



CAS 6388/E

363764

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	C 07
SUBCLASE	D

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AZOICOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Mientras entre las aminas aromáticas no se conocen nitrosoaminas, en la literatura se describe una serie de nitrosoaminas de componentes diazoicos heterocíclicos, por ejemplo de pirazolonas, indazolonas, triazoles, tetrazoles, 5. isoxazoles, oxodiazoles, tiazoles y tiadiazoles, que se preparan por reacción de las respectivas aminas con ácido nitroso en medio débilmente ácido y que en parte son perfectamente estables. Se sabe además que estas nitrosoaminas, en presencia de ácidos minerales, se convierten en 10. los respectivos compuestos diazoicos y se vuelven copula-



- bles. Sin embargo, para la obtención de colorantes azoicos se renuncia, como es sabido, a la preparación y el aislamiento de las nitrosoaminas, es decir, se hace reaccionar la amina directamente en medio muy ácido. Para los compo-
5. nentes diazoicos heterocíclicos debilmente básicos se necesita entonces, la mayoría de las veces, ácido nitrosil-sulfúrico como reactivo diazoante, por lo general con adición de diluentes o de agentes aceleradores de la reacción, como por ejemplo el ácido acético, el ácido propiónico o mez-
10. clas.

- Se ha descubierto ahora que para las aminas heterocíclicas no hay necesidad ninguna de la entretenida y con frecuencia complicada diazoación, sino que únicamente debe prepararse con ácido nitroso, en un medio de reacción
15. apropiado, la nitrosoamina, a la cual se añade luego el componente de copulación, si se quiere disuelto en un disolvente apropiado, con lo cual ya en frío, pero de preferencia calentando la mezcla reaccional, se suele formar con buen rendimiento el colorante azoico deseado.

20. El invento que aquí se expone se refiere pues a un nuevo procedimiento para la preparación de compuestos azoicos, el cual se caracteriza por hacerse reaccionar el compuesto nitroso de una amina heterocíclica primaria, en medio debilmente ácido, con un componente de copulación,



para formar el respectivo compuesto azoico.

5. La reacción se desarrolla de la manera más conveniente añadiendo a la solución de la nitrosoamina el componente de copulación (de preferencia disuelto en el propio disolvente que se empleó para la preparación de la nitrosoamina). Si a temperatura baja, la formación del colorante se produce despacio o no llega a producirse, se la puede acelerar mediante calentamiento.

10. La preparación de las nitrosoaminas empleadas como producto de partida es conocida (véase, por ejemplo, J. Goerdeler y K. Deselaers, Chem. Ber. 91, 1025, 1958; y H. Gehlen, Liebigs Ann. Chem. 665, 144, 1963).

15. El ácido nitroso necesario para ello se obtiene por adición de nitrito alcalino, ya sea en forma sólida o de solución acuosa, a las soluciones débilmente ácidas de las aminas heterocíclicas. También otros reactivos empleados en la preparación de las sales de diazonio (como, por ejemplo, los nitritos orgánicos o los gases nitrosos) originan la formación de nitrosoaminas. Para medio de la reacción sirven las soluciones acuosas diluidas de ácidos minerales (como, por ejemplo, el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico), pero en particular las de ácidos orgánicos (como, por ejemplo, el ácido fórmico o el ácido acético).
20. La conversión a nitrosoaminas se efectúa siempre en un me-



dio de acidez mucho más débil que la que sería necesaria para las respectivas diazoaciones. Los ácidos orgánicos, a causa de su buen poder de disolución para muchos componentes diazoicos heterocíclicos, resultan particularmente aptos; la mayoría de las veces son también buenos disolventes para los componentes de copulación aquí empleados,

En calidad de componentes de copulación entran en cuenta toda clase de compuestos copulables, por ejemplo los de la serie bencénica, naftalínica o heterocíclica.

