

CASE 6977/E

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



388452

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 MONO-AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos mono-azoicos que corresponden a la fórmula



en la que

5. A significa un radical arílico que contiene un grupo hidrosolubilizante;
- B significa un radical arílico ligado en posición 1,4, el cual contiene un grupo alcoílico en posición orto respecto al puente -NR;
10. R significa un átomo de hidrógeno o un radical

388452



alquílico; y

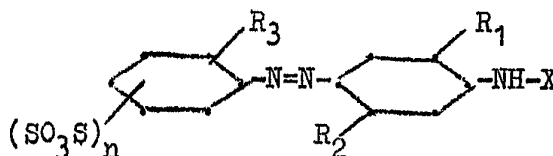
X significa un radical fibrorreactivo, alifático, o heterocíclico, con dos átomos de nitrógeno a lo sumo.

5. De los compuestos de la fórmula (1) acordes con este invento tienen particular importancia aquellos en los que A significa un radical de sulfonaftalina o en especial de sulfobenceno y B significa un radical de naftalina o en especial de benceno ligado en posición 1,4 y que
10. contiene en posición orto respecto al puente -NR un grupo alcoxílico de peso molecular bajo (como, por ejemplo, un grupo de etoxilo, de propiloxilo, de butoxilo o, en particular, de metoxilo). El radical fibrorreactivo está ligado preferentemente por medio de un grupo -NH y representa de
15. preferencia un radical alifático, en particular un radical que contiene átomos de halógeno (como, por ejemplo, el radical alfa-beta-dibromonopropionílico o alfa-bromoacrilico). El radical arílico A, además de contener un grupo hidrosolubilizante, puede contener otros sustituyentes;
20. por ejemplo, átomos de halógeno (como átomos de cloro o de bromo) o radicales alquílicos o alcoxílicos, especialmente radicales alquílicos o alcoxílicos de peso molecular bajo, como el radical etílico, propílico, isopropílico, butílico, etoxílico, propiloxílico, isopropiloxílico, butiloxílico, isobutiloxílico y en particular metílico o
25. metoxílico. En especial, el radical A contiene otros grupos hidrosolubilizantes más, como, por ejemplo, grupos de carboxilo y, sobre todo, de ácido sulfónico. El radical B, además del grupo alcoxílico situado en posición orto



388452

respecto al grupo -NR, puede contener todavía otros sustituyentes. Se prefieren los compuestos de la fórmula



5.

en la que

n significa un número entero positivo por valor de 1 a 3;

R₁ significa un radical alcoxílico de peso molecular bajo;

10.

R₂ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico, acilamínico o fenoxílico;

15.

R₃ significa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo metílico, metoxílico, carboxílico o de ácido sulfónico; y

20.

X significa un radical fibrorreactivo alifático de 3 átomos de carbono a lo sumo.

25.

En compuestos particularmente valiosos, R₁ y R₂ son radicales metoxílicos, n es de preferencia 1 y X es un radical alfa,beta-dibromopropionílico o alfa-bromoacrílico.

Los compuestos de este invento pueden prepararse de manera ya conocida, mediante diazoación, por ejemplo, de un ácido 1-aminobencen-2-, -3- ó -4-sulfónico, copulación con un aminobenceno correspondiente que copule en posición para (como, por ejemplo, el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno o el 1-amino-2-metocibenceno) o un ácido aminobencen-N-metansulfónico (en este último caso, después de la copulación se desdobra el ácido metansulfónico por tratamiento con álcali) y condensación consecutiva

388452



del compuesto aminomonoazoico obtenido, con un agente de acilación que contenga un radical fibrorreactivo, alifático o heterocíclico, con dos átomos de nitrógeno cíclicos a lo sumo.

5. A título de sustancias de partida de la serie 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónica cabe señalar, por ejemplo :
- el ácido 1-amino-6-metoxibencen-3- o -4-sulfónico,
el ácido 1-amino-6-metilbencen-3- o -4-sulfónico,
10. el ácido 1-amino-6-clorobencen-4-sulfónico,
el ácido 1-aminobencen-3- o -4-sulfónico,
el ácido 1-aminobencen-2-sulfónico,
el ácido 1-amino-6-etoxibencen-3- o -4-sulfónico,
el ácido 1-amino-3,6-diclorobencen-4-sulfónico,
15. el ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico,
el ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,
y además
el ácido 1-aminobencen-2,5- o 2,4-disulfónico,
el ácido 1-amino-6-clorobencen-3-sulfónico,
20. el ácido 1-amino-4-clorobencen-3-sulfónico,
el ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,
el ácido 1-amino-6-carboxibencen-3-sulfónico y
el ácido 1-amino-6-carboxibencen-4-sulfónico.

