

402562



PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: ICI CASE Dd 23894 - SPAIN.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

Procedimiento para producir colorantes azoicos.

=====

*Solicitante* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Int. Cl. <sup>2</sup> C.09B

La presente invención se relaciona con un nuevo procedimiento de producción, y más particularmente con un procedimiento para producir materiales colorantes azoicos de la serie de la 3,4-disustituido-6-hidroxi-pirid-2-ona.

5.

POOR  
QUALITY

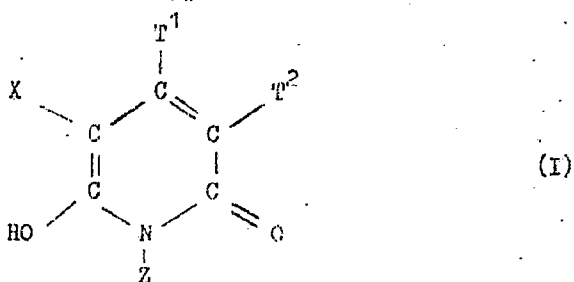


- Recientemente ha sido descrita en descripciones de patentes una gran cantidad de materiales colorantes de la clase mencionada más arriba, ya sea el material colorante mismo o un compuesto azoico que forma un intermedio para el material colorante que se desea formar, copulando con un compuesto 6-hidroxipirid-2-ona que lleva sustituyentes en las posiciones 3 y 4, pero que no está sustituido en la posición 5, del anillo de piridona. Sin embargo, se comprueba con frecuencia que compuestos de esta última clase son difíciles de obtener en un estado razonablemente puro y se descomponen con facilidad durante el almacenamiento. A su vez, esto conduce a dificultades para obtener los compuestos azoicos deseados en una calidad satisfactoriamente reproducible.
5. Sin embargo, se ha comprobado que se puede evitar este problema utilizando, en lugar de la 5-no sustituido-6-hidroxi-pirid-2-ona, el correspondiente compuesto en el cual la posición 5 está sustituida con un átomo de bromo o un grupo aminocarbonilo.
10. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para producir materiales colorantes azoicos, que comprende copular un compuesto de diazonio aromático con un compuesto de 3,4-disustituido-6-hidroxipirid-2-ona que contiene un átomo de bromo o un grupo aminocarbonilo en la posición 5 del anillo de piridona. Este procedimiento resulta especialmente valioso para el uso con piridonas de esta clase, que están sustituidas en la posición 4 con un radical alquilo o arilo, y en la posición 3 con un grupo alquilo, arilo, amino, acilamino, aminocarbonilo, o que tiene una cadena de átomos que
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



conectan las posiciones 3 y 4 de modo de formar un anillo de 5, 6 ó 7 miembros.

Se representa estas piridonas mediante la fórmula:



5. donde Z representa H o un sustituyente, X representa Br ó  $-\text{CONH}_2$ ,  $T^1$  representa un radical alquilo o arilo, y  $T^2$  representa un grupo alquilo, arilo, amino, acilamino o aminocarbonilo, o  $T^1$  y  $T^2$  representan conjuntamente una cadena de 3 a 5 átomos.

10. Como ejemplos de sustituyentes representados por Z, se puede mencionar grupos alquilo, especialmente los de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con amino; grupos arilo, por ejemplo fenilo, que puede estar sustituido con  $\text{CH}_3$ , Cl, o amino, aralquilo, por ejemplo bencilo, o cicloalquilo tal como ciclohexilo.

15. Como ejemplos de radicales representados por  $T^1$  se puede mencionar grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y radicales arilo de la serie del benceno, por ejemplo etilo, butilo, fenilo, toliilo y clorofenilo;  $T^1$  representa de preferencia metilo.

20. Como ejemplos de radicales representados por  $T^2$  se puede mencionar alquilo y arilo como en el caso de  $T^1$ ,  $\text{NH}_2$ , acetil-, propionil-, benzoil- y p-toluen-sulfonilamino, y el grupo  $\text{NH}_2\text{CO}$ .

$T^1$  y  $T^2$  pueden formar también una cadena de 3, 4 ó



5 átomos que puede estar saturada, por ejemplo como en el caso de trimetileno, tetrametileno y pentametileno, o no saturada, por ejemplo de manera de constituir un anillo benz fusionado a través de las posiciones 3 y 4.