10. Componentes de copulación utilizables se enumeran por ejemplo, en las patentes francesas nº 1 182 529, 1 184 700, 1 352 623, 1 483 235 y 1 513 624. En calidad de aminas heterocíclicas cuyos compuestos nitrosos son aptos para la reacción según este invento con los componentes de copulación, cabe mencionar particularmente las que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos (principalmente, un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno), como, por ejemplo:
20. el 2-aminotiazol,
el 2-amino-5-nitrotiazol,
el 2-amino-5-cianotiazol,
el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
el 2-amino-4-metil-tiazol,
25. el 2-amino-4-fenil-tiazol,



- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
- 5. el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
- el 2-aminobenzotiazol,
- 10. el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- 15. el 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- y asimismo
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 20. el 2-amino-4-metil- o -4-fenil-1,3,5-tiadiazol y
- el 2-amino-5-metil- o -5-fenil-1,3,4-tiadiazol.

El nuevo procedimiento resulta muy particularmente apto para los casos en que, tratándose de componentes diazoicos heterocíclicos muy débilmente básicos, la diazoación debe efectuarse en medio muy ácido, por lo general anhi-

25.



dro a causa de la inestabilidad de los compuestos diazocicos, Dado que la formación de las nitrosoaminas se desarrolla la mayoría de las veces con mucha rapidez y por lo general en un pH más alto en 1 ó 2 unidades a lo menos, el nuevo procedimiento aporta de una parte un importante ahorro de tiempo asociado también con mejoras del rendimiento, y de otra parte la ventaja de que se omite la neutralización de grandes cantidades de ácido mineral después de terminada la formación del colorante.

- 5.
10. Los compuestos azoicos obtenidos por el nuevo procedimiento pueden emplearse como colorantes azoicos de la más diversa naturaleza; por ejemplo, como colorantes reactivos, colorantes ácidos para lana, colorantes directos, colorantes de dispersión, colorantes básicos, pigmentos, etcétera.
- 15.

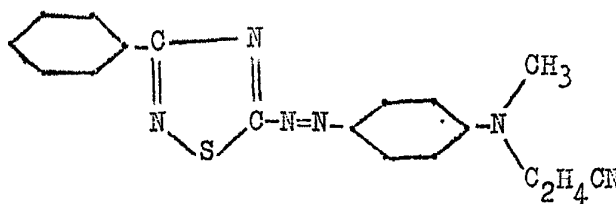
En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20. Ejemplo 1.

Se disuelven en 1000 partes de ácido fórmico al 85 % 177 partes de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol y, a 5° se trata la solución con 70 partes de nitrito sódico só-

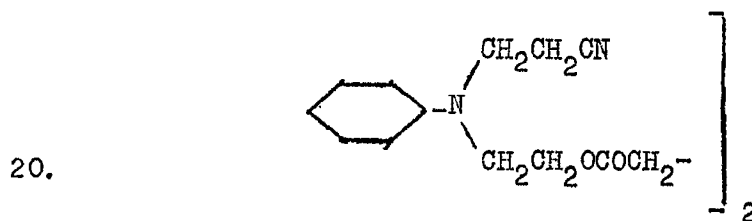


- lido. Después de 20 minutos de agitación, se añade a la papilla blanca de la nitrosoamina una solución de 160 partes de N-metil-N,2-cianoetilnilina en 160 partes de ácido fórmico al 85 % y se calienta a 60°. Al cabo de 2 horas de agitación a esta temperatura, el colorante azoico formado se ha precipitado en forma de papilla espesa de color castaño rojizo. Se diluye con 1000 partes de agua, se separa el colorante por filtración y se le lava con abundancia de agua fría. Después de secar, se obtienen 330 partes del colorante de dispersión de la fórmula
- 5.
- 10.



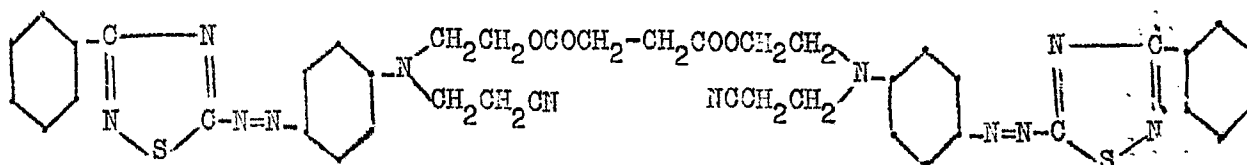
- (= 95 % del rendimiento teórico),
15. que tiñe las fibras de poliéster con matices rojos sólidos.