25. En calidad de ácido aminonaftalinsulfónico entran en cuenta preferentemente los ácidos disulfónicos y monosulfónicos, como el ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico y en particular los ácidos alfa- y beta-aminonaftalin-monosulfónicos.

388452



A título de componentes de copulación merecen señalarse :

- el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno,
- 5. el 1-amino-2-metoxibenceno,
- el 1-amino-2-etoxibenceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxibenceno,
- el 1-amino-2-propoxibenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno,
- 10. el 1-amino-2-etoxi-5-acetilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-fenoxibenceno,
- la 1-amino-2-metoxinaftalina y
- el ácido 1-amino-2-metoxinaftalin-6-sulfónico.

15. La diazoación de los ácidos aminobencensulfónicos se efectúa por métodos ya conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico. La copulación con los compuestos de 1-amino-2-alcóxido-arilo se efectúa asimismo por métodos ya conocidos, en medio ácido hasta alcalino.

20. En calidad de agentes de acilación que contienen un radical fibrorreactivo merecen mención, por ejemplo, los siguientes :

- el cloruro de beta-cloro- o beta-bromo-propionilo,
- el cloruro de cloro- o bromo-acetilo,
- 25. el cloruro de alfa,beta-dicloro- o alfa,beta-dibromo-propionilo,
- el anhídrido cloromaleico,
- el sulfato de carbilo,
- el cloruro de acrílo,

388452



- el cloruro de beta-cloro- o beta-bromo-acrilo,
el cloruro de alfa-cloro- o alfa-bromo-acrilo,
el cloruro de alfa,beta-dicloro- o dibromo-acrilo,
el cloruro de tricloroacrilo,
5. el cloruro de clorocrotonilo,
el cloruro de ácido propiólico,
el cloruro de ácido 3,5-dinitro-4-clorobencen-sulfónico
o -carboxílico,
el cloruro de ácido 3-nitro-4-cloro-bencen-sulfónico o
10. -carboxílico,
el cloruro de ácido 2,2,3,3-tetrafluorociclobutan-1-carboxílico,
el cloruro de ácido beta-di- y tri-fluorociclobutil-acrílico,
15. el cloruro de ácido beta-cloroetilsulfonil-endometilen-
-ciclohexancarboxílico,
el cloruro de ácido acrilsulfonil-endometilen-ciclo-
-hexancarboxílico;
y sobre todo los haluros de ácidos heterocíclicos y sus
20. derivados, como los cloruros de ácido 2-clorobenzoxazol-
-carboxílico, los cloruros de ácido 2-clorobenzotiazol-
-carboxílico o -sulfónico y, principalmente, los com-
puestos siguientes, que presentan 2 átomos de nitrógeno
como heteroátomos de un heterociclo hexagonal;
25. el cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-carboxí-
lico o -sulfónico,
el cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-propiónico,
el cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-carboxílico
o sulfónico,



388452

- el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-carboxílico o
-sulfónico,
- el cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-carboxílico o
-sulfónico,
5. la 2-metansulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina,
la tetracloropiridacina,
la 2,4-bis-metansulfonil-6-metilpirimidina,
la 2,4,6-tri- o 2,4,5,6-tetra-cloropirimidina,
la 2,4,6-tri- o 2,4,5,6-tetra-bromopirimidina,
10. la 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,
el ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,
la 5-nitro- o 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina,
el cloruro de ácido 2,6-bis-metansulfonilpiridin-4-
-carboxílico,
15. la 2,4-dicloro-5-clorometil-6-metil-pirimidina,
la 2,4-dibromo-5-bromometil-6-metil-pirimidina,
la 2,4-dibromo-5-bromometil-piridimidina,
la 2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina,
la 2,6-dicloro-4-triclorometil-pirimidina
o en particular,
20. la 2,4-dimetansulfonil-5-cloro-6-metilpirimidina,
la 2,4,6-trimetansulfonil-1,3,5-triacina,
la 2,4-dicloropirimidina,
la 3,6-dicloropiridacina,
25. el cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5-carboxílico,
la 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,
la 2,4,5-tricloropirimidina,
el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico,
el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,

388452



- las amidas de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-pirimidin-
-4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
el cloruro de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-pirimidin-
-4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
5. la 2,4,5,6-tetracloropiridacina,
las halopirimidinas, por ejemplo:
 la 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,
 la 5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina y
 la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina;
10. el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxílico,
el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-sulfónico,
la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,
la 2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina,
la 2,4,5,6-tetrafluoropirimidina y
15. la 2,4,5-trifluoropirimidina,

La condensación con los haluros o anhídridos de ácido o con los compuestos halogenados heterocíclicos se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido (como, por ejemplo, el carbonato sódico) y en disolvente orgánico o, a temperatura relativamente baja, en medio acuoso. En todas estas reacciones debe procederse, como es lógico, de manera que en el producto final que de todavía un enlace insaturado o un átomo de halógeno cambiabile.

25. Los derivados de ácido alfa-bromoacrílico conformes a este invento son asequibles asimismo a partir de los respectivos derivados de ácido alfa,beta-dibromopropiónico, por desdoblamiento de ácido bromhídrico. Así un compuesto de la fórmula (1) en el que X represente un

388452



radical de alfa, beta-dibromopropionilo puede tratarse con agentes alcalinos (por ejemplo, con hidróxidos de metal alcalino); de preferencia a la temperatura del ambiente, con lo que se origina el respectivo derivado de alfa-bromoacri-

5. lo, el cual se aísla por los métodos ordinarios.

Los nuevos compuestos azoicos de la fórmula (1) conformes a este invento pueden emplearse como colorantes. Se los puede aislar y elaborar para componer preparados tintóreos secos utilizables. El aislamiento se efectúa preferentemente a las temperaturas más bajas que sea posible, por salificación y filtración. Los colorantes filtrados pueden secarse, eventualmente después de añadirles agentes de corte o encabezamiento y/o agentes amortiguadores (por ejemplo, después de añadirles una mezcla en partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico); de preferencia, el secamiento se realiza a temperatura no demasiado alta y con presión reducida. Mediante secamiento por pulverización de toda la mezcla de preparación, los preparados secos conformes a este invento pueden en ciertos casos componerse directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes.

10.

15.

20.

Se los puede emplear para la tinción de los más diversos materiales, pero se prestan particularmente para teñir las fibras de superpoliuretano y de superpoliamida, en especial las de nilon. La tinción se realiza por los métodos usuales; por ejemplo, en baño acuoso, ligeramente ácido hasta ligeramente alcalino.

25.

Estos colorantes, tienen muy buen poder de estructuración. Las tinturas resultantes se distinguen por exce-

388452



lentes propiedades de solidez; son sobre todo extraordinariamente sólidas al lavado y a la luz.

5. Los nuevos colorantes pueden emplearse igualmente para teñir y estampar materiales textiles de origen animal, como cuero, seda y, en particular, lana.

10. Notables son en las tinturas obtenidas la pureza del matiz, el brillo y la intensidad de los tonos, las buenas propiedades de resistencia a los álcalis, a la luz, a la humedad y en particular al lavado, la igualdad, la solidez a la migración y el buen cubrimiento de la rayadura.

Se puede teñir asimismo con empleo simultáneo de los agentes auxiliares usuales, y los materiales teñidos pueden someterse a tratamientos ulteriores ya conocidos.

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

Ejemplo 1

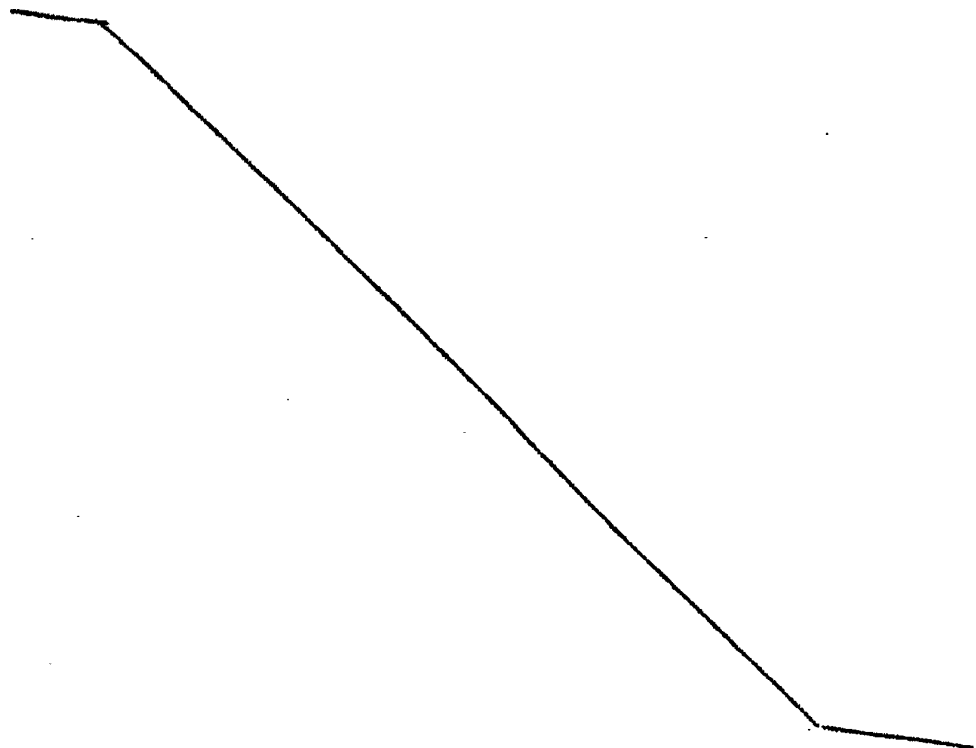
20. Se disuelven neutramente en 1000 volúmenes de agua y 10 volúmenes de lejía sódica concentrada al 30% 32,1 partes del colorante monoazoico preparado de la manera ordinaria por copulación ácida de 3-metil-6-metoxianilina con ácido sulfanílico diazoado. Luego se enfría hasta temperatura de 15° y se añaden 30 partes de cloruro de 1,2-
25. -dibromopropionilo. En el curso de unas horas, agitando y a la temperatura del ambiente, se añade hidróxido sódico diluído, en la cantidad necesaria para que el pH de la solución se mantenga constantemente en 6,5-7,5. Terminada la reacción, se agrega el colorante por introducción de sal

388452



común, se le aísla por filtración y se le seca. El colorante, obtenido en forma de un polvo amarillo fácilmente soluble en agua, tinte lana, en baño ligeramente ácido, con tonos amarillos puros de muy buenas propiedades de solidez. El colorante bromoacrilófilo preparable de la manera ordinaria por desdoblamiento de ácido bromhídrico tinte asimismo con un amarillo que tiene propiedades de solidez notablemente buenas.

En la tabla que sigue se exponen otros ejemplos de colorantes semejantes que se obtienen, siguiendo las indicaciones anteriores, por copulación de los componentes diazoicos de la columna I con los componentes de copulación de la columna II y acilación con el compuesto indicado en la columna III; en la columna IV se expone cada vez el matiz obtenible con el colorante al teñir la lana.



388452



5.
10.
15.
20.
25.

	I	II	III	IV
1			cloruro de 1,2-dibromopropionilo	amarillo
2	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilico	"
3	"		cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
4		"	"	"
5	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilico	"
6		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"

POOR QUALITY



	I	II	III	IV
5. 7			cloruro de 1,2- -dibromopropio- nilo	ama- rillo
10. 8		"	"	"
15. 9		"	"	"
20. 10		"	"	amari- llo para dusco
25. 11	"	"	cloruro de ácido alfa-bromo-acri- lólico	"



5.
10.
15.
20.
25.

	I	II	III	IV
12			cloruro de 1,2-dibromopropionilo	amarillo
13	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilico	"
14			cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
15	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilico	"
16		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
17	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilico	"
18		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"

POOR QUALITY

388452



5.

10.

15.

20.

