

201802



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

201802

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDAS DE ACIDO NITROAMINOFENOLSULFONICO", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a nuevos valiosos productos intermedios, si se trata amidas de ácido 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónico con hidróxidos alcalinotérreos, transformando en las amidas de ácido 2,4-dinitro-1-oxibenzol-6-sulfónico obtenidas el grupo nitro que se encuentra en posición-2, por reducción en el grupo amino.

Las amidas de ácido 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónico que sirven en el presente procedimiento como materias de partida, constituyen, asimismo, compuestos nuevos, que pueden obtenerse por transposición de halogenuros de ácido 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónico, como bromuro de ácido 2,4-dinitro-1-bromobenzol-6-sulfónico, o cloruro de ácido 2,4-dinitro-1-bromobenzol-6-sulfónico y, ante todo, cloruro de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico, con amoniac, o con aminas orgánicas, por ejemplo, con alquil-, ci-

201802



- cloalquil-, aralquil-, arilaminas o aminas heterocíclicas, como metil-, etil-, o butilamina, ciclohexilamina, bencilamina, además, asimismo, aminobenzoles como anilina o metilnilitinas, aminonaftalinas, o morfolina. Los halogenuros de
5. ácido 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónico, a emplear al efecto, pueden ser preparados a base de los correspondientes ácidos 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónicos, por tratamiento con los medios usuales para la transformación de ácidos sulfónicos en los respectivos halogenuros de ácidos,
10. como por ejemplo,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ; resultados particularmente buenos son obtenidos en el presente caso con ácido clorosulfónico. La transposición de los halogenuros de ácido 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónico, así obtenibles, con las aminas arriba mencionadas, es llevada a cabo, ventajosamente, en medio acuoso, eventualmente, en presencia de un agente que fija el ácido de haluro de hidrógeno que se va originando. En lugar de las aminas se puede utilizar, asimismo, las sales de las mismas, particularmente sus halogenohidratos como el clorhidrato, poniendo de los mismos la amina necesaria para la reacción con el halogenuro de ácido 2,4-dinitro-1-halógenobenzol-6-sulfónico empleado, mediante álcalis, por ejemplo, mediante lejía de sosa, o carbonato sódico, en la mezcla reaccional, continuamente en libertad.
15. La substitución del átomo de halógeno que se encuentra en posición-1 de las amidas, así obtenibles, por un grupo oxilino, es llevada a cabo según el invento, mediante hidróxidos alcalinotérreos, como por ejemplo, hidróxido de bario y, de preferencia, hidróxido cálcico, en el calor, ventajosamente a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional.
20. En las amidas de ácido 2,4-dinitro-1-oxibenzol-6-sul
- 25.
- 30.

201802



5. fónico así obtenidas, es transformado el grupo nitro enlazado en posición-2, por reducción según métodos, de suyo conocidos, en el grupo amino. Esto tiene lugar sin que se reduzca el grupo nitro que se encuentra en posición-4, por ejemplo, con ayuda de sulfhidratos alcalinos como sulfhidrato sódico o sulfhidratos alcalino-térreos como sulfhidrato cálcico o de magnesio.

10. Las amidas de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico así obtenibles, son compuestos nuevos, valiosos, que resultan, por ejemplo, apropiados como productos intermedios en la preparación de colorantes.

15. Los siguientes ejemplos dilucidan el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto significan, donde no se menciona otra cosa, las partes, partes en peso, los porcentajes por cientos en peso, estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

20. 305 partes de 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfonato sódico son incorporadas en pequeñas porciones en 1200 partes de ácido clorsulfónico, bajo agitación, a temperatura interior, siendo el conjunto calentado durante 4 horas a 150-155°. Después de que la masa reaccional ha quedado enfriada, se vierte sobre 3.000 partes de hielo y se separa del cloruro de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico precipitado, por filtración. (punto de fusión del producto recristalizado de éter 104-106°).