Si en lugar de la N-metil-N,2-cianoetilnilina se emplean 231 partes del componente bifuncional de copulación de la fórmula





se obtienen 384 partes del colorante disazoico de la fórmula



5. (= 89,4 % del rendimiento teórico),
que tinte las fibras de poliéster con tonos sólidos de es-
carlata.

10. Si en lugar del 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol se
emplea una cantidad equivalente de 2-amino-6-cianobenzotia-
zol, de 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol o de 2-amino-6-me-
tilsulfonilbenzotiazol y se procede en lo demás como en
este Ejemplo 1, se obtienen colorantes de dispersión que
tíñen las fibras de poliéster con tonos rojos o escarla-
tas de propiedades semejantes de solidez.

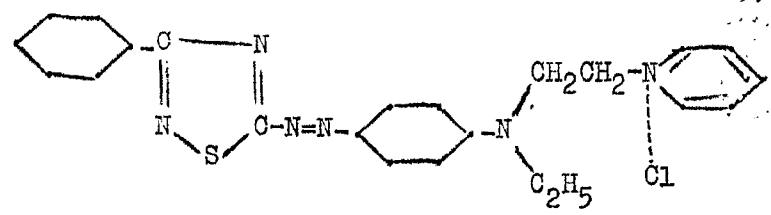
15. Ejemplo 2

- Para la preparación de la nitrosoamina se procede
como en el Ejemplo 1, pero en concepto de componente de
copulación se añaden 263 partes de cloruro de N,2-(N'-fenil-
N'-etil)-aminoetilpiridinio en forma de solución acuosa al
20. 50 % y se vuelve a calentar durante 2 horas a 60°. Luego



se agregan 8500 partes de agua y se precipita el colorante por adición de 1000 partes de cloruro sódico. Después de secar, se obtienen 480 partes de un preparado de colorante al 76 % o sea 365,3 partes (= 81 % del rendimiento teórico) del colorante básico puro de la fórmula

5.



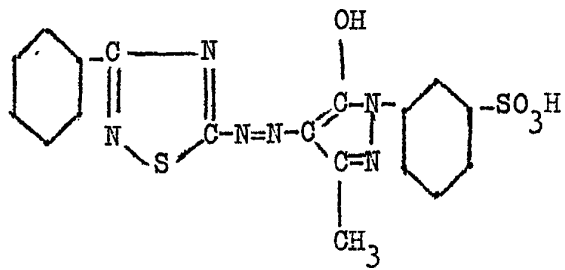
el cual tinte el poliacrilonitrilo con tonos rojos sólidos.

10.

Si se prepara el mismo colorante por la diazoación y la copulación convencionales, se obtienen 375 partes de un preparado de colorante al 72 %, o sea 270,6 partes (= 60 % del rendimiento teórico) del colorante puro.

15.

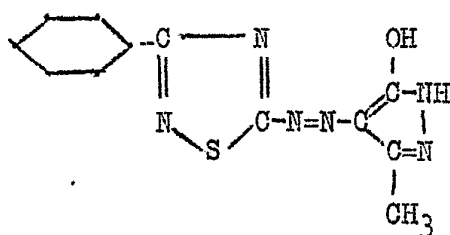
Si en lugar del componente de copulación citado se emplea ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'-sulfónico, se obtiene, por el procedimiento de este ejemplo, un colorante ácido de la fórmula



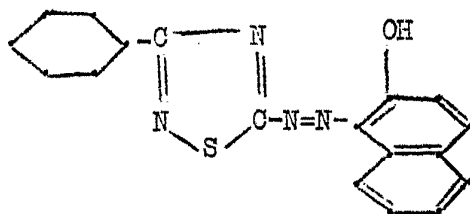


que da sobre la lana tinturas amarillas intensas.

- Si en lugar del cloruro de N,2-(N'-fenil-N'-etil)-aminoetilpiridinio se emplea 3-metilpirazolona-(5), se obtiene por el procedimiento de este ejemplo un colorante de dispersión de la fórmula
- 5.



- que tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos. Empleando 2-nafteno como componente de copulación, se obtiene por el procedimiento de este ejemplo un colorante de dispersión de la fórmula
- 10.

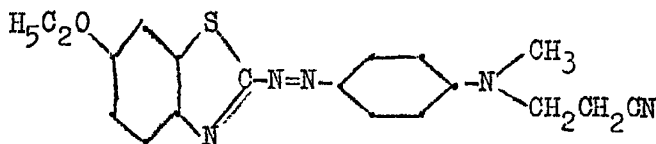


- que tiñe las fibras de poliéster con matices anaranjados .
- 15.



Ejemplo 3

Se disuelven en 125 partes de ácido acético glacial 19,4 partes de 2-amino-6-etoxibenzotiazol y se añaden a esta solución 100 partes de hielo. Con buena agitación, se añaden rápidamente 25 partes de una solución 4-n de nitrato sódico, lo que hace que se forme en seguida un precipitado voluminoso de color castaño. Después de cinco minutos de agitación, se agrega una solución de 16 partes de N-metil-N,2-cianoetil-anilina, con lo cual la solución se colorea de rojo, sólo ligeramente, Sin embargo, el colorido rojo se intensifica rápidamente al calentar a temperatura de 30 a 40°; al cabo de 10 minutos se ha precipitado prácticamente por completo el colorante de la fórmula



en forma cristalina. Se diluye todavía con 100 partes de agua, se separa por succión y se lava con 100 partes de agua caliente. Después de secar, se obtienen 31,5 partes de un polvo colorante rojo, que a juzgar por el cromatograma de capa fina es completamente homogéneo y que tiñe las fibras de poliéster con matices rojos sólidos.



- Si en lugar del 2-amino-6-etoxibenzotiazol se emplea una cantidad equivalente de 2-aminobenzotiazol, de 2-amino-6-metilbenzotiazol, de 2-amino-6-metoxibenzotiazol o de 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol y se procede en lo demás como en el Ejemplo 1, se obtienen colorantes de dispersión que tñen las fibras de poliéster con tonos rojos de propiedades semejantes de solidez.
- 5.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 2380/68 del 19-2-68 y 17797/68 del 29-11-68.

5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos nitrosos de aminas heterocíclicas primarias, en medio débilmente ácido, con un componente de copulación.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadirse el componente de copulación puro o en forma disuelta a la solución o suspensión del compuesto nitroso.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de solución o suspensión del compuesto nitroso, la mezcla reaccional resultante en la preparación de dicho compuesto.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación caracterizado por añadirse el componente de copulación disuelto en el mismo disolvente, o mezcla de disolventes, que se emplea como disolvente en la preparación de la nitrosoamina.



5. Procedimiento según la reivindicación 4, carac-
terizado por emplearse como disolvente una mezcla de agua y
de un ácido orgánico, que al mismo tiempo actúa de agente
acidificante en la preparación del compuesto nitroso.
5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por efectuarse la reacción con cantidades estequiométricas de los componentes de partida.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por efectuarse la reacción a temperatura desde la
10. del ambiente hasta 100° C.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por emplearse en calidad de amina una amina que
contiene el grupo amínico ligado en posición vecina a un
átomo de nitrógeno cíclico.
15. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por emplearse, en calidad de amina, una amina que
contiene el grupo amínico ligado a un anillo heterocíclico de
5 miembros.
10. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por emplearse, en calidad de amina, un aminotiazol
20. substituído por un substituyente negativo (en particular, un
grupo nitro o ciano), un aminobenzotiazol o un aminotiadiazol
substituído.



11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de amina, un 2-amino-6-alcoxi-benzotiazol.
5. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de amina, el 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por aislarse por salificación el compuesto azoico soluble en agua resultante.
10. 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por aislarse por filtración el compuesto azoico insoluble en agua resultante.
15. 15. Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Febrero de 1.969

p.a.

JAIME ISERRA

P. P.

Proced. 1.969 227 PADILLA

mg