

Case 6727/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C 09</u>
SUBCLASE <u>B</u>



PATENTE  
DE  
INVENCION

378655

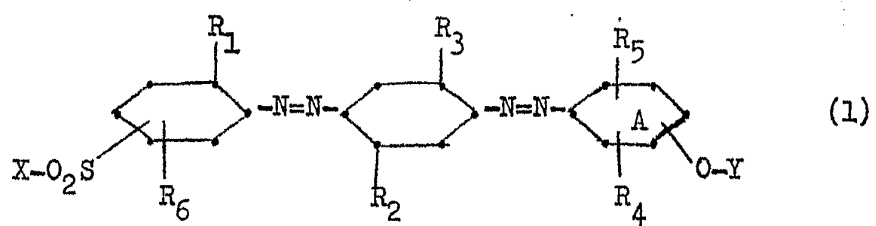
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DISAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a compuestos disazoicos carentes de grupos formadores de sal, que corresponden a la fórmula general

5.



en la que

10,

$R_1$  y  $R_6$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de nitro, alquilo, o alcoxilo;

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo;

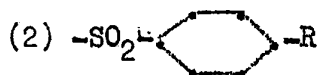
X significa un grupo de amino ligado por su



átomo de nitrógeno al puente  $-SO_2-$ ; e

Y significa un grupo de alquilo o un grupo de la fórmula  $B-SO_2-$  (donde B significa un grupo de alquilo de peso molecular bajo o un radical bencénico), preferentemente un grupo de la fórmula

5.



10.

(donde R representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo); al mismo tiempo, el anillo bencénico

A puede contener yuxtapuesto un segundo anillo bencénico y el grupo

15.

Y-O se halla en posición orto o para respecto al puente azoico.

Los sustituyentes  $R_1$  a  $R_5$ , cuando no constituyen átomos de hidrógeno, y respectivamente cuando  $R_1$  y  $R_6$  no constituyen átomos de halógeno, son preferentemente grupos de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquímica, es decir, grupos de metilo, etilo, propilo o butilo y respectivamente metiloxilo, etiloxilo, propiloxilo o butiloxilo.  $R_1$  y  $R_6$ , cuando constituyen átomos de halógeno, son preferentemente átomos de cloro, Y,

20.

25.

cuando constituye un grupo de alquilo, es asimismo preferentemente un grupo de alquilo de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono, R, cuando constituye un átomo de halógeno, es preferentemente un átomo de cloro. En calidad de gru-

378655



- po amínico X entran en cuenta sobre todo los grupos amínicos secundarios o terciarios, como, por ejemplo, los grupos de N-alquilamida, N-alcóxialquilamida o N,N-dialquilamida, en cuyo caso los radicales alquílicos pueden ser también radicales alquílicos cíclicos, como por ejemplo, en el grupo de N-ciclohexilamida. En calidad de substituyentes para el átomo de nitrógeno del grupo amínico X entran también en cuenta, sin embargo, radicales aromáticos, como por ejemplo en el radical de N-fenilamida o el radical de N-fenil-N-metilamida. Del mismo modo, el grupo X puede contener también radicales aralquílicos, como, por ejemplo, en el radical de N-fenilmetilamida. Además, el grupo X puede ser un radical heterocíclico que contenga un átomo de nitrógeno cíclico y que esté ligado por medio del átomo de nitrógeno cíclico al puente  $-O_2S-$ , como, por ejemplo, el radical de morfolilo, 1,4-tiacinilo, piperidinilo o piperacinilo.

- Los compuestos de la fórmula (1) pueden prepararse de manera ya conocida, por diazoación de una amida de ácido 1-aminobencen-2-, -3- ó -4-sulfónico (por ejemplo de la dimetilamida de ácido 1-amino-6-metilbencen-3-sulfónico o de la propilamida de ácido 1-amino-6-cloro-4-sulfónico) y copulación con un aminobenceno que copule en posición para, como, por ejemplo, el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno, el 1-amino-2-metilbenceno o un ácido aminobencen-N-metansulfónico (en este último caso, después de la copulación se desdobra el ácido metansulfónico por tratamiento con álcali), diazoación consecutiva del produc-



to obtenido y copulación con un fenol que copule en posición orto o para (como, por ejemplo, el 1-hidroxi-2-metil-benceno, el 1-hidroxi-5-metoxibenceno o el alfa-nafteno) y esterificación del grupo HO fenólico, por ejemplo con haluros

5. de alquilo (como el cloruro de metilo) o sulfatos de dialquilo, o esterificación con haluros de ácido alcan- o bencen-sulfónico, como, por ejemplo, el cloruro de ácido 4-metil-bencen-1-sulfónico.

10. A título de sustancias de partida de la serie de las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico, cabe citar, por ejemplo:

la amida de ácido 1-amino-6-metoxibencen-3- o -4-sulfónico,

15. la amida de ácido 1-amino-6-metilbencen-3- o -4-sulfónico,

la amida de ácido 1-amino-6-clorobencen-4-sulfónico

la N-isopropilamida de ácido 1-aminobencen-3- o -4-sulfónico,

20. la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-etoxibencen-3- o -4-sulfónico,

la N-metilemida de ácido 1-amino-4-nitrobencen-2-sulfónico,

la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-nitrobencen-4-sulfónico,

25. la N-butilamida de ácido 1-amino-3,6-diclorobencen-4-sulfónico,

la N-metilamida de ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico,

la N-isopropilamida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,

378655



- la N-ciclohexilamida de ácido 1-amino-6-metoxi-bencen-3-sulfónico,
- la N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la N-etilamida de ácido 1-amino-6-propilbencen-3-5. o -4-sulfónico,
- la N,N-dimetoxietilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la N-piperidina de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la N-etil-N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-3-10. sulfónico,
- la N-morfolida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico
- la N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la etilenimida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- 15. la N,gamma-metoxipropilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la N,gamma-isopropoxipropilamida de ácido 1-amino-6-clorobencen-3-sulfónico,
- la N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- 20. fónico,
- la N,gamma-isopropoxipropilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- 25. la N-morfolida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N,N-dibutilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-metoxibencen-

378655



- 7-sulfónico,  
la amida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
la N,gamma-isopropoxipropilamida de ácido 1-amino-  
bencen-4-sulfónico,
5. la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-metilben-  
cen-4-sulfónico,  
la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-metilben-  
cen-3-sulfónico,  
la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-metoxiben-  
cen-4-sulfónico,
10. la N-isopropilamida de ácido 1-amino-6-cloroben-  
cen-4-sulfónico,  
la amida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
la amida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
15. la N,N-dibutilamida de ácido 1-amino-6-metilben-  
cen-4-sulfónico,  
la N-butilamida de ácido 1-amino-6-butilbencen-3-  
sulfónico,  
la N,beta-metoxietilamida de ácido 1-amino-6-  
etoxi-bencen-4-sulfónico,
20. la N,beta-metoxietilamida de ácido 1-amino-6-bromoben-  
cen-4-sulfónico,  
la N-propilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
la N-metilamida de ácido 1-amino-6-propilbencen-4-  
sulfónico,
25. la N-etilamida de ácido 1-amino-6-propilbencen-4-  
sulfónico,  
la N-metilamida de ácido 1-amino-6-metilbencen-4-  
sulfónico,

378655



la amida de ácido 1-amino-6-cloroben- sulfónico,

la N-etilamida de ácido 1-amino-6-isopropoxiben- cen-3-sulfónico,

5. la N-propilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfó- nico,

la N-metoxietilamida de ácido 1-amino-6-bromoben- cen-3-sulfónico y

10. la N,N-dimetoxietilamida de ácido 1-aminobencen- -4-sulfónico.

En calidad de componentes copulantes para la primera copulación, cabe señalar:

la anilina,

el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno,

15. el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno,

el 1-amino-2-metoxibenceno,

el 1-amino-2,5-dietoxibenceno,

el 1-amino-2-metilbenceno,

el 1-amino-2-etoxibenceno,

20. el 1-amino-2,5-dimetilbenceno,

el 1-amino-2-propoxibenceno,

el 1-amino-2-butoxibenceno,

el 1-amino-2,5-dietilbenceno,

el 1-amino-2-propilbenceno y

25. el 1-amino-3-butilbenceno.

En calidad de componentes de copulación fenóli- cos entran en cuenta:

el fenol,

el 1-hidroxi-2- o -3-metoxibenceno,

8  
378655



5. el 1-hidroxi-2- o -4-metilbenceno,  
el 1-hidroxi-3- o -4-butoxibenceno,  
el 1-hidroxi-2-(1-metil)-etil-5-metilbenceno,  
el 1-hidroxi-2-(1-metil)-propilbenceno,  
el 1-hidroxi-3,4-dimetilbenceno,  
el 1,3-dihidroxibenceno,  
el 1-hidroxi-3-etoxibenceno,  
el 1-hidroxi-4-(1-metil)-propilbenceno,  
el 1-hidroxi-4-etilbenceno y  
10. el alfa- o beta-nafteno.

En calidad de agentes de eterificación cabe mencionar especialmente los haluros de alquilo con grupo alquílico de peso molecular bajo:

15. cloruro o bromuro de metilo o etilo,  
cloruro o bromuro de propilo,  
cloruro o bromuro de 1-metiletilo,  
cloruro o bromuro de butilo,  
cloruro o bromuro de 1-metilpropilo,  
cloruro o bromuro de 2-metilpropilo y  
20. cloruro o bromuro de 1,1-dimetiletilo,

Merecen mención además los sulfatoésteres, como, por ejemplo, el sulfato de dimetilo o de dietilo.

25. En calidad de agentes de esterificación que son aptos para introducir un radical de ácido alcan- o bencen-sulfónico según la fórmula (1), cabe señalar los respectivos haluros de ácido, por ejemplo:

el cloruro de ácido metansulfónico,  
el cloruro o bromuro de ácido bencensulfónico,  
el cloruro o bromuro de ácido 4-metilbencen-1-

378655



sulfónico, y

el cloruro o bromuro de ácido 4-clorobencen-1-sulfónico.

- Los compuestos de la fórmula (1) de este invento
5. pueden prepararse también de otra manera que la descrita antes, empleando como primer componente diazoico, en lugar de una amida de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico, un ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico, con lo cual se obtienen, mediante copulación por dos veces y eterificación
10. o esterificación consecutivas, colorantes de la fórmula (1) que en lugar de un grupo  $X-O_2S$  contienen un grupo  $HO_3S$ . Luego se transforma el grupo de ácido sulfónico, de manera conocida, con un agente halogenante (como, por ejemplo, cloruro de tionilo, pentacloruro de fósforo o
15. ácido clorosulfónico), en un grupo de haluro de ácido sulfónico el cual se hace reaccionar a continuación con una amina primaria o secundaria para formar un grupo de amida de ácido sulfónico, de modo que se origine un compuesto de la fórmula (1) en el que X corresponda a la definición
20. que se ha expuesto antes.

En calidad de aminas que pueden hacerse reaccionar con los compuestos provistos de grupos de haluro sulfónico para formar compuestos de la fórmula (1), merecen citarse las aminas correspondientes a las amidas ya mencionadas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico, por

25. ejemplo:

- el amoníaco,
- el isopropilamina,
- la etilamina,
30. la N,N-dimetoxietilamina,

378655



- 5. la piperidina,  
la N-etil-N-fenilamina,  
la 2-etil-1-hexilamina,  
la morfolina,  
la N-metil-N-ciclohexilamina,  
la etilenimina,  
la gamma-metoxipropilamina,  
la gamma-isopropoxipropilamina,  
la ciclohexilamina,
- 10. la fenilamina,  
la dibutilamina,  
la butilamina,  
la beta-metoxietilamina,  
la propilamina,
- 15. la metilamina,  
la dimetilamina,  
la N-metil-N-fenilamina y  
la N-fenilmetilamina.

20. Los compuestos de la fórmula (1) según este invento son nuevos. Pueden emplearse para teñir los más diversos materiales, pero sirven en particular para teñir ésteres de celulosa en la masa para hilar.

25. En calidad de ésteres de celulosa entran en cuenta sobre todo los ésteres de celulosa de ácidos orgánicos, en particular de ácidos carboxílicos alifáticos con grupo alquílico de peso molecular bajo. De estos ésteres cabe señalar como los más importantes los ésteres de ácido acético de celulosa de diversos grados de esterificación. Se tiñen preferentemente masas para hilar de  $2\frac{1}{2}$ -acetato (grado

378655



de acetilación, 37-41 %) o de triacetato (grado de acetilación, alrededor del 60 %).

- Las masas de éster de celulosa para hilar se obtienen por disolución en un disolvente (como, por
5. ejemplo, acetona, acetato de metilo, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, hidrocarburos halogenados, etcétera) de los ésteres de celulosa utilizados y filtración consecutiva para separar los ingredientes no disueltos. Para la preparación de las masas para hilar entran sobre todo en
10. cuenta como disolventes la acetona para el 2 $\frac{1}{2}$ -acetato y el cloruro de etileno o el cloruro de metileno (en particular, una mezcla constituida por 86 a 94% de cloruro de metileno y 14 a 6% de metanol o etanol) para el triacetato. Para la formación del hilo puede emplearse, después de filtración,
15. una solución de 20 a 30%.

- La tinción se efectúa introduciendo los compuestos de la fórmula (1) en la masa para hilar antes de la modelación de ésta, sin añadirle ninguna substancia dispersante. La mezcla obtenida se homogeneiza hasta la
20. disolución completa del compuesto y entonces puede ya hilarse. La disolución completa de los colorantes en la masa para hilar se efectúa sin dificultad y ofrece la ventaja de que en la hilatura consecutiva no haya de tomarse el atascamiento de las toberas hiladoras por las partículas de
25. colorante. Antes de la hilatura, puede añadirse a la masa para hilar, si es preciso, un pigmento (como, por ejemplo, dióxido de titanio) para reducir el brillo del hilo acabado.

La hilatura de las masas de acetato de celulosa para hilar así obtenidas, que las convierte en seda de ace-

378655



tato sólida, se efectúa preferentemente de manera conocida por el procedimiento de hilatura en seco o en húmedo.

El procedimiento para teñir por medio de los colorantes de la fórmula (1) masas de éster de celulosa para hilar es también aplicable cuando las masas

- 5. para hilar teñidas deben ser convertidas en masas plásticas (Cellon) y similares. Muy importante es el empleo de acetato de celulosa teñido, como sucedáneo difícilmente inflamable y difícilmente combustible del celuloide. Pero
- 10. de las masas para hilar teñidas según este invento pueden prepararse también, por ejemplo, agentes para impregnación adhesivos, barnices, cueros artificiales, revestimientos protectores, aislantes para cables, pajillas para beber, paja artificial, cutículas y, en particular, láminas, como
- 15. por ejemplo láminas transparentes para embalaje, como capa intermedia de cristales para automóviles y máscaras anti-gás y para películas estrechas.

Los compuestos de la fórmula (1) tienen un buen poder de estructuración. Las tinturas obtenibles se distinguen por matices muy puros y excelentes propiedades de solidez; son sobre todo extraordinariamente resistentes al lavado y al blanqueo (como, por ejemplo, el blanqueo con cloro o con peróxido) y de resistencia sobresaliente a la limpieza en seco y a la acción de la luz. En el material

- 20. teñido, los colorantes no emigran hacia la superficie, por lo que las tinturas de los géneros textiles acabados presentan excelente solidez al frote.

- 25. La tinción en hilatura ofrece ventajas sobre la tinción de las fibras acabadas; es más barata y puede realizarse en instalaciones más pequeñas.
- 30.

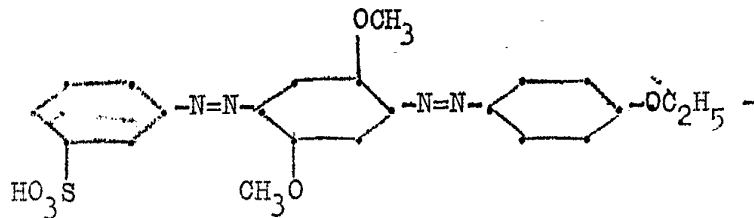
378655



En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5. Se agitan en 400 partes de clorobenceno 23 partes del colorante disazoico de la fórmula

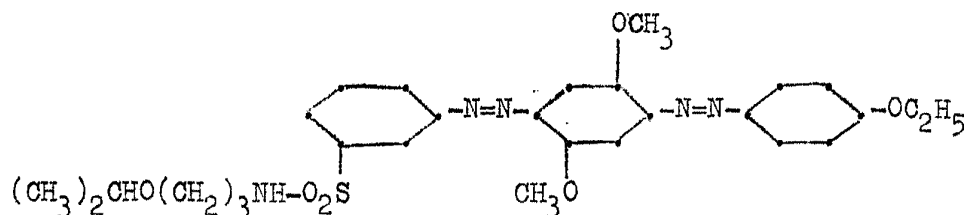


10.

y, por destilación de unas 100 partes del disolvente, se deshidrata por completo. Luego se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente, se añaden 10 partes de dimetilformamida y 15 partes de cloruro de tionilo y se agita durante 2 horas a 80-85°. El colorante entra así en disolución, con formación del sulfocloruro. Se destila entonces el cloruro de tionilo sobrante, se deja enfriar y se añaden 4 partes de isopropoxipropilamina. Al cabo de una hora de agitación, se expulsa el disolvente por insuflación de vapor y se separa por filtración el colorante de la fórmula

15.

20.



25.

Este colorante se disuelve en la masa de seda de acetato para hilar dando matiz anaranjado intenso y brillante, de extraordinarias propiedades de resistencia a la

378655



luz y a la humedad.

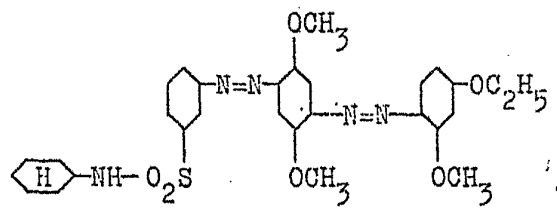
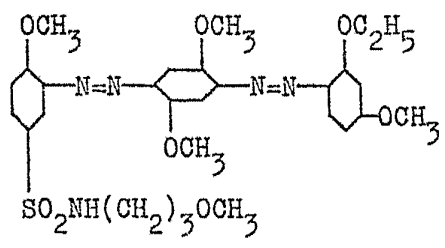
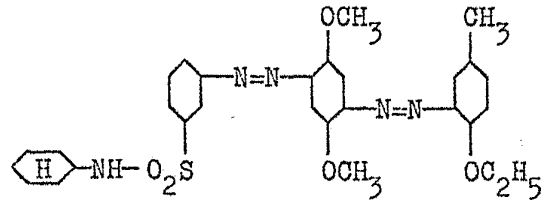
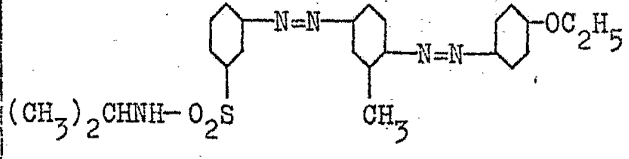
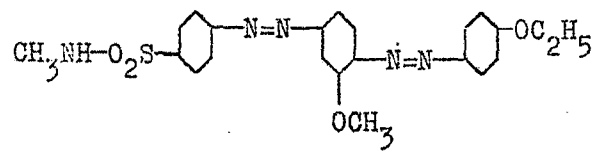
Por el mismo procedimiento se han preparado los colorantes de la tabla que sigue. La columna I muestra las fórmulas de los colorantes; la columna II, los matices en la masa de seda de acetato para hilar.

I	II
<p>10.</p>	<p>anaranjado</p>
<p>15:</p>	<p>anaranjado</p>
<p>20.</p>	<p>escarlata</p>
<p>25.</p>	<p>anaranjado</p>



	I	II
5.		anaranjado
10.		id.
15.		id.
20.		id.
		escarlata



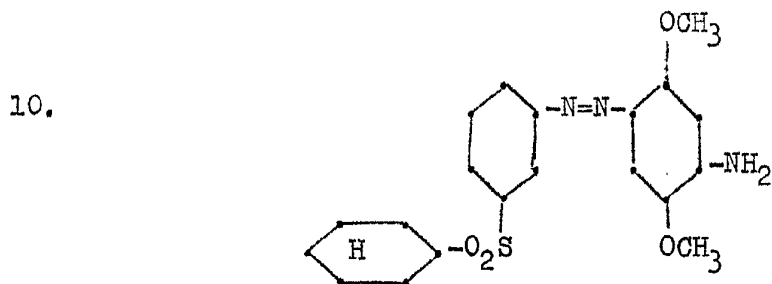
	I	II
5.		anaranjado
10.		anaranjado
15.		anaranjado
20.		anaranjado
		anaranjado



378655

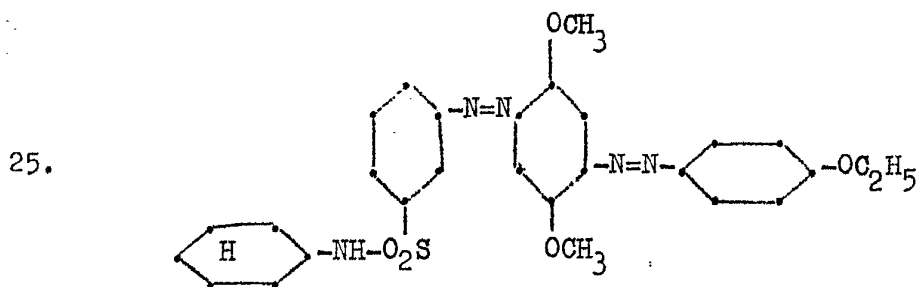
EJEMPLO 2

5. A 10-15°. se introducen por porciones en 200 partes de ácido sulfúrico concentrado 100 partes de nitrilo sódico, Se calienta luego en 30 minutos a 70-75° y se agita a esta temperatura por una hora. Después del enfriamiento hasta 0-5°, se introducen 41,8 partes del colorante de la fórmula



15. en el curso de una hora y a continuación se agita a la temperatura del ambiente por 12 horas. Luego se vierte sobre hielo, se separa por filtración el compuesto diazoico resultante y se le lava con agua helada. Por copulación con oxibenceno y etilación del grupo oxi del colorante diazoico, según métodos conocidos, se obtiene un colorante de la fórmula

20.



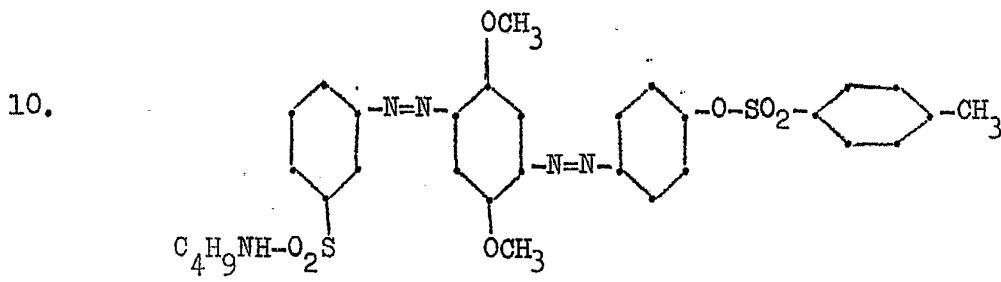
Este colorante se disuelve en la masa de seda de acetato para hilar dando matiz anaranjado de extraordinarias



378655

propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

Si para sustancia de partida se emplea en lugar del derivado citado antes de ciclohexilamida de ácido sulfónico, el respectivo derivado de butilamida de ácido sulfónico y se esterifica con cloruro de ácido p-toluensulfónico el grupo hidroxílico fenólico terminal, se llega a un colorante de la fórmula



15. el cual tinte con matices anaranjados la masa de seda de acetato para hilar.

Si se emplea como agente de esterificación, el cloruro de ácido metánsulfónico o el cloruro de ácido bencensulfónico, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

= . =

N O T A

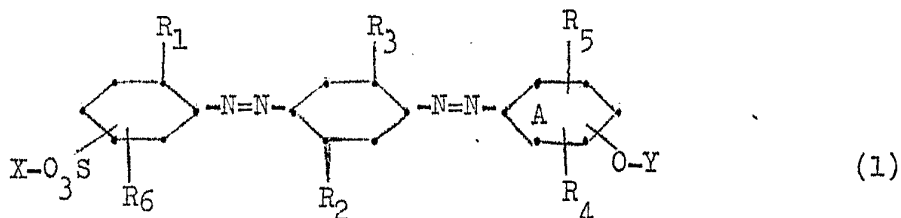
20.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nums. 5821/69 del 17.4.69 y 19412/69 del 30.12.69.

25.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos disazoicos de la fórmula

378655



5. en la que

$R_1$  y  $R_6$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de nitro, alquilo o alcoxi-

10.

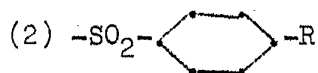
$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo o alcoxi-

15.

X significa un grupo de amino ligado por su átomo de nitrógeno al puente  $-SO_2-$ ; e

Y significa un grupo del alquilo o un grupo de la fórmula  $B-SO_2-$  (donde B significa un grupo de alquilo de peso molecular bajo o un radical bencénico), preferentemente un grupo de la fórmula

20.



(donde R representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo); además de que el anillo bencénico

A puede contener un segundo anillo bencénico, yuxtapuesto, y el grupo

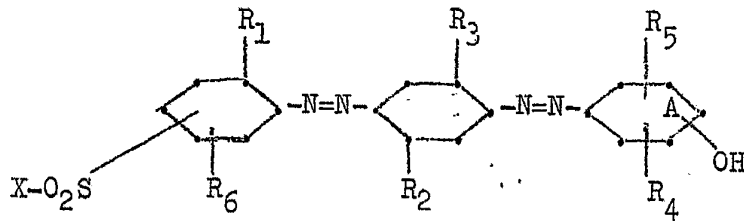
Y-O se halla en posición orto o para respec-

27.



to al puente azoico,  
caracterizado por convertirse en compuestos de la fórmula (1) compuestos de la fórmula

5.



en la que

10.  $R_1$  a  $R_6$  tiene el significado expuesto ya antes, mientras que

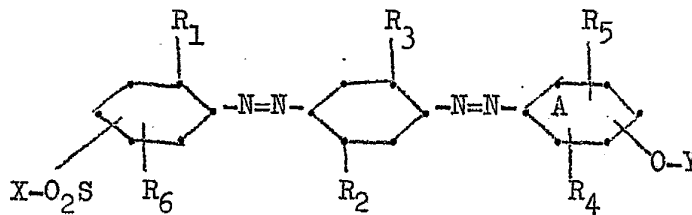
X representa un grupo amínico o un átomo de halógeno,

por reacción con agentes esterificantes o esterificantes y, cuando Y representa un átomo de halógeno, reacción

15. consecutiva con una amina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de los compuestos de la fórmula

20.



en la que

$R_1$  y  $R_6$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de nitro, alquilo o alcoxilo;

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan cada uno un átomo de

Handwritten scribbles and the number '27' in the bottom left corner.

378655



5. hidrógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo;  
 X significa un grupo de amino ligado por su átomo de nitrógeno al puente  $-SO_2-$ ; e  
 Y significa un grupo de alquilo o un grupo de la fórmula  $B-SO_2-$  (donde B significa un grupo de alquilo de peso molecular bajo o un radical bencénico), pero preferentemente un grupo de la fórmula

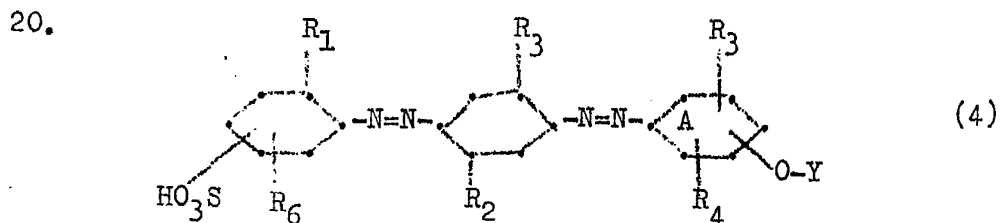


(donde R representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo);

además de que el anillo bencénico

15. A puede contener un segundo anillo bencénico yuxtapuesto, y el grupo Y-O se hallan en posición orto o para respecto al puente azoico,

caracterizado por convertirse compuestos de la fórmula



en la que

25.  $R_1$  a  $R_6$  e Y tienen el mismo significado que antes,

por reacción con agentes halogenantes, en los respectivos derivados de haluro de ácido sulfónico y, por amidación consecutiva, en compuestos de la fórmula (1).



378655

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para la prepareración de compuestos disazoicos de la fórmula (1) en los que  $R_1$  y  $R_6$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o de cloro, un grupo nitro o un grupo alquílico o alcoxilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono e Y significa un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono,
- 5.
10. 4. Procedimiento para la preparación de compues disazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Abril de 1970

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. a.

Firador: LUIS REY PADILLA