento en la mezcla reaccional y una prueba de la solución pardo amarillenta oscura ha resultado claramente soluble en agua. La mezcla reaccional, derivada a temperatura ambiente, es introducida en ácido sulfúrico diluido, y aún
5. totalmente segregada por adición de cloruro sódico. Después de decantada el agua conteniendo sulfato de piridina y ácido sulfúrico y secado en el vacío a 40-50°, es obtenido el producto de reacción como polvo pardo anaranjado que se disuelve en el agua con un color pardo anaranjado claramente, y que
10. es convertido rápidamente por saponificación con álcalis diluidos en el pigmento de partida insoluble.

En el cuadro siguiente se relaciona un número de uteriores derivados de azocolorantes valiosos, que pueden ser preparados con arreglo al presente procedimiento por acilación del azocolorante indicado en la columna -I- con el agente de acilación, obtenible conforme a la columna II.

15.

Azocolorante	Agente de acilación	Colorante de la solución acuosa del acilcompuesto	Coloración del producto de saponificación
16) 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoila- <u>mino</u> )-benzol	Furano-2-ácido-carboxílico co-2-ácido sulfónico + sulfocloruro de p-toluol en piridina	pardo anaranjado	escarlata
17) 4,4'-dicloro-2-amino-éter-difenílico 1-(2'-oxi-3',-naftoila <u>mino</u> )-benzol	"	"	rojo
18) 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoila <u>mino</u> )-2-clorobenzol	"	pardo anaranjado	anaranjado
19) 3-cloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoila <u>mino</u> )-benzol	"	pardo amarillento	"
20) 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoila <u>mino</u> )-3-clorobenzol	"	pardo anaranjado	escarlata
21) 3-cloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2',oxi-3',-naftoila <u>mino</u> )-2-metoxi-5-clorobenzol	"	pardo amarillento	"
22) 4-cloro-2-amino-éter difenílico diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoila <u>mino</u> )-benzol	"	pardo anaranjado	rojo



193953

Azocolorante	Agente de acilación	Colorante de la solución acuosa del acilcompuesto	Coloración del producto de saponificación
9) 5-trifluometil-2-cloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoilamino)-2-metoxibenzol	Furano-2-ácido carboxílico + sulfocloruro de p-to	pardo amarillento	anaranjado
10) 5-trifluometil-2-cloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoilamino)-benzol	" "	"	"
11) 5-cloro-2-metil-1-aminobenzol diazotado 1-(2'-oxi-3',-naftoilamino)-2-etoxibenzol	" "	pardo anaranjado	escarlata
12) 2-nitro-1-aminobenzol diazotado 1-(2',-oxi-3',-naftoilamino)-naftalina	" "	pardo rojizo	rojo
13) 5-cloro-2-metil-1-aminobenzol diazotado 1-(2',-oxi-3',-naftoilamino)-2-metilbenzol	" "	"	"
14) 4-cloro-2-metil-1-aminobenzol diazotado 1-(2',-oxi-3',-naftoilamino)-2-metilbenzol	" "	"	"
15) 2-nitro-1-aminobenzol diazotado 1-(2',-oxi-3',-naftoilamino)-2-metilbenzol	" "	pardo	"

1 93 953



<u>Azocolorante</u>	<u>Agente de Acilación</u>	<u>Colorante de la solución acuosa del acilcompuesto</u>	<u>Coloración del producto de saponificación</u>
1) 4-cloro-2-metil-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naf-toilamino)-2-metil-4-clorobenzol	Furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico + fósforo en piridina	rojo pardusco	rojo
2) 3-cloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-2-metoxibenzol	"	pardo anaranjado	rojo anaranjado
3) 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-4-metilbenzol	Furano-2-ácido carboxílico-5-ácido sulfónico + sulfocloruro de p-toluol en piridina	pardo anaranjado	escarlata
4) 5-cloro-2-metoxi-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-2-metoxibenzol	"	pardo rojizo	rojo
5) 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-2-metoxibenzol	"	pardo amarillento	pardo
6) 4-metoxi-2-nitro-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-2-metoxibenzol	"	pardo	burdeos
7) 4-nitro-2-metil-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-2-metilbenzol	"	pardo anaranjado	rojo rubí
8) 4-nitro-2-metil-1-aminobenzol diazotado 1-(2,oxi-3,-naftoilamino)-2-metilbenzol	"	pardo rojizo	rojo rubí



193953

193953 19



EJEMPLO 16.

- Se prepara un baño tintóreo que consiste en 5 partes del producto de reacción de furano-2-ácido carboxílico-5-ácido-sulfónico y fósgeno con el azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol (conforme al Ejemplo 4), 3000 partes de agua y 50 partes de ácido sulfúrico al 10 por ciento. Aproximadamente a 40° se introducen 100 partes de un paño de lana, calentando el baño tintóreo paulatinamente durante una hora a ebullición, hirviendo finalmente todavía durante 1/2 hora. Durante este tiempo se desarrolla el colorante totalmente sobre la lana, obteniéndose una coloración roja anaranjada. La coloración, seguidamente, es desarrollada a temperatura ambiente durante alrededor de 5 minutos en una solución amoniacal al 1%, lavada, saponificada durante 10 minutos, otra vez lavada a 50° con una solución que por litro de agua contiene 2 g. de la sal sódica del ácido N-benzil-heptadecil-bencimidazol-disulfónico, y secada. De este modo se obtiene una coloración escarlata de brillo intenso con solidades buenas hasta excelentes.

20.

EJEMPLO 17.

- Se prepara una pasta de estampar, consistente en 70 partes del producto de reacción, obtenibles según el Ejemplo 4, a base de Furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, y fósgeno, con el azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol,
- 330 partes de agua,
- 100 partes de tioglicol
30. 500 partes de solución concentrada espesa neutra

1 93 953



de tragacanto-almidón,

1.000 partes

5. Esta pasta de estampación es estampada sobre un tejido de algodón, secada y vaporizada, durante 5 a 10 minutos, en el Mather Platt. La estampación es desarrollada entonces por breve pasada (de aproximadamente 1 - 2 minutos), por una solución amoniacal al 1-2 por ciento, seguidamente maltificada y saponificada hirviendo. De esta manera se obtiene una estampación escarlata sólida y brillante.
- 10.

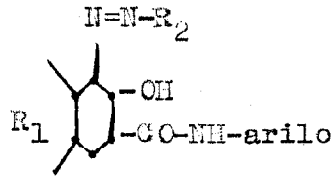
- La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variaciones, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, emplearse para su realización los medios y aparatos más adecuados, por quedar
15. todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

#### N O T A

- Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 47.104, depositado en Suiza el día
20. 22 de julio de 1949, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de azocolorantes, caracterizado porque se hace reaccionar con un mol. de un azocolorante que está libre de grupos de acción
25. disolvente y que contiene la agrupación atómica

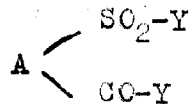
1 93 953



en la cual significan

- 5. R<sub>1</sub> un radical anular, condensado en los sitios señalados con comillas indicadoras de valencias, con el anillo bencénico, y
- R<sub>2</sub> un radical libre de grupos acilamino de un diazocomponente,

10. dos moles de un monohalogenuro ácido de la fórmula general



en la cual significan

- 15. A un anillo de cinco eslabones, heterocíclico, conteniendo como eslabones anulares cuatro átomos de carbono, engarzados entre sí por enlaces dobles conjugados y un átomo de azufre o, de preferencia, de oxígeno, una
- Y un grupo hidroxilo, y la otra
- 20. Y un átomo de halógeno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se emplean halogenuros ácidos de la fórmula general



- 25. en la cual significan X un átomo de oxígeno o de azufre, una Y un grupo hidróxilo, y la otra Y un átomo de halógeno.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea un cloruro ácido que es obtenido, si se trata fureno-, o tiorieno-2-ácido-carboxílico-5-

30.

1 93 953



ácido-sulfónico en presencia de una base terciaria con un cloro aromático de ácido sulfónico o, de preferencia, con fósforo.

5. 4ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de azocolorantes.

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

10. Madrid, a 19 de julio de 1950.

CIBA, Société Anonyme

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P. P.