



301437

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

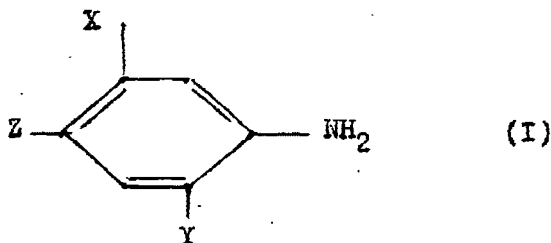
a favor de HALL HARDING LIMITED, entidad inglesa, domiciliada en Londres (Inglaterra), Dacre Street, Stourton House, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE NUEVAS AMINAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos compuestos, procesos para su producción y materiales diazotipo mejorados que contienen los nuevos compuestos.

5. De conformidad con la presente invención se proveen nuevos compuestos de diazonio derivados de nuevas aminas de fórmula general (1):



18

301437



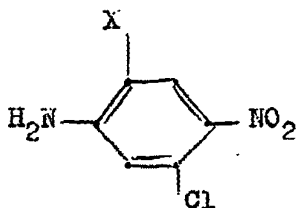
representando A un anillo heterocíclico substituído o no substituído o -S-R<sub>1</sub>, en que R<sub>1</sub> designa alquilo, hidroxialquilo, arilo, o aralquilo, substituídos o no substituídos;

5. y X e Y, que pueden ser semejantes o diferentes, han sido escogidos entre -O-R<sub>2</sub>, -S-R<sub>2</sub> y



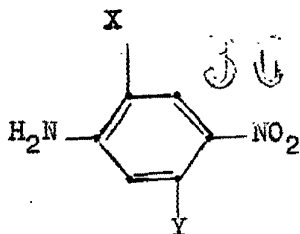
en la que A tiene el mismo significado antes detallado, y R<sub>2</sub> designa alquilo, hidroxialquilo, arilo o aralquilo, substituídos o no substituídos, con la condición de que cuando X e Y son ambos -O-R<sub>2</sub> no son iguales. Ejemplos de A son la morfolina, piperidina, piperazina y pirrolidina.

10. Un proceso para la producción de las nuevas aminas de fórmula general (I), como ha sido detallada anteriormente, comprende la reacción de una amina de fórmula general (X):
- 15.



en la que X tiene el significado arriba descrito, con un compuesto tiólico, un compuesto fenoxil, morfolina, piperidina, piperazina o pirrolidina en una reacción de reflujo a elevada temperatura para producir una amina de fórmula general (XI):

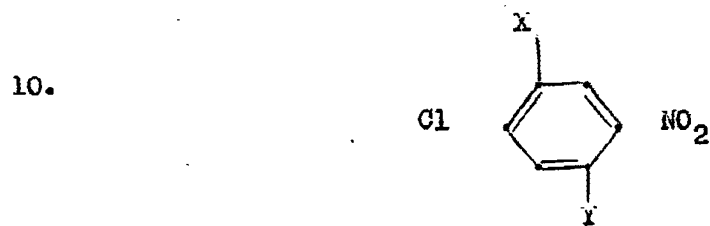
25.



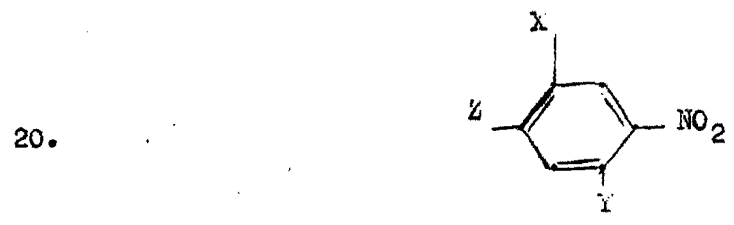
301437



5. en la que X e Y tienen los significados antes descritos, reemplazando el grupo amino del compuesto (XI) por un átomo de cloro, utilizando la reacción de Sandmeyer para dar un compuesto de fórmula general (XII):



15. haciendo reaccionar este compuesto con morfina, piperidina, piperazina, pirrolidina o un compuesto tiófico en una reacción de reflujo a elevada temperatura para producir un compuesto de fórmula general (XIII):



25. en la que X, Y y Z tienen los significados antes establecidos, y reduciendo el grupo nitro de este compuesto por un método en sí conocido para obtener la deseada amina de fórmula general (I).

La indicada reducción puede ser efectuada por hidrogenación catalítica o por la acción del ácido clorhídrico

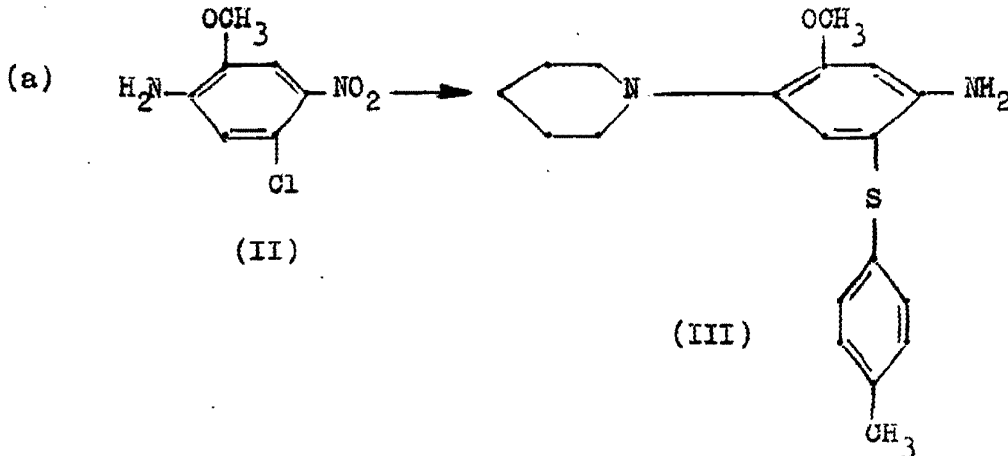


301406

co sobre zinc.

A título ilustrativo, se describe a continuación cuatro procesos con referencia a las ecuaciones (a), (b), (c) y (d).

5.



10.

15.

20.

25.

2-metoxi -4-nitro-5-cloroanilina (compuesto (II)) es hecho reaccionar con paratoluenotiol para formar 4-nitro-5-paratolueno tio-2-metoxianilina, cuya conversión puede ser llevada a cabo por reacción de reflujo a elevada temperatura, por ejemplo a unos 80°C, en medio alcohólico alcalino, por ejemplo hidróxido potásico alcohol etílico. El grupo amino es reemplazado, empleando por ejemplo la reacción de Sandmeyer, por un átomo de cloro para dar 4-nitro-2-metoxi -5-paratolueno tioclorobenceno. Este último compuesto es hecho reaccionar con piperidina para dar 4-nitro-2-metoxi -5-paratolueno tio-1-piperidinobenceno, cuya reacción puede efectuarse bajo reflujo, a elevada temperatura, por ejemplo unos 110°C. El compuesto 4-nitro es reducido, por ejemplo mediante zinc y ácido clorhídrico, para dar compuesto (III). Este compuesto (III) puede ser diazotizado empleando nitri-

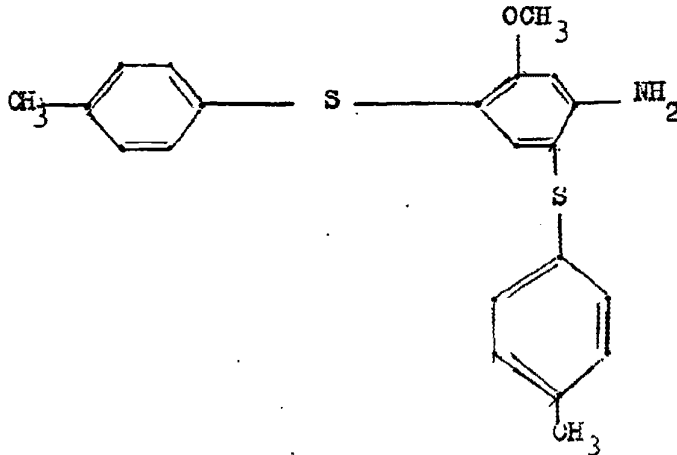
301437



to sódico para dar una sal diazónica del 4-N-piperidino-3-metoxi -6-paratoluenotiobenceno.

Similarmente, el compuesto (IV)

5.



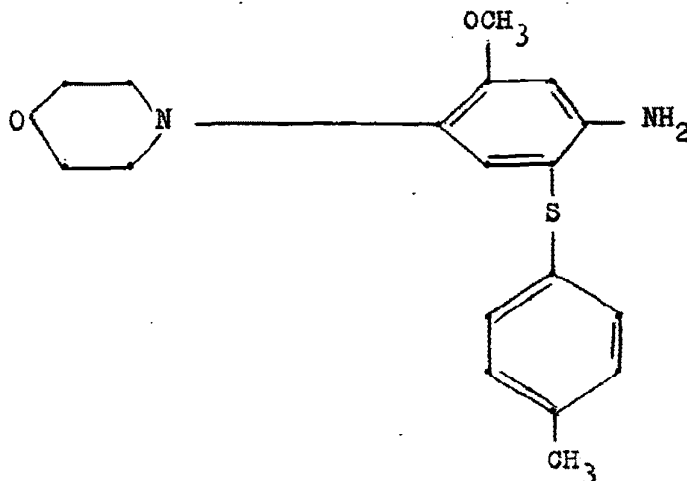
10.

15.

que puede ser diazotizado empleando nitrito sódico para dar sal diazónica del 4-paratoluenotio-3-metoxi-6-paratoluenotiobenceno, puede ser preparado como se ha indicado anteriormente, excepto en que en vez de reaccionar con piperidina, la correspondiente fase de reacción se efectúa con paratoluenotiol.

Asimismo, el compuesto (V)

20.



25.

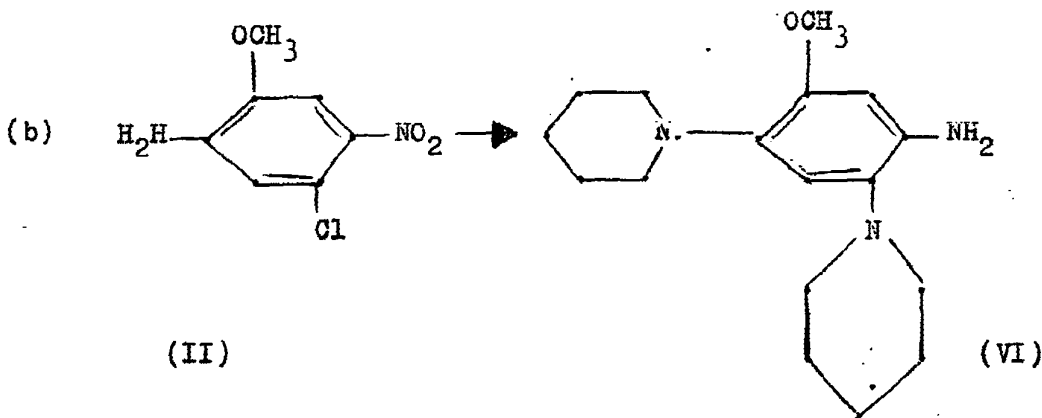


301437 18

que puede ser diazotizado empleando nitrito sódico para dar sal diazónica del 4-N-morfolino-3-metoxi-6-paratoluenotiobenceno, puede ser preparado como se ha detallado previamente, excepto en que en vez de reaccionar con piperidina, la fase correspondiente de reacción se efectúa con morfolina.

5.

10.



15.

2-metoxi-4-nitro-5-cloroanilina (Compuesto (II)) se hace reaccionar con piperidina, por ejemplo por reflujo a elevada temperatura, para formar 2-metoxi-4-nitro-5-piperidinoanilina. El grupo amino es reemplazado, empleando por ejemplo la reacción de Sandmeyer, por un átomo de cloro

20.

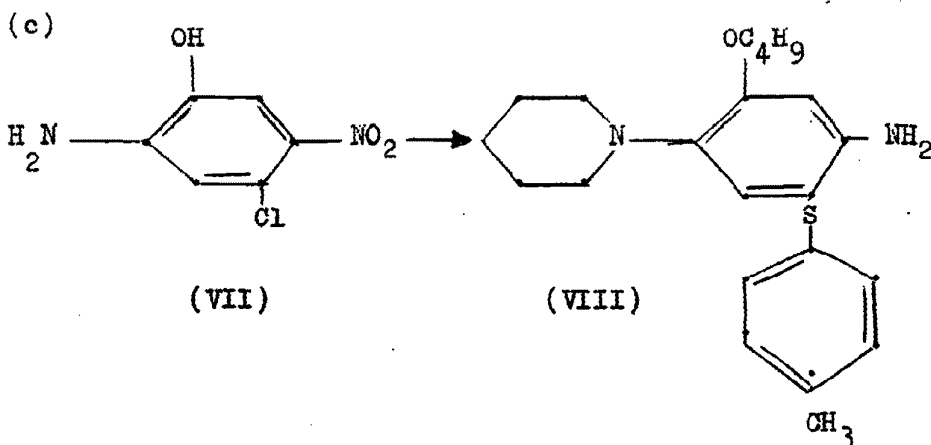
para dar 4-nitro-2-metoxi-5-piperidinoclorobenceno. Este último compuesto puede hacerse reaccionar con piperidina bajo reflujo a elevada temperatura para dar 4-nitro-2-metoxi-5-piperidino-1-piperidinobenceno. El compuesto 4-nitro es reducido, por ejemplo, mediante zinc y ácido clorhídrico, para dar el compuesto (VI). Este compuesto (VI) puede ser diazotizado empleando nitrito sódico, para dar sal diazónica del 4-N-piperidino-3-metoxi-6-piperidinobenceno.

25.

Este compuesto (VI) puede ser diazotizado empleando nitrito sódico, para dar sal diazónica del 4-N-piperidino-3-metoxi-6-piperidinobenceno.

301437

98 J



5.

10.

El compuesto (VIII) que puede ser diazotizado empleando nitrito sódico para dar sal diazónica del 4-N-piperidino-3-butoxi-6-paratolueno-tiobencenodiazónica, puede ser preparado a partir de 2-hidroxi-4-nitro-5-cloroanilina (Compuesto VII) ).Estos compuestos reaccionan con anhídrido

15.

acético para dar 2-hidroxi-4-nitro-5-cloroacetanilida, cuya reacción puede ser llevada a cabo, por ejemplo, en ácido acético bajo reflujo. El hidrógeno del grupo hidroxilo es reemplazado empleando bromuro de butilo<sup>a</sup>reflujo, para dar 2-butoxi-4-nitro-5-cloroacetanilida, que se hace reaccio-

20.

nar con paratoluenotiol para formar 4-nitro-5-paratolueno tio-2-butoxianilina, cuya conversión puede ser llevada a cabo por reacción de reflujo a elevada temperatura en medio alcalino alcohólico, a 80°C, por ejemplo, en hidróxido potásico alcohol etílico. El grupo amino es reemplazado,

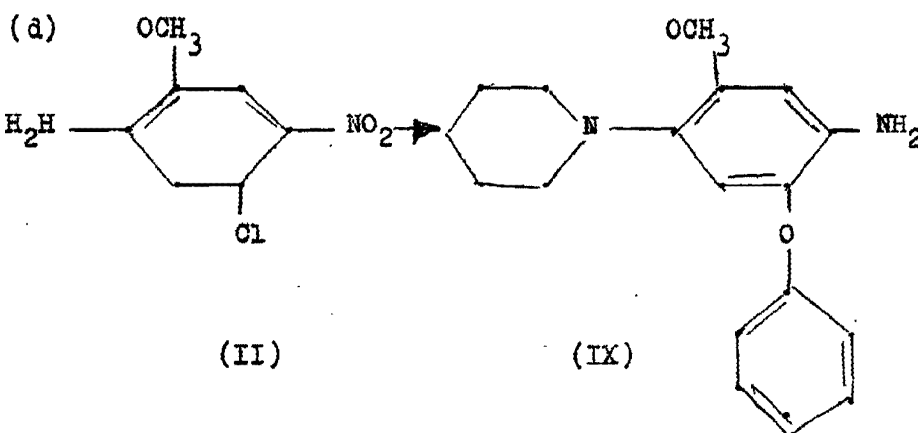
25.

empleando por ejemplo la reacción de Sandmeyer, por un átomo de cloro para dar 4-nitro-2-butoxi-5-paratolueno tioclorobenceno. Este último compuesto se hace reaccionar con piperidina para dar 4-nitro-2-butoxi -5-paratolueno tio -1-piperidinobenceno, cuya reacción puede ser efectuada bajo



reflujo a elevada temperatura, por ejemplo a unos 110°C. El compuesto 4-nitro es reducido por ejemplo mediante zinc y ácido clorhídrico, para dar el compuesto (VIII). Este compuesto (VIII) puede ser diazotizado empleando nitrito sódico para dar sal diazónica del 4-N-piperidino-3-butoxi-6-paratoluenotiobenceno.

5.



10.

15.

El Compuesto (IV), que puede ser diazotizado empleando nitrito sódico para dar sal diazónica del 4-N-piperidino-3-metoxi-6-fenoxibenceno, puede ser preparado a partir de 2-metoxi-4-nitro-5-cloroanilina (Compuesto (II)), por

20.

reflujo del Compuesto (II) con fenóxido sódico, por ejemplo en xileno, a unos 140°C para formar 4-nitro-2-metoxi-5-fenoxianilina. El grupo amino es reemplazado, empleando por ejemplo la reacción de Sandmeyer, por un átomo de cloro para dar 4-nitro-2-metoxi-5-fenoxi-1-piperidinobenceno. El compuesto 4-nitro es reducido por ejemplo mediante

25.

zinc y ácido clorhídrico para dar el Compuesto (IX). Este compuesto (IX) puede ser diazotizado empleando nitrito sódico para dar sal diazónica de 4-N-piperidino-3-metoxi-6-fenoxibenceno.

1437



La presente invención provee asimismo un material diazotipo que comprende una capa fotosensitiva que contiene un nuevo compuesto diazonico fotosensitivo, derivado de una nueva amina de fórmula general (I), en la que X, Y y Z poseen los significados antes expuestos.

5.

Aminas especialmente ventajosas para esta aplicación, son los compuestos (III), (IV), (V), (VI), (VIII) y (IX), anteriormente descritos, los cuales son capaces de producir imágenes oscuras sumamente satisfactorias con velocidades de impresión relativamente más rápidas comparadas con las correspondientes a los compuestos conocidos de estructura similar.

10.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos del objeto de la invención.

15.

EJEMPLO 1

Un papel de base blanco es recubierto con un líquido sensibilizador de la composición siguiente:

20.

- Agua ..... 100 gr.
- Acido tartárico ..... 0,5 "
- Sulfato de aluminio .... 1 "
- sal doble de cloruro de zinc  
y cloruro 4-N-piperidino -3-  
metoxi-6-paratoluenotiocence-  
no-diazónico. .... 1,5 "

25.

El papel así recubierto, llevando yuxtapuesto un calco patrón, se expone a una lámpara de vapor de mercurio para obtener una imagen latente. Para revelar esta imagen latente se aplica un líquido revelador al papel recubierto expuesto. La copia diazotipo revelada muestra una



301457

fuerte imagen en negro sobre claro fondo blanco. El líquido revelador tiene la siguientes composición:

	Agua .....	568 gr.
	Floroglucinol .....	2,5 "
5.	Formato sódico .....	50 "
	Tiourea .....	3 "
	Benzoato sódico .....	10 "
	Sorbitol .....	2,5 "

EJEMPLO 2

10. Un papel de base blanco es recubierto con un líquido sensibilizador de la composición siguiente:

	Agua .....	100 gr.
	Acido cítrico .....	4 "
	Tiourea .....	4 "
15.	Urea .....	5 "
	Sal doble de cloruro de zinc y cloruro 4-N-piperidino-3-metoxi-6-piperidinobenceno diazónico.	2 "
	2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico (sal de sodio) .....	4 "
20.	Dietilenoglicol .....	6 "
	"Celacol" (solución 3%).	7 c.c.
	("Celacol" es marca registrada.)	

25. El papel recubierto es expuesto en la forma descrita en el ejemplo anterior y revelado mediante amoníaco gaseoso. La copia diazotipo revelada muestra una imagen azul oscuro sobre claro fondo blanco.

EJEMPLO 3.



30437

Un papel base blanco es recubierto con un líquido sensibilizador de la composición siguiente:

- |     |   |         |
|-----|---|---------|
|     | Agua .....  | 100 gr. |
|     | Acido tartárico .....   | 3 "     |
| 5.  | Tiorea .....  | 5 "     |
|     | Sal doble de cloruro de zinc y cloruro 4-N-piperidino-3-metoxi -6-fenoxibenceno diazónico ..... | 1,5 "   |
|     | 7-hidroxi-1,2-nafto-4:5-imidazol .....  | 2 "     |
| 10. | Glicerina .....   | 5 "     |
|     | "Celacol" (solución 3%)   | 10 c.c. |

El papel recubierto es expuesto en la forma descrita en el ejemplo 1 y revelado mediante amoníaco gaseoso. La copia revelada muestra una imagen rojo brillante sobre claro fondo blanco.

15.

EJEMPLO 4

Un papel de calco es recubierto con un líquido sensibilizador de la composición siguiente:

- |     |   |         |
|-----|---|---------|
|     | Agua .....  | 70 gr.  |
| 20. | Alcohol etílico .....   | 30 c.c  |
|     | <u>n</u> -butanol .....   | 5 c.c.  |
|     | Acido cítrico .....   | 0,5 gr. |
|     | Cloruro amónico.....  | 1 "     |
|     | Sal doble de cloruro de zinc y cloruro 4-N-piperidino-3-metoxi-6-paratoluenotio-benceno diazónico ..... | 2,5 "   |
| 25. | Gelatina .....  | 2 "     |

El papel recubierto se expone en la forma descri-

3 18 437 

ta en el ejemplo 1 y la imagen diazotipo latente se revela aplicando al papel recubierto expuesto un líquido revelador de la composición siguiente:

	Agua .....	568	gr.
5.	Carbonato sódico .....	45	"
	Hiposulfito sódico .....	22	"
	Fosfato sódico (tribásico) .....	5	"
	Floroglucinol .....	2	"
	Acetoacetanilida .....	3	"
10.	Resorcinol .....	1	"
	Sulfoato de lauril sodo. ....	0,2	"

La copia diazotipo revelada muestra una imagen amarillo oscuro sobre fondo claro. La imagen amarilla posee una elevada opacidad actínica y proporciona en consecuencia una impresión de gran contraste.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

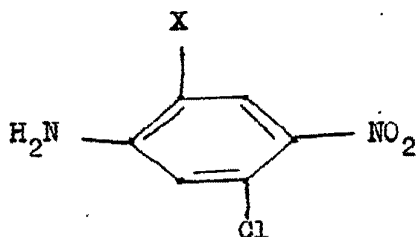
1. Procedimiento para la producción de nuevas aminas correspondientes a la fórmula general caracterizado por el hecho de hacer reaccionar una amina de fórmula general (X):

20.



78

301437

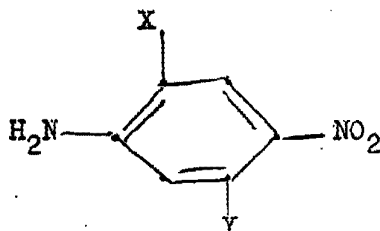


5.

en la que X posee el significado establecido en la reivindicación 1ª, con un compuesto de tiol, un compuesto fenoxi, morfolina, piperidina, piperazina o pirrolidina, en una reacción de reflujo a elevada temperatura, para obtener

10.

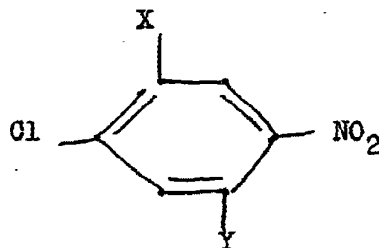
una amina de fórmula general (XI):



15.

en la que X e Y tienen la significación establecida antes, reemplazándose el grupo amino del compuesto (XI) por un átomo de cloro empleando una reacción de Sandmeyer, para dar un compuesto de fórmula general (XII):

20.

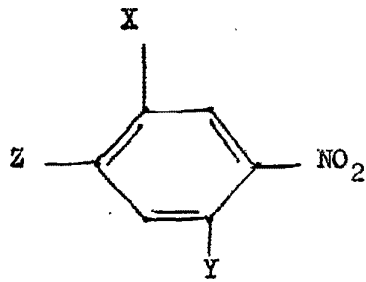


25.

haciéndose reaccionar este compuesto con morfolina, piperidina, piperazina, pirrolidina o un compuesto de tiol en una reacción de reflujo a elevada temperatura, para obtener un compuesto de fórmula general (XIII):



30237



5.

en la que X, Y y Z tienen el significado establecido en la reivindicación primera, y reduciéndose el grupo nitro de este compuesto por un método en sí conocido para obtener la amina deseada, de fórmula general (1).

10.

2. Procedimiento para la producción de nuevas aminas de conformidad con la reivindicación 10, en el que la indicada reducción se efectúa por hidrogenación catalítica o por la acción del ácido clorhídrico sobre el zinc.

15.

3. Procedimiento para la producción de nuevas aminas.

La presente memoria consta de catorce hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 18 de junio de 1964

HALL HARDING LIMITED

P.a.