25

	I	II	III	IV
19			cloruro de ácido alfa-bromoacrilófico	amafillo
20			cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
21			"	"
22	"		"	"
23	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilófico	"
24		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"



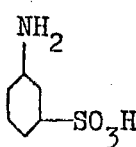
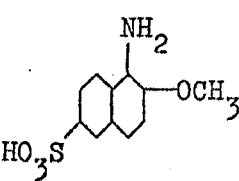

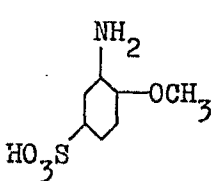
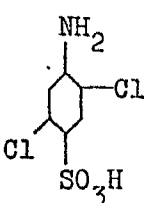
5.

10.

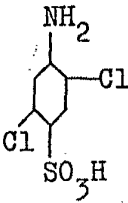
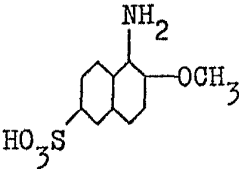
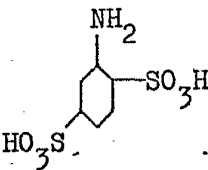
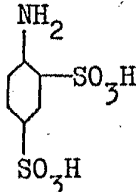
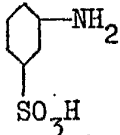
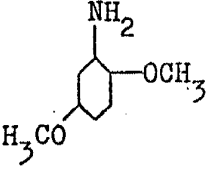
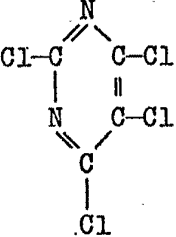
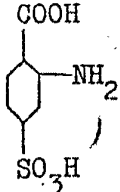
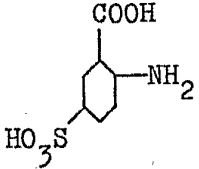
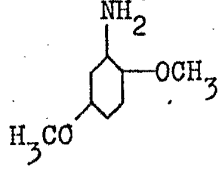
15.

20.

25.

	I	II	III	IV
25			cloruro de ácido alfa-bromoacrilóico	amarillo
26		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
27	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilóico	"
28		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
29	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilóico	"
30		"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	pardo amarillo

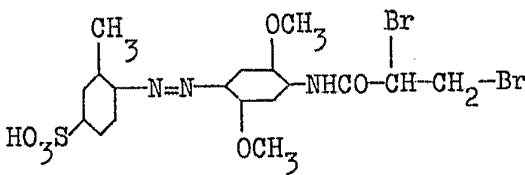
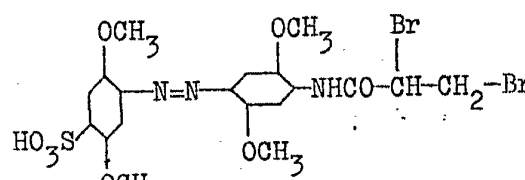
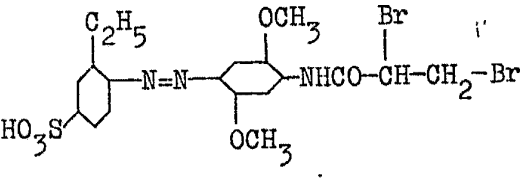
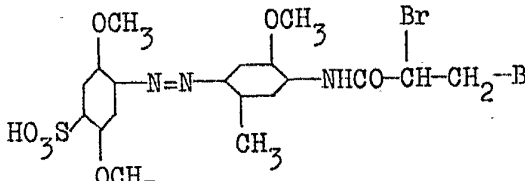
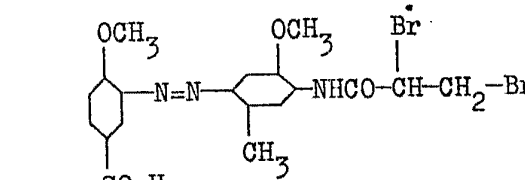


	I	II	III	IV
5.	31 		cloruro de ácido alfa-bromo-acrilófico	pardo amarillo
10.	32 	"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	amarillo
15.	33 	"	"	"
20.	34 			amarillo
25.	35 	"	cloruro de 1,2-dibromopropionilo	"
	36 		id.	"

388452



Como otros ejemplos más, cabe señalar los colorantes de las fórmulas que siguen. El matiz que se indica es el que se obtiene sobre la lana

5.  amarillo rojizo
10.  anaranjado
15.  anaranjado amarillento
20.  amarillo rojizo
25.  amarillo



5. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)C(Cl)(CF)CF2 amarillo
5. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)N1C(F)N=C(Cl)N1 amarillo
(sobre pàlia-
mida)
10. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)CCl amarillo
15. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)CCCl id.
20. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)C(Cl)CCl id.
20. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)CCBr id.
25. COc1ccc(cc1N=Nc2ccc(S(=O)(=O)O)cc2)NC(=O)C=C id.



Prescripción tintórea:

Se disuelven en 4000 partes de agua 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, se añaden 10 partes de sulfato sódico cristalizado y en el baño tintóreo así
 5. obtenido se introducen, a temperatura de 40 a 50°, 100 partes de lana bien humedecida. Luego se agregan 2 partes de ácido acético al 40%, se lleva en media hora hasta ebullición y se tiñe hirviendo durante tres cuartos de hora. Por último, se aclara la lana con agua fría y se la
 10. seca. La lana queda teñida con matices amarillos resistentes al lavado y de buena solidez a la luz.

- . . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 2478/70 del 20.2.70 y 1530/71 del 2.2.71.
 15.

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



en la que

20. A significa un radical sulfobencénico;
 B significa un radical arílico ligado en posición 1,4, el cual contiene un grupo alcoxi-lico en posición orto respecto al puente -NR;
 R significa un átomo de hidrógeno o un radical



alquílico; y

X significa un radical fibrorreactivo acrílico o propionílico, halogenado,

5. caracterizado por copularse ácidos aminobencensulfónicos correspondientes con un compuesto aminoarílico copulante en posición para, condensarse el compuesto monoazoico obtenido, antes o después de la copulación, con un agente acilante que contenga un radical fibrorreactivo acrílico o propionílico, halogenado, para formar com-
10. puestos de la fórmula (1) y, eventualmente, siempre que el radical X sea un radical de alfa,beta-dibromopropionilo, desdoblarse ácido bromhídrico por tratamiento con álcali.

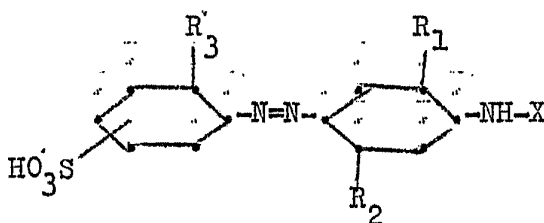
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto aminoarílico copulante en posición para, un aminobenceno con grupo amínico insustituído y que contenga en posición orto respecto al grupo amínico un grupo alcoxílico de peso molecular bajo.

20. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un aminobenceno que contiene un grupo metoxílico en posición orto respecto al grupo amínico.

25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en calidad de agente acilante, un haluro de alfa,beta-dibromopropionilo o un haluro de alfa-bromoacrilo.



5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por copularse y respectivamente condensarse el compuesto diazoico de un ácido aminobencensulfónico con un aminobenceno y con un agente acilante para formar compuesto de la fórmula



10.

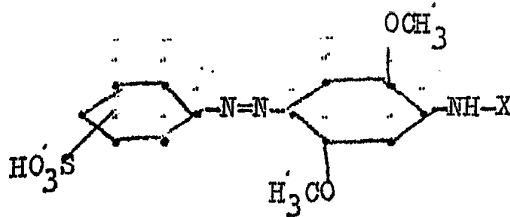
en la que

- R₁ significa un radical alcoílico de peso molecular bajo;
- R₂ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoilo, acilamino o fenoxilo;
- R₃ significa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo de metilo, metoxilo, carboxilo o ácido sulfónico; y
- X significa un radical fibrorreactivo acrílico o propionílico, halogenado.

20.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por hacerse reaccionar un ácido aminobenzenosulfónico con un aminobenceno y un haluro de alfa,beta-dibromopropionilo o un haluro de alfa-bromoacrililo, para formar un compuesto de la fórmula

25.



en la que

5.

X representa un radical de alfa,beta-dibromopro-
pionilo o de alfa-bromoacrilo.

7. Procedimiento para la preparación de compues-
tos monoazoicos.

10.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 de Febrero de 1973

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO