

PATENTE DE INVENCION

Case 1913.

308 007

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de productos de copulación".

*Solicitante:*

S A N D O Z, A.G.,  
entidad suiza, residente en  
Basilea, Suiza.

Ya se conoce la copulación de compuestos diazoicos o compuestos tetraazoicos con componentes de copulación mediante la adición de piridina o de derivados piridínicos cuando la energía de copulación en medio acuoso es demasiado reducida para fi-

5.



308007 -2-

nalidades técnicas. Estas bases ejercen su efecto acelerador ya en cantidades relativamente pequeñas.

Así transcurren numerosas reacciones rápidamente y con buenos rendimientos cuando la mezcla de reacción con-

5. tiene de 3 - 25 % en volumen de bases piridínicas.

Sin embargo, las molestias por causa del olor son muy considerables. Mezclas de reacción que contengan más del 40% de bases piridínicas prácticamente no se emplean.

10. Ya se ha señalado también que los deriva-

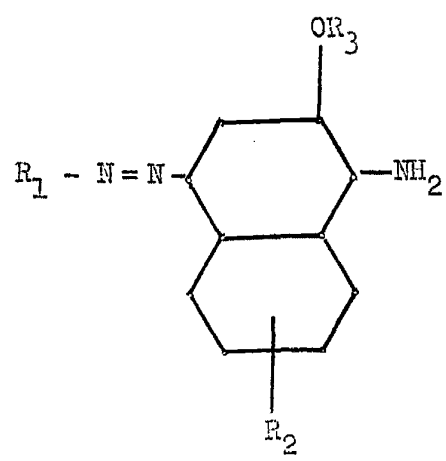
dos glicólicos, por ej. el éter mono-metílico del glicol etilénico o el éter monoetilico del glicol etilénico, así como los éteres cíclicos, por ej. el dioxano, se pueden emplear en lugar de la piridina

15. como aceleradores para las reacciones de copulación en medio alcalino acuoso. Según se ha podido compro-

bar, esto no vale para todas las racciones de copulación. Así los éteres glicólicos y el éter cíclico en cantidades hasta aprox. 50% en volumen, referido

20. a la mezcla de reacción, no ejercen ninguna o solo una influencia muy reducida sobre la reacción de co-

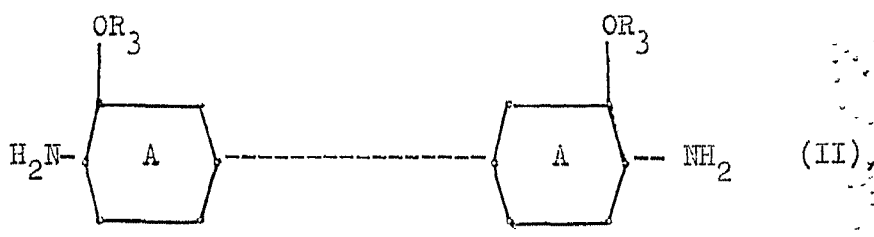
putación entre componentes diazoicos de aminas de la fórmula





308007

o compuestos tetraazoicos de aminas de la fórmula

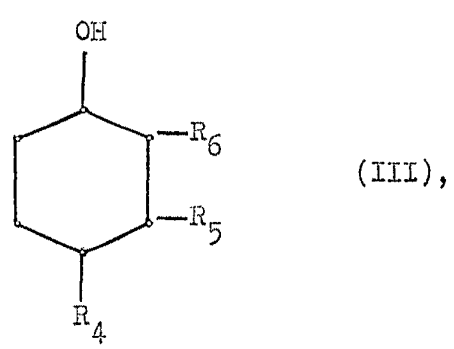


donde  $R_1$  significa el resto de un componente diazoico o de un componente diazoazoico.

5.  $R_2$  un átomo de hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico y

$R_3$  un resto alquílico que contiene preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono y los núcleos A pueden contener ulteriores sustituyentes,

10. y componentes de copulación arbitrarios o de los compuestos diazoicos o tetraazoicos arbitrarios y componentes de copulación de la fórmula



donde  $R_4$  significa un átomo de halógeno o un grupo alquílico, alcoxi o nitro, y

15.  $R_5$  y  $R_6$  hidrógeno, hidroxilo, alquilo, o acilamino o  $R_4$  y  $R_5$  los átomos necesarios para la formación de un anillo hexagonal hidratado.

Por esta razón no era de esperar que la

308007

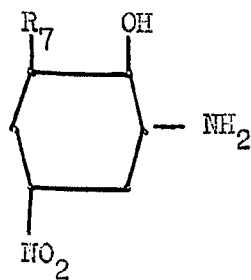
-4-



- reacción de los componentes mencionados, en medios de reacción con un contenido considerablemente superior en éteres glicólicos o éteres cíclicos pudieran hacer innecesario el empleo de la piridina, ni tampoco era de suponer que las condiciones de copulación ya recomendadas para la obtención de pigmentos azoicos en disolventes orgánicos ampliamente exentos de agua, por ej. en acetona, dioxano o éteres alquílicos del glicol etilénico se pudieran aplicar a estas reacciones.
- 5.
- 10.

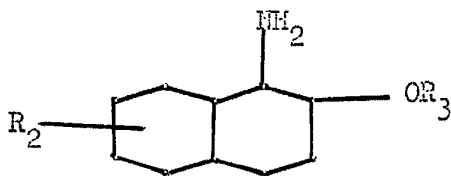
- Se ha descubierto ahora que las reacciones de copulación que, mediante la adición de bases de piridina en cantidades hasta aprox. un 25% se pueden realizar en escala técnicamente satisfactoria pero mediante la adición de dioxano o éteres etilenglicolmonoalquílicos en cantidades hasta aprox. 50% en volumen, referido a la mezcla de reacción, no se aceleran o solo en forma inesencial, es decir, por ej. la copulación de componentes di- ó tetraazoados de las fórmulas (I) ó (II) con componentes de copulación arbitrarios ó de componentes diazoicos ó tetraazoicos con componentes de copulación de la fórmula (III), se pueden realizar en forma técnicamente satisfactoria si se emplea una mezcla de reacción que como disolvente contenga 70 hasta 100% en volumen de un éter glicólico o de un éter cíclico y 30 hasta 0% en volumen de agua.
- 15.
- 20.
- 25.

- Especialmente favorable es este procedimiento para la obtención de colorantes monoazoicos de aminas diazoadas de la fórmula
- 30.



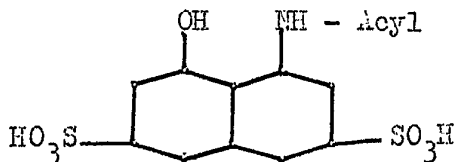
(IV),

5. donde  $R_7$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo acilamínico o un grupo de ácido sulfónico, y de compuestos de la fórmula (III) donde  $R_4$  está por un resto alquílico con 1 hasta 4 átomos de carbono,  $R_5$  por un átomo de hidrógeno y  $R_6$  por un resto acilamínico, ó para la obtención de colorantes disazoicos mediante copulación de una amina diazoada aromática o heterocíclica con una amina aromática que en la posición orto hacia el grupo amínico lleva un grupo metalizable o un sustituyente transformable en un grupo metalizable, preferentemente con un amina, en caso dado ulteriormente sustituida, de la fórmula
- 10.



(V),

diazoación del colorante monoazoico así obtenido y copulación con un compuesto de la fórmula



(VI),

308007 -6-



5. Todos los restos acilamínicos mencionados son preferentemente restos alcancilamínicos con 1 hasta 4 y preferentemente con 1 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquílico, o restos benzoilamínicos, en caso dado sustituidos.