25. La pasta húmeda, lavada neutral mediante agua glacial, es amasada con 200 partes de agua y 300 partes de hielo, adicionando por gotas dentro de una hora 225 partes de amoníaco al 25 por ciento. Seguidamente se continúa agitando

30. durante unas cuantas horas más, acidificando, finalmente, con

201802



- ácido clorhídrico y, filtrando. El tumbó de filtración obtenido de la amida de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico (punto de fusión del producto recristalizado de ácido acético 188-190°) es incorporado en una solución, o respectivamente, suspensión parcial de 185 partes de hidróxido de calcio en 800 partes de agua, calentando el conjunto durante cuatro horas en el reflujo. Después de haber acidificado con ácido clorhídrico, se separa por aspiración la amida de ácido 2,4-dinitro-1-oxibenzol-6-sulfónico precipitada (punto de fusión del producto recristalizado de ácido acético 231 a 232°). El producto es disuelto a 30° en 200 partes de agua y 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, y después de adición de una solución de 80 partes de sulfhidrato sódico en 100 partes de agua, agitando durante 1 hora, en cuya operación tiene lugar una subida de temperatura a 60°. Después de la acidificación con ácido clorhídrico, se separa por filtración la amida de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico obtenida. Representa secada un polvo amarillo pardusco que es obtenido en estado puro, después de la reducción de solución de carbonato sódico acuosa y acidificación, fundiendo a 201° bajo la descomposición. Se distingue del ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ante todo, porque forma un diazocompuesto difícilmente soluble en agua.
- Según el mismo procedimiento es obtenida, por condensación de cloruro de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico con metilamina, metilamida de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico, que da, saponificada y parcialmente reducida, un polvo amarillopardusco, la metilamida de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, del punto de fusión 159-161°.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

201802



EJEMPLO 2.

- 93 partes de aminobenzol son suspendidas en 300 partes de hielo y disueltas por adición de 117 partes de ácido clorhídrico al 30%. A la solución se adicionan 301 partes de cloruro de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico, añadiendo a gotas, aproximadamente, 260 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, de tal manera que continuamente existe un medio ligeramente brillante alcalino hasta neutro. En esta operación la temperatura es mantenida por adición de hielo entre 0 y 5°. La papilla amarilla que se ha formado de anilida de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico (punto de fusión del producto recristalizado de ácido acético glacial 238 a 240°) es separada por filtración e incorporada como turtó de filtración húmedo en una solución, o respectivamente, suspensión parcial de 185 partes de hidróxido cálcico en 800 partes de agua, calentando el conjunto durante cuatro horas en el reflujo. Después de haber acidificado con ácido clorhídrico, se separa por aspiración el producto precipitado, disolviéndolo en 200 partes de agua y 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento. Después de la adición de una solución de 80 partes de sulfhidrato sódico en 100 partes de agua, se agita el conjunto durante una hora a 50-70°. La elaboración ulterior tiene lugar como en el Ejemplo -1-. La anilida de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, así obtenida, es transpuesta por diazotación en un diazocompuesto eminentemente apto para la copulación, difícilmente soluble.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes que las indicadas a título de ejemplo, empleando los tiempos, temperaturas y proporciones más adecuados a cada caso: por quedar todo ello com-

201802



prendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de amidas de ácido nitroaminofenolsulfónico, caracterizado porque se trata amidas de ácido 2,4-dinitro-1-halogenobenzol-6-sulfónicos con hidróxidos alcalinotérreos, convirtiendo en las amidas de ácido 2,4-dinitro-1-oxibenzol-6-sulfónico obtenidas, en el grupo amino.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como materias de partida, amidas de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónicos.
15. 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplea amidas de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico que contienen, a lo menos, un átomo de hidrógeno, enlazado en el átomo de nitrógeno del grupo de amida de ácido sulfónico.
20. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1ª a 3ª, caracterizado porque se emplea, como materia de partida, la amida de ácido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfónico, la correspondiente N-metil- o N-fenilamida.
25. 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza como hidróxido alcalinotérreo, el hidróxido cálcico.

201802



6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1ª a 5ª, caracterizado porque se lleva a cabo la reducción del grupo nitro, mediante sulfhidratos alcalinos, o alcalinotérreos, en medio acuoso.

5. 7ª.- Procedimiento para la preparación de anidas de ácido nitroaminofenolsulfónico.

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

10.

Madrid, a 8 de febrero de 1952.

CIBA, Société Anonyme.

p.a.

JOSEPH MIRALLES

P. P.