5. Se puede obtener los compuestos 5-bromo y 5-amino-carbonilo de la fórmula (1) mediante una variedad de métodos de acuerdo con el significado de  $T^2$ . Por ejemplo, cuando  $T^2$  representa alquilo, arilo, alquileno o acilamino, se puede obtener los compuestos 5-bromo por bromación del correspondiente compuesto de la fórmula (1) en que X representa H; se obtienen compuestos 5-bromo en que  $T^2$  representa amino, mediante hidrólisis de los compuestos 5-bromo-3-acilamino y compuestos 5-bromo-3-aminocarbonilo por bromación de los compuestos 5-no sustituido-3-ciano en ácido sulfúrico. Se puede obtener los compuestos 5-aminocarbonilo, en que  $T^2$  es alquilo, arilo o alquileno, mediante hidrólisis de los compuestos 3,5-diciano. Se puede obtener los compuestos 3-amino-5-aminocarbonilo por nitrosación de los compuestos 3-no sustituido-5-aminocarbonilo, seguido por reducción de los grupos nitroso, y los compuestos 3-acilamino-5-aminocarbonilo por acilación de los compuestos 3-amino.
10. Se puede llevar convenientemente a cabo el nuevo procedimiento preparando una suspensión, o de preferencia una solución, de la piridona de la fórmula (1) en un medio acuoso y agregando el compuesto diazonio aromático. De preferencia se efectúa el acoplamiento a un pH de 2 a 14 en presencia de piridina, urea, una sal alcalina o de metal alcalino de un ácido débil, por ejemplo carbonato de sodio o potasio, u ortofosfato disódico o monosó-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

402562

- 5 -



sódico, o dipotásico o monopotásico.

Se puede emplear los productos, así obtenidos, para colorear una amplia variedad de materiales, de acuerdo con la estructura química del compuesto de diazonio.

5.

Por ejemplo:

a) Utilizando un compuesto de diazonio que contiene uno o más grupos ácido sulfónico, y posiblemente un grupo azoico, se obtiene un colorante soluble en agua que se puede emplear para teñir e imprimir una amplia variedad de materiales, por ejemplo seda, lana, superpoliamidas, materiales polihidroxílicos de estructura fibrosa, por ejemplo celulosa regenerada, tal como rayones de viscosa y celulosa natural, por ejemplo algodón y lino. Muchos de estos materiales colorantes son apropiados para teñir materiales que contienen nitrógeno, especialmente lana, mediante un baño ácido. A este respecto, se puede hacer referencia por ejemplo a ácidos anilina y naftilamina mono- o di-sulfónicos diazoados, y ácido aminoazobenzen sulfónico.

10.

15.

20.

b) Utilizando un compuesto de diazonio que contiene uno o más grupos ácido sulfónico y un grupo que es reactivo para la celulosa, se obtiene un colorante soluble en agua que se puede utilizar para teñir e imprimir celulosa, poliamida y materiales textiles de lana con los cuales reaccionan en presencia de álcali, y, si fuera necesario, la acción de calor. En esta categoría entran principalmente los productos de diazoación de los productos de monocondensación de diaminas sulfonadas aromáticas, por ejemplo ácidos m- y p-fenilendiamina mono- y di-sulfónicos con compuestos heterocíclicos polihalogenados,

25.

30.



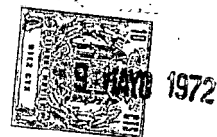
- por ejemplo tri- y tetra-cloropirimidinas o cloruro cianúrico o monoaminas sulfonadas de las series del benceno o naftaleno. Se puede obtener materiales colorantes de propiedades relacionadas, formando primeramente un material colorante azoico de acuerdo con lo descrito bajo (a), hidrolizando para convertir el grupo  $\text{NHR}^3$  a  $\text{NH}_2$  y condensando con los compuestos polihalogenados mencionados más arriba.
5. c) Utilizando un compuesto de diazonio de una amina aromática libre de grupos solubilizantes en agua, se puede obtener materiales colorantes insolubles en agua que son útiles como materiales colorantes dispersos en presencia de agentes dispersantes, por ejemplo celulosa sulfatada o agentes tensioactivos sintéticos o una combinación de agentes humectantes y dispersantes. Para esta finalidad se utiliza una preparación de material colorante que contiene un agente dispersante y el material colorante en estado finamente dividido. Se puede obtener estas preparaciones de material colorante en la manera usual, por ejemplo por molienda del material colorante en presencia del agente dispersante, y utilizarlas para el teñido de acetato de celulosa y tereftalato de polietileno mediante procedimientos convencionales, por ejemplo mediante teñido a  $100^\circ\text{C}$  o más, o en presencia de un vehículo, por ejemplo ácido salicílico, fenol, o ó p-hidroxidifenilo, o mediante un procedimiento de termofijación en el cual se imprima la tela a través de una dispersión del material colorante y se le da un breve tratamiento a una temperatura de  $180\text{--}210^\circ\text{C}$  o posiblemente más. Las aminas aromáticas apropiadas para esta finalidad incluyen por ejem-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