10. Se obtienen rendimientos buenos después de un tiempo de duración de la reacción relativamente corto. Las molestias por el olor con los éteres cíclicos es considerablemente inferior que por las bases piridínicas y al emplear éteres glicólicos prácticamente no se presentan. La concentración de la mezcla de reacción en componentes diazoicos y componentes de copulación se puede escoger mayor que en las mezclas acuosas que contienen bases piridínicas, de manera que el nuevo procedimiento es especialmente económico. Si los componentes de reacción contienen grupos metalizables entonces se puede efectuar la reacción de metalización, a continuación de la reacción de copulación, en el mismo medio de reacción. Esto es considerablemente más antieconómico al emplear mezclas de agua - piridina como medio de copulación.

15. Éteres glicólicos preferentes son los éteres mono- y dialquílicos del glicol etilénico o los glicoles polietilénicos de baja molecularidad, por ej. del glicol bi-, y tri- y tetraetilénico, cuyos restos alquílicos contienen de 1 hasta 4 átomos de carbono. Pero también se pueden emplear bien los mismos poliglicoles correspondientes así como los

20. éteres de molecularidad más elevada de esta clase,

25.

30.

308007 -7-



- por ej. aquellos con pesos moleculares inferiores a 1500, así como los correspondientes derivados del glicol propilénico o del glicol butilénico. Como éteres cíclicos entran en consideración por ej. el tetrahidrofurano y el dioxano, Además se pueden emplear mezclas de los compuestos mencionados. Los éteres glicólicos o los éteres cíclicos se emplean, en caso dado junto con agua, en tales cantidades, de manera que se obtenga una mezcla de reacción que se pueda agitar con facilidad. Corresponden en la mayoría de los casos aprox. 1 parte en peso de componente de copulación por aprox. 2 hasta 5 partes en peso del disolvente o mezcla de disolventes propuestos.
5. Los medios auxiliares usuales en las reacciones de copulación se pueden emplear también aquí, por ej. los estabilizadores que se mencionan en el manual de H. Zollinger, Química de los colorantes azoicos, 1958 (Editorial Birkhäuser, Basilea y Stuttgart). Por lo general se puede copular a temperatura ambiente y ante todo a temperatura más baja, por ej. a 0° hasta + 10°C. El valor pH se selecciona en la zona usual para la reacción de copulación correspondiente. Así los componentes diazoicos y tetraazoicos de las fórmulas (I) y (II) se copulan por lo general entre el pH 4 y 7 y los componentes de copulación de la fórmula (III), en la mayoría de los casos, entre el pH 9 y 11, por ej. en presencia de hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato de magnesio u óxido de magnesio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308007

-8-



Las partes indicadas en los c son partes en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

5. EJEMPLO 1 -

10. 126 partes de ácido 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenzol-5-sulfónico se mezclan con 540 partes de éter monoetílico de glicol etilénico. A esto se agregan 86 partes de solución al 30% de ácido clorhídrico. La temperatura, que sube así a 30°, se baja a 20°. A la solución, así obtenida, se vierte en el transcurso de 30 - 45 minutos una solución de 37 partes de nitrito sódico en 70 partes de agua. Mientras tanto se mantiene la temperatura a 20°. Terminada la diazoación se agregan unas 50 partes de bicarbonato sódico hasta que la reacción esté neutra al congo.

20. La suspensión del compuesto diazoico obtenida se vierte a una mezcla de 135 partes de benzol 2-benzoil-amino-1-hidroxi-4-metilico y 540 partes de éter monoetílico de glicol etilénico. La temperatura se mantiene a 0°. Después se agregan, en el transcurso de 5-6 horas, igualmente 60 partes de una solución acuosa al 30% de hidróxido sódico. También aquí se mantiene la temperatura a 0°.

30. La masa de copulación obtenida se vierte en 4000 partes de agua. La mayor parte del colorante azoico formado se precipita entonces en forma finísima cristalina. Mediante la adición de 825 par-



308007 -9-

tes de cloruro sódico se termina la precipitación.

El valor pH de 9,5 obtenido se reduce con ayuda de unas 26 partes de solución de ácido clorhídrico al 30% a 5,5. Finalmente se aspira y se seca en vacío a 100°.

5.

En lugar del éter monoetílico del glicol etilénico se pueden emplear con un resultado igual de bueno los disolventes mencionados en la tabla. 1.

10.

T a b l a 1

Ejemplo nº

D i s o l v e n t e

	2	Eter monometílico del glicol etilénico
	3	Eter monobutílico del glicol etilénico
15.	4	Eter dimetílico del glicol etilénico
	5	Eter monometílico del glicol 1,3-propilénico
	6	Eter monometílico del 1,5-pentanodiol
	7	Eter monoetílico del glicol dietilénico
	8	Eter dimetílico del glicol dietilénico
20.	9	Dioxano

EJEMPLO 10 -

Agitando se introducen 76,6 partes de 2-amino-4-nitro-1-fenolato sódico en 200 partes de agua de 0° y se agregan 5 partes de dinaftilo-metano-disulfonato bisódico disueltas en 20 partes de agua. Después de haber agitado esta mezcla durante 30 minutos se vierten 143 partes de solución de nitrito sódico (25%), se agregan unas 300 partes de hielo, se agita intensamente y se acidifica con 127 partes de solución de ácido clorhídrico (30%) con lo que la tem

30.

14 ENE 

303007 -10-

- peratura sube pasajeramente a unos 15°. Terminada la diazoación se destruye el exceso de nitrito con ácido amidosulfónico y se agregan 2 - 5 partes de bicarbonato sódico hasta que la suspensión reaccione neutro al congo.
5. El 2-diazo-1-hidroxi-4-nitro-benzol se aisla por filtración y se reúne con 300 partes de éter monoetílico del glicol etilénico. A esta mezcla se agregan 72,4 partes de benzol 2-acetilamino-1-hidroxi-4-metílico y se agita, enfriando desde el exterior, hasta que se haya alcanzado una temperatura de 0°.
10. En el plazo de 8 - 9 horas se vierten a la mezcla de reacción, agitando intensamente, 80 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. La temperatura se mantiene mediante refrigeración exterior a un máximo 3°.
15. La mezcla de reacción se vierte en 1400 partes de solución de cloruro sódico (5%) con lo que la mayor parte del colorante azoico formado se precipita en fina forma cristalina. Para completar la precipitación se gotean 69 partes de solución de ácido clorhídrico (30%) de manera que se alcance un valor pH de 6.
20. El colorante se separa por filtración y se seca a 60° en vacío.
25. El éter monoetílico del glicol etilénico en el ejemplo 10 se puede sustituir por los disolventes indicados en la tabla 2.
30. El colorante obtenido según las indica-

308007 -11-



- ciones en el ejemplo 10 puede metalizarse introduciendo la mezcla de reacción en 1000 partes de agua, calentando a 60° y vertiendo en ello una solución de cobalto-tartrato sódico, que se preparó de 145 partes de agua, 61 partes de sulfato de cobalto 16,3 partes de ácido tártrico y 85 partes de solución de hidróxido sódico (30%). La metalización ha terminado después de breve tiempo. El colorante se precipita, en forma de sal, con 270 partes de cloruro sódico a un pH de 11-11,5, se separa por filtración y se seca.
- 5.
- 10.

T a b l a 2

Ejemplo nº	D i s o l v e n t e
15. 11	Eter monometílico del glicol etilénico
12	Eter monopropílico del glicol etilénico
13	Eter monobutílico del glicol etilénico
14	Eter dimetílico del glicol etilénico
15	Eter dietílico del glicol etilénico
20. 16	Eter dibutílico del glicol etilénico
17	Eter monometílico del glicol 1,3-propilénico
18	Eter dietílico del glicol 1,3-propilénico
19	Eter monometílico del glicol 1,4-butilénico
20	Eter monometílico del 1,5-pentanodiol
25. 21	Eter dimetílico del glicol dietilénico
22	Eter dietílico del glicol dietilénico
23	Glicol trietilénico
24	Eter monoetilico del glicol dietilénico
25	Eter monometílico del glicol trietilénico
30. 26	Glicol dipropilénico

**POOR  
QUALITY**

308007

-12-

(Continuación)

Tabla 2



Ejemplo nº	D i s o l v e n t e
27	Dioxano
28	Tetrahidrofurano
5.	<p><u>EJEMPLO 29 -</u></p> <p>300 partes de hielo se mezclan con 86,5 partes de solución de ácido clorhídrico (30%).</p> <p>A esta mezcla, que muestra una temperatura de aprox. 18°, se agregan en porciones y agitando 105,5 partes de 6-acetilamino-2-amino-1-hidroxi-4-nitro-benzol. Tan pronto como se haya formado una suspensión homogénea se vierte, en el plazo de 60 minutos, una solución de 34,5 partes de nitrito sódico en 70 partes de agua. Mientras tanto se mantiene la temperatura a 0° mediante la adición de hielo. Terminada la diazoación se destruye el reducido exceso de nitrito mediante la adición de ácido amidosulfónico y el compuesto diazoico se aísla mediante filtración, con lo que se obtienen unas 310 partes del compuesto diazoico.</p> <p>A 300 partes de éter monoetílico del glicol etilénico y 5 partes de carbonato de magnesio se agregan consecutivamente 6-acetilamino-2-diazo-1-hidroxi-4-nitro-benzol húmedo y 108,8 partes de benzol 2-acetilamino-1-hidroxi-4-butílico terc. Después se agita durante 30 minutos y se enfría simultáneamente a 0°. A esta mezcla se vierte, agitando intensamente, en el plazo de 60 minutos, una suspensión finamente distribuida de 55 partes de hidróxido de calcio y 100 partes de éter monoetí-</p>
10.	
15.	
20.	
25.	
30.	



308007 -13-

- lico del glicol etilénico, debiéndose tener cuidado que la temperatura no sobrepase unos 0°. Tan pronto como, después de algunas horas, esté terminada la copulación se diluye la mezcla de reacción lentamente con unas 1600 partes de agua y se agregan 300 partes de cloruro sódico, se agita durante 30 minutos, se agregan nuevamente 150 partes de cloruro sódico, se vuelve a agitar durante 30 minutos y el colorante azoico formado se filtra. Después se suspende el colorante en 2000 partes de una solución de cloruro sódico (10%), se filtra y se seca en vacío a 100°.

EJEMPLO 30 -

- Se parte del colorante monoazoico que se obtuvo por diazoación de ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilo-benzotiazol-7-sulfónico y copulación en medio ácido con 1-amino-2-etoxi-naftalina, se le diazoa y 50,5 partes del compuesto diazoico húmedo obtenido se mezclan con 200 partes de éter monoetílico del glicol etilénico. Esta suspensión se vierte en el plazo de 2 horas a una solución de 40 partes de la sal potásica del ácido 1-acetil-amino-8-hidroxi-naftalina-3,6-disulfónico, 100 partes de agua y 200 partes de éter monoetílico del glicol etilénico. Durante esto se mantiene la temperatura a 10°. Poco a poco se agregan aún 10 partes de carbonato potásico. La copulación se sucede rápidamente, precipitándose en parte el colorante diazoico formado. Se diluye con 500 partes de agua y se filtra el residuo se disuelve en 1000 partes de agua y se precipita en

11 ENE 1956



308007-14-

forma de sal en caliente con 150 partes de cloruro potásico. Después de enfriar se filtra y el colorante se seca a 100° en vacío.

5. La misma reacción se puede efectuar con igual resultado en éter monoetilico del glicol dietilénico en éter dimetilico del glicol dietilénico o en éter monoetilico del glicol trietilénico.

EJEMPLO 31 -

10. Agitando, se introducen 76,6 partes de 2-amino-4-nitro-1-fenolato de sodio en 200 partes de agua de 0° y 5 partes de disulfonato bisódico de dinaftilo-metano, disuelto en 20 partes de agua. Después de haber agitado esta mezcla durante 30 minutos se agregan 143 partes de solución de nitrito sódico (25%) se añaden unas 300 partes de hielo. se agita intensamente y se acidifica con 127 partes de solución de ácido clorhídrico (30%) con lo que la temperatura sube pasajeramente a unos 15°. Terminada la diazoación se destruye el exceso en nitrito con
15. ácido amidosulfónico y se agregan 2 - 5 partes de carbonato sódico hasta que la suspensión reaccione neutra al congo. Se aísla por filtración el 2-diazo-1-hidroxi-4-nitro-benzol obtenido.
- 20.

25. 74 partes de 2-hidroxi-5,6,7,8-tetrahidro-naftalina se disuelven en 400 partes de éter monoetilico de glicol etilénico. A esta solución se agrega el compuesto diazoico húmedo y, enfriando desde el exterior, se agita hasta que la temperatura ascienda a 0°, En 8-9 horas se vierten a ello, agitando intensamente, 80 partes de solución de hidróxido
- 30.

308007 -15-



sódico al 30%. La temperatura se mantiene como máximo a 3°.

- La mezcla de reacción se vierte en 1400 partes de solución de cloruro sódico (5%) con lo que la mayor parte del colorante azoico formado se precipita en forma cristalina. Para completar la precipitación se agregan 69 partes de solución de ácido clorhídrico (30%) con lo que se alcanza un valor pH de 6. El colorante se separa por filtración y se seca en vacío a 80°.

EJEMPLO 32 -

- 210 partes del colorante monoazoico, obtenido por copulación de amida del ácido 2-amino-1-hidroxi-benzol-4-sulfónico diazoado con ácido 5-hidroxi-2-fenilamino-naftalina-7-sulfónico, se disuelven en una mezcla de 600 partes de solución de amoníaco acuoso al 30%, 200 partes de carbonato sódico y 1200 partes de éter monoetílico del glicol etilénico (solución A). Además se disuelven
- 98 partes de 4,4'-diamino-3,4'-dimetoxi-1,1'-difenilo en
- 600 partes de agua y
- 156 partes de solución de ácido clorhídrico al 30% y se tetrazoa con
- 55,4 partes de nitrito sódico en
- 104 partes de solución de ácido clorhídrico al 30%. El compuesto tetrazoico se copula, con un pH 8, unilateralmente sobre
- 128 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico. El compuesto diazoico formado se filtra

308007 -16-



- y se mezcla con
- 1500 partes de éter monoetílico del glicol etilénico. (Solución B). Este se vierte en el transcurso de 30 minutos a la solución A enfriada a 0-5°. Después de 5 horas ha terminado la copulación. Se mezcla con
- 1200 partes de solución de ácido clorhídrico al 30% y con
- 3000 partes de una solución de cloruro sódico al 25%, se calienta a 70° y se filtra.

F O T A

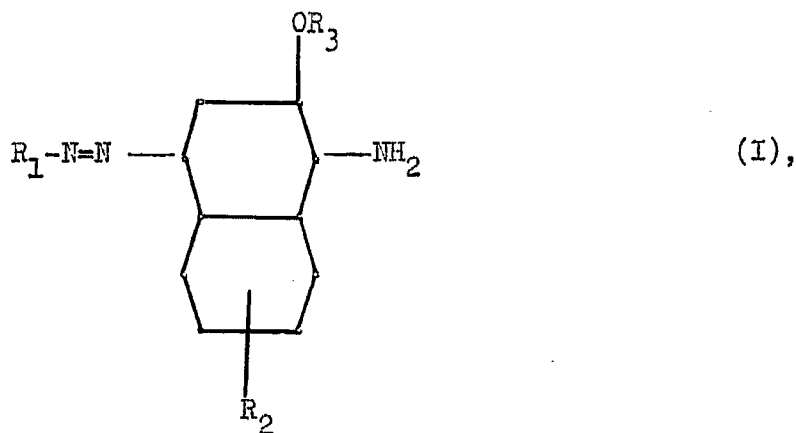
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a los solicitudes de patente presentadas en Suiza números 303/64 de fecha 13 de enero de 1964 y 354/64 de 17 de enero de 1964 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE COPULACIÓN"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1º - Procedimiento para la obtención de productos de copulación, de aminas diazotadas y componentes de copulación en presencia de éteres glicólicos o de éteres cíclicos, caracterizado, porque



- tales componentes se reaccionan entre sí en una mezcla de reacción que contiene del 70 hasta 100 por ciento en volumen de un éter glicólico o de un éter cíclico y del 30 hasta 0 por ciento en volumen de agua y cuya reacción de copulación, mediante la adición de bases piridínicas en cantidades hasta aprox. un 25%, se aceleraría en escala técnicamente satisfactoria, pero mediante la adición de dioxano o de éteres monoalquílicos del glicol etilénico, en cantidades hasta aprox. un 50 por ciento en volumen, referido a la mezcla de reacción, nada o sólo en forma inesencial.
- 5.
- 10.

- 15.
- 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean aminas diazotadas de la fórmula



- donde  $R_1$  significa el resto de un componente diazoico o de un componente diazoazoico,  $R_2$  un átomo de hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico y  $R_3$  un resto alquílico conteniendo preferentemente de 1 hasta 4 átomos de carbono.
- 20.

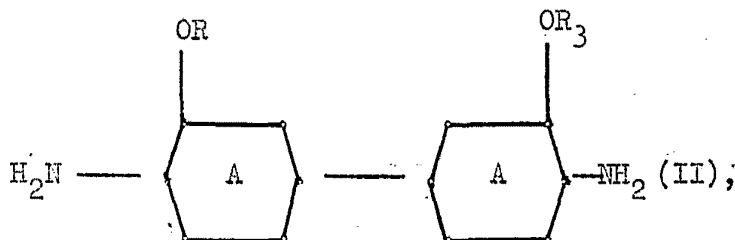
- 3ª - Procedimiento según la reivindicación

308007-18-



EVE 1965

1ª, caracterizado porque se emplean aminas tetra-  
azotadas de la fórmula

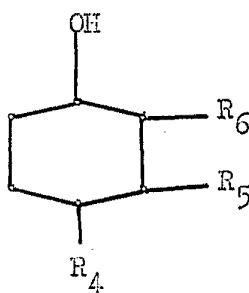


5:

donde  $R_3$  significa un resto alquílico conteniendo  
preferentemente de 1 hasta 4 átomos de carbono y  
los núcleos A pueden contener ulteriores sustitui-  
yentes.

10.

4ª - Procedimiento según la reivindica-  
ción 1ª, caracterizado porque un compuesto diazoi-  
co ó tetraazoico se reacciona con un componente de  
copulación de la fórmula



15.

donde  $R_4$  significa un átomo de halógeno o un gru-  
po de alquilo, alcoxi o nitro y  $R_5$  y  $R_6$  hidrógeno,  
hidroxilo, alquilo o acilamino ó  $R_4$  y  $R_5$  los áto-  
mos necesarios para la formación de un anillo hexa-  
gonal hidratado.



308007-19-

- 5<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque terminada la preparación de productos de copulación que contienen sustituyentes aptos para la formación de complejos de metal, la reacción de metalización se efectúa en el mismo medio de reacción.

6<sup>a</sup> - Procedimiento para la obtención de productos de copulación, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 ENE. 1965

SANDEZ, S.A.,

GOMEZ ACEBO Y MOYER

POOR  
QUALITY