402562

- 7 -



- plo anilinas que contienen hasta 3 sustituyentes elegi-  
dos entre  $\text{NO}_2$ , Cl, Br,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , CN y grupos alcoxicar-  
bonilo o alquilsulfonilo en las posiciones o y p del gru-  
po amino, o aminas que contienen un anillo heterocíclico
5. de cinco miembros que tiene 2 ó 3 heteroátomos, de prefe-  
rencia un átomo de nitrógeno y 1 ó 2 átomos de azufre u  
oxígeno en el núcleo, por ejemplo aminotiazoles, indazo-  
les, triazoles, benzotiazoles y tiadiazoles.
- d) Utilizando un compuesto de diazonio de una ami-  
na aromática que contiene un grupo hidroxilo o carboxilo
10. que se encuentra en posición orto con respecto al grupo  
amino, se obtiene materiales colorantes a los cuales se  
puede convertir, mediante los procedimientos usuales de  
metalización, a complejos de cromo o cobalto que, cuando
15. están libres de grupos ácido sulfónico y ácido carbóxi-  
lico, son dispersables en agua y baños de teñido débilmente  
ácidos, y se los puede utilizar para el teñido de impre-  
sión de fibras de origen animal, por ejemplo seda, cuero  
y especialmente lana, y algunos materiales sintéticos,
20. por ejemplo superpoliamidas y superpoliuretanos, y poli-  
propileno. Para esta finalidad se los puede aplicar me-  
diante baños levemente ácidos, neutros o levemente alcal-  
linos, y especialmente un baño de ácido acético. Se pue-  
de utilizar también complejos de cromo, cobalto o cobre,
25. que contienen grupos ácido sulfónico y obtenidos en una  
manera similar, para teñir lana de acuerdo con lo descri-  
to bajo (a) o se puede hidrolizar y convertir a un colo-  
rante que es reactivo para la celulosa de acuerdo con lo  
descrito bajo (b). Las aminas aromáticas apropiadas para
30. esta finalidad incluyen o-aminofenoles, o-aminonaftoles y



ácido antranílico, y sus derivados que contienen  $\text{SO}_3\text{H}$  y, opcionalmente, sustituyentes  $\text{Cl}$  y/o  $\text{NO}_2$ .

- e) Utilizando un compuesto de diazonio de una amina aromática que contiene un grupo amonio cuaternizado, se obtiene materiales colorantes que se pueden utilizar para el teñido o impresión de muchas fibras sintéticas, por ejemplo cloruro de polivinilo, poliamidas, poliuretanos, tereftalatos de polietileno, y especialmente fibras de poliacrilonitrilo y de cianuro de polivinilideno. Dentro de la expresión fibras de "poliacrilonitrilo" debe considerarse incluida una gama de polímeros que contienen más de 80 %, por ejemplo 80 a 95 %, de acrilonitrilo y el 5 a 20 % restante puede ser por ejemplo acetato de vinilo, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico o ésteres de ácido metacrílico. Comúnmente estos materiales colorantes son levemente sensibles a los electrólitos y manifiestan en parte una solubilidad decididamente buena en agua o solventes polarizados. Se puede llevar a cabo el teñido en medios acuosos neutros o levemente ácidos, de preferencia al punto de ebullición bajo presión atmosférica o a una temperatura y presión más altas. Las amidas apropiadas para esta finalidad incluyen por ejemplo aminoacetofenonas o propiofenonas en que el grupo fenilo o etilo lleva un grupo amonio cuaternizado. Se puede obtener materiales colorantes de propiedades relacionadas, por ejemplo a partir de los obtenidos de acuerdo con lo descrito en el precedente párrafo (c), introduciendo un grupo amonio cuaternizado después de la copulación, por ejemplo formando primeramente un material colo-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

402562

- 9 -



5. rante que contiene un radical alquilo halogenado, y haciendo reaccionar con una amina, o formando primeramente un material colorante que contiene un grupo amino y haciendo reaccionar con un agente alquilante de modo de formar un grupo amonio cuaternario mediante métodos ya conocidos por sí mismos.

Se ilustra la presente invención mediante los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes son en peso.

10.

EJEMPLO 1

- Se disuelve 1,38 partes de p-nitroanilina en una mezcla caliente de 25 partes de agua y 10 partes de ácido clorhídrico concentrado (36°Tw). Se enfría la solución y se la vierte sobre 20 partes de hielo. Se agrega 5 partes de solución de nitrato de sodio 2N y se agita la mezcla entre 0 y 5°C durante 1 h, después de lo cual se destruye el ácido nitroso en exceso mediante la adición de ácido sulfámico acuoso.

20. Se disuelve 2,75 partes de 5-bromo-3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona en agua que se hace levemente alcalina mediante hidróxido de sodio. Se agrega 10 partes de acetato de sodio seguido por la solución del párrafo 1. Se agita la mezcla durante 30 minutos entre 0 y 5°C y se recoge por filtración el precipitado amarillo de 3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metil-5-(4'-nitrofenilazo)-pirid-2-ona. Por recristalización en ácido acético glacial se obtiene agujas que poseen un p.f. de 264°C (Hallado C = 51,9, H = 4,8, N = 19,8 %  $C_{15}H_{15}O_5N_5$  req. C = 52,2, H = 4,4, N = 20,3 %). Este producto es
25. idéntico al producto que se obtiene copulando p-nitroanili
- 30.



na diazcada con 3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona.

En la siguiente manera se puede obtener 5-bromo-3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona.

5. Se disuelve 9 partes de 3-ciano-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona en 100 partes de ácido sulfúrico al 96 % mediante agitación entre 30 y 40°C. En el curso de 1 h se agrega 4 partes de bromo y se agita la solución a 50°C durante 2 h. Se agrega otras 4 partes de bromo en el curso de 1 h y se agita la solución entre 50 y 55°C durante 16 h, después de lo cual se la vierte en 400 partes de agua enfriada con hielo. Se agita la mezcla durante 3 h, se recoge el precipitado por filtración, se le lava con agua fría y se le seca bajo presión reducida a 40°C.
10. Se cristaliza el sólido, que tiene un p.f. de 148-152°C, en acetato de etilo/alcohol de modo de obtener agujas pequeñas que tienen un punto de fusión de 166°C (Hallado C = 39,5, H = 4,0, N = 9,9, Br = 28,4 %  $C_9H_{11}N_2O_3Br$  req. C = 39,3, H = 4,0, N = 10,2, Br = 29,1 %).
15. Se obtiene el mismo producto si se reemplaza las 8 partes de bromo por 6,6 partes de bromuro de potasio.

#### EJEMPLO 2

- Si se reemplaza la 5-bromo-3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona utilizada en el Ejemplo 1 por
25. 2,24 partes de 5-aminocarbonil-1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona, se obtiene un precipitado amarillo de 1,3-dietil-6-hidroxi-4-metil-5-(4'-nitrofenilazo)-pirid-2-ona. Por recristalización en ácido acético glacial se obtiene racimos de agujas, que tienen un p.f. de 188-190°C (Hallado C = 57,9, H = 5,4, N = 17,4 % ( $C_{16}H_{18}O_4N_4$  requiere
- 30.

402562

- 11 -



C = 58,2, H = 5,5, N = 17,0 %), siendo en todo sentido idéntico al producto que se obtiene copulando p-nitroanilina diazoada con 1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona.

5. Se puede obtener en la siguiente manera 5-amino-carbonil-1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona.

- Entre 5 y 10°C se agita vigorosamente 74 partes de  $\alpha$ -etilacetoacetato de etilo y 56,5 partes de cianacetato de etilo y se agrega 200 partes de etilamina acuosa al 70 %. Se agita esta solución entre 50 y 55°C durante 16 h y se la evapora entonces hasta sequedad bajo presión reducida. Se disuelve el jarabe residual en 600 partes de agua y se extrae dos veces en 150 partes de éter. Se trata la fracción acuosa con carbón, se filtra y se acidifica al rojo Congo con ácido clorhídrico (36°Tw). Se agita la mezcla durante 1 h, se recoge el precipitado de 5-ciano-1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona, y se recristaliza en agua de modo de obtener pequeños prismas que tienen un p.f. de 157°C (Hallado C = 63,6, H = 6,7, N = 13,6  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  req. C = 64,0, H = 6,8, N = 13,6 %).
10. Se agrega 6,83 partes de este producto a 36 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agita la solución entre 50 y 55°C durante 16 h, y luego en agua enfriada con hielo (200 partes). Se recoge por filtración el precipitado de 5-amino-carbonil-1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona, se lava tres veces con 50 partes de agua fría y se seca bajo presión reducida a 40°C. El sólido tiene un p.f. de 123-125°C (Hallado C = 56,3, H = 6,7, N = 13,3 %  $C_{11}H_{16}O_3N_2$  req. C = 56,8, H = 7,3, N = 13,1 %).
15. En la siguiente tabla se podrá encontrar otros ejemplos de la presente invención en los cuales se diazoa el
- 20.
- 25.
- 30.

componente diszoico de la columna II y se le copula con la piridona de la columna III.

I	II	III
Ejemplo	Componente diszoico	Componente de copulación
3	<u>o</u> -Nitroanilina	5-aminocarbonil-6-hidroxi-1,3,4-trimetilpirid-2-ona
4	4-metoxi-2-nitroanilina	5-aminocarbonil-1,3-di- <u>n</u> -propil-4-metil-6-hidroxi-2-ona
5	4-metil-2-nitroanilina	3-aminocarbonil-5-bromo-1,4-dimetil-6-hidroxi-2-ona
6	2,4-dinitroanilina	5-aminocarbonil-3- <u>n</u> -butil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
7	2,4-dicloroanilina	5-aminocarbonil-3,4-trimetilen-1-etil-6-hidroxi-2-ona
8	Cloruro de $\beta$ - $\sqrt{4}$ -aminofenilsulfonilamino/etilpiridinilo	5-aminocarbonil-3,4-tetrametilen-1-metil-6-hidroxi-2-ona
9	Clorhidrato de bromuro de <u>m</u> -aminofenil-trimetilamonio	5-aminocarbonil-3,4-tetrametilen-1- <u>n</u> -butil-6-hidroxi-2-ona
10	Acido ortanfílico	3-acetilamino-5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
11	Acido 2-amino-4-benzoilaminobencensulfónico	5-aminocarbonil-3-benzolamino-1,4-dimetil-6-hidroxi-2-ona
12	Acido 2-aminonaftalen-1,5-disulfónico	$\beta$ -aminoetil-5-aminocarbonil-3,4-dimetil-6-hidroxi-2-ona
13	Acido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico	5-aminocarbonil-3,4-pentametilen-1-etil-6-hidroxi-2-ona
14	2-ciano-4-nitroanilina	5-aminocarbonil-1,3-dibencil-4-metil-6-hidroxi-2-ona
15	2-cloro-4-nitroanilina	5-bromo-3,4-dimetil-2,6-dihidroxi-2-piridina
16	Cloruro de $\beta$ - $\sqrt{3}$ -cloro-4-aminofenilsulfonilamino/etilpiridinio	5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-3-metil-6-fenilpirid-2-ona
17	Cloruro de $\beta$ - $\sqrt{2}$ ,5-dicloro-4-aminofenilsulfonilamino/etilpiridinio	5-aminocarbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-6-fenilpirid-2-ona
18	Acido anilina-2,5-disulfónico	m-nitrofenilpirid-2-ona
19	Acido 2-aminonaftalen-1-sulfónico	5-aminocarbonil-5-bromo-1-(2'-clorofenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
20	Acido 4-nitroanilina-2-sulfónico	$\beta$ - $\sqrt{3}$ -aminobencil-5-aminocarbonil-1,4-dimetil-6-hidroxi-2-ona

402562

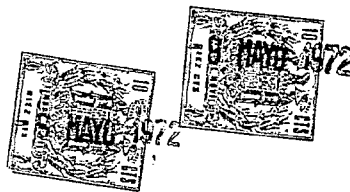
- 12 -

componente diazoico de la columna II y se le copula con la piridona de la columna III.

I Ejemplo	II Componente diazoico	Con
3	o-Nitroanilina	5-aminoc trimetil
4	4-metoxi-2-nitroanilina	5-aminoc 6-hidrox
5	4-metil-2-nitroanilina	3-aminoc 6-hidrox
6	2,4-dinitroanilina	5-aminoc hidroxi-
7	2,4-dicloroanilina	5-aminoc 6-hidrox
8	Cloruro de $\beta$ -[4-aminofenilsulfonilamino]etilpiridinilo	5-aminoc 6-hidrox
9	Clorhidrato de bromuro de m-aminofenil-trimetilamonio	5-aminoc 6-hidrox
10	Acido ortanílico	3-acetil hidroxi-
11	Acido 2-amino-4-benzoilaminobencensulfónico	5-aminoc 5-hidroxi
12	Acido 2-aminonaftalen-1,5-disulfónico	- $\beta$ -aminoc -hidroxi
13	Acido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico	-aminoc -hidroxi
14	2-ciano-4-nitroanilina	-aminoc -hidroxi
15	2-cloro-4-nitroanilina	-bromo-
16	Cloruro de $\beta$ -[3-cloro-4-aminofenilsulfonilamino]etilpiridinio	-aminoc -fenilpi
17	Cloruro de $\beta$ -[2,5-dicloro-4-aminofenilsulfonilamino]etilpiridinio	-aminoc -fenilpi
18	Acido anilina-2,5-disulfónico	-aminoc m-nitrof
19	Acido 2-aminonaftalen-1-sulfónico	-aminoc -hidroxi
20	Acido 4-nitroanilina-2-sulfónico	-[3'-ami metil-6

402562

- 12 bis -



III

Componente de copulación

- aminocarbonil-6-hidroxi-1,3,4-trimetilpirid-2-ona
- aminocarbonil-1,3-di-n-propil-4-metil-hidroxipirid-2-ona
- aminocarbonil-5-bromo-1,4-dimetil-hidroxipirid-2-ona
- aminocarbonil-3-n-butyl-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
- aminocarbonil-3,4-trimetilen-1-etil-hidroxipirid-2-ona
- aminocarbonil-3,4-tetrametilen-1-metil-hidroxipirid-2-ona
- aminocarbonil-3,4-tetrametilen-1-n-butyl-hidroxipirid-2-ona
- acetilamino-5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
- aminocarbonil-3-benzoilamino-1,4-dimetil-hidroxipirid-2-ona
- $\beta$ -aminoetil-5-aminocarbonil-3,4-dimetil-hidroxipirid-2-ona
- aminocarbonil-3,4-pentametilen-1-etil-hidroxipirid-ona
- aminocarbonil-1,3-dibencil-4-metil-hidroxipirid-2-ona
- bromo-3,4-dimetil-2,6-dihidroxipiridina
- aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-3-metil-fenilpirid-2-ona
- aminocarbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-fenilpirid-2-ona
- aminocarbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-nitrofenilpirid-2-ona
- aminocarbonil-5-bromo-1-(2'-clorofenil)-hidroxil-4-metilpirid-2-ona
- 3'-aminobencil-5-aminocarbonil-1,4-etil-6-hidroxipirid-2-ona

402562

- 13 bis -



402562

- 13 -

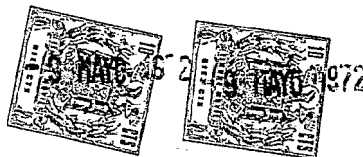
I	II	III
Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copulación
21	Acido 5-nitroanilina-2-sulfónico	5-aminocarbonil-1-ciclohexil-3-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
22	4-β-sulfatoetilsulfonilaniлина	5-aminocarbonil-1,3,4-trimetil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
23	Acido 5-β-sulfatoetilsulfonil-2-aminonaftalen-1-sulfónico	5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-3,4-dimetilpirid-2-ona
24	Acido 2-amino-6-nitrofenol-4-sulfónico	5-aminocarbonil-1-β-aminocetil-6-hidroxi-3,4-dimetilpirid-2-ona
25	Acido 2-aminofenol-4,6-disulfónico	ídem
26	Acido 2-amino-6-clorofenol-4-sulfónico	ídem
27	Acido 1-amino-2-hidroxinaftalen-4-sulfónico	ídem
28	Acido 1-amino-2-hidroxi-6-nitronaftalen-4-sulfónico	ídem
29	3-β-sulfatoetilsulfonilaniлина	5-aminocarbonil-1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona

402562

I Ejemplo	II Componente diazoico	3
21	Acido 5-nitroanilina-2-sulfónico	5-amino hidrox
22	4-8-sulfatoetilsulfonilanilina	5-amino hidroxi
23	Acido 5-8-sulfatoetilsulfonil-2-aminonaftalen-1-sulfónico	5-amino 3,4-dim
24	Acido 2-amino-6-nitrofenol-4-sulfónico	5-amino hidroxi
25	Acido 2-aminofenol-4,6-disulfónico	
26	Acido 2-amino-6-clorofenol-4-sulfónico	
27	Acido 1-amino-2-hidroxinaftalen-4-sulfónico	
28	Acido 1-amino-2-hidroxi-6-nitronaftalen-4-sulfónico	
29	3-8-sulfatoetilsulfonilanilina	-aminoca hidroxi-4

402562

- 13 bis -



---

III  
Componente de copulación

---

5-aminocarbonil-1-ciclohexil-3-etil-6-  
hidroxi-4-metilpirid-2-ona

5-aminocarbonil-1,3,4-trimetil-6-  
hidroxipirid-2-ona

5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-  
3,4-dimetilpirid-2-ona

5-aminocarbonil-1-β-aminoetil-6-  
hidroxi-3,4-dimetilpirid-2-ona

ídem

ídem

ídem

ídem

5-aminocarbonil-1,3-dietil-6-  
hidroxi-4-metilpirid-2-ona

---

EJEMPLO 30

5. Se disuelve 2,68 partes de ácido 1,3-fenilendiami-  
na-4,6-disulfónico en 100 partes de agua agregando solu-  
ción de carbonato de sodio 2N hasta que el pH alcanza a  
4-5. Se enfría la solución hasta 0-5°C y se la agrega a  
una suspensión agitada de 1,95 partes de cloruro cianúri-  
co en una mezcla de 10 partes de acetona, 40 partes de  
hielo, 40 partes de agua y 1 parte de un agente dispersan-  
te. Se agita la mezcla entre 0 y 5°C durante 1 1/2 h, y  
se mantiene el pH entre 4 y 5 mediante la adición ocasio-  
nal de solución de carbonato de sodio 2N. Se agrega 5  
partes de ácido clorhídrico (36°Tw) seguido por un peque-  
ño exceso de solución de nitrito de sodio. Se separa el  
ácido nitroso en exceso mediante el agregado de ácido sul-  
fámico acuoso al 10 %.
10. Se disuelve 2,1 partes de 5-aminocarbonil-3,4-dime-  
til-1-etil-6-hidroxipirid-2-ona en 50 partes de agua me-  
diante la adición de solución de carbonato de sodio 2N has-  
ta que el pH es 8-9. Se enfría la solución a 0-5°C y se  
agrega la solución del párrafo 1. Se eleva lentamente el  
pH hasta 6-7 mediante la adición de solución de carbonato  
de sodio y se agita la mezcla entre 0 y 5°C, pH 6-7, du-  
rante 1 h. Se agrega 2,5 partes de ácido 2-aminonaftalen-  
-5-sulfónico y se agita la mezcla entre 30 y 40°C, pH 6-7,  
durante 1 h. Se la calienta entonces hasta 50-60°C, se la  
salifica hasta 20 % p/v de cloruro de sodio, se enfría a  
10°C y se recoge el producto por filtración, se le lava  
con 50 partes de solución de salmuera al 30 % y se seca  
bajo presión reducida a 40°C. El producto contiene 1,06  
moles de cloro reactivo por cada grupo azo y colorea las
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

402562

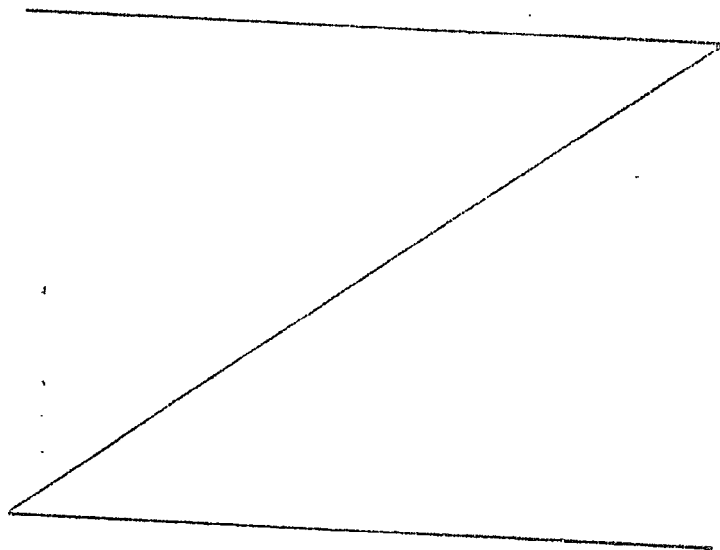
- 15 -



fibras celulósicas, cuando se le aplica en presencia de un agente fijador de ácido, con tonos amarillo verdoso brillantes que tienen buena fijeza a la luz, a los tratamientos de lavado y al cloro.

5. Se puede producir el 5-aminocarbonil-3,4-dimetil-1-etil-6-hidroxipirid-2-ona, necesaria en el precedente ejemplo, en una manera análoga a la 5-aminocarbonil-1,3-dietil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona descrita en el Ejemplo 2, reemplazando las 74 partes de  $\alpha$ -etilacetoacetato de etilo por 67 partes de  $\alpha$ -metilacetoacetato de etilo. El producto tiene un p.f. de 150-152°C (Hallado C = 56,9, H = 6,4, N = 13,8 %.  $C_{10}H_{14}N_2O_3$  requiere C = 57,1, H = 6,7, N = 13,3 %).
- 10.

15. En la siguiente tabla se podrán encontrar otros ejemplos de la presente invención en los cuales se monocila el componente diazoico de la columna II con el agente acilante de la columna III, y se diazoa el producto y se le copula con el componente de copulación de la columna IV.





Ejemplo	I Componente diazoico	III Agente acilante	IV Componente de copulación
31	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triacina	5-amino carbonil-2,6-dihidroxi-3-etil-4-metilpiridina
32	Acido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	2,4-dicloro-6-p-sulfoanilino-s-triacina	5-amino carbonil-3-clorometil-1,4-dimetil-6-hidroxipirid-2-ona
33	ídem	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfonilino)-s-triacina	5-bromo-1,3-dietil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona
34	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-(6'-sulfonyl-2-ilamino)-s-triacina	5-amino carbonil-3-n-butil-6-hidroxi-1-n-propil-4-metilpirid-2-ona
35	ídem	Cloruro de cianúrico	5-amino carbonil-3,4-tetrametil-1-etil-6-hidroxipirid-2-ona
36	ídem	2,4,6-tricloro-5-ciano-pirimidina	5-amino carbonil-3,4-trimetil-6-hidroxi-1-metilpirid-2-ona
37	ídem	2,4,5,6-tetracloropirimidina	5-amino carbonil-3,4-pentametil-6-hidroxi-1-n-propilpirid-2-ona
38	ídem	2,4,6-trifluoro-5-cloro-pirimidina	3-amino carbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-1-(2'-metilfenil)pirid-2-ona
39	Acido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	2,4-dicloro-6-N-sulfometil-anilino-s-triacina	5-bromo-6-hidroxi-1,3,4-trimetil-pirid-2-ona
40	Acido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina	5-amino carbonil-1-bencil-3-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
41	Acido 2,6-naftalendiamina-4,8-disulfónico	Cloruro de 2,3-dicloroquinaxalina-6-carbonilo	5-amino carbonil-3-acetilamino-1,4-dimetil-6-hidroxipirid-2-ona
42	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	Cloruro de β-(4,5-dicloropiridaz-6-onil)-1-propionilo	5-amino carbonil-2,6-dihidroxi-4-metil-3-p-toluenosulfonilamino piridina
43	ídem	Cloruro de β-fenilsulfonilpropionilo	5-amino carbonil-1-etil-6-hidroxi-3-metil-4-fenilpirid-2-ona
44	ídem	Cloruro de 3,6-dicloropiridina-4-carbonilo	3-amino carbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-1-(4'-nitrofenil)pirid-2-ona
45	ídem	2,4,6-tricloropirimidina	3-acetilamino-5-amino carbonil-1-(2',5'-dimetilfenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
46	ídem	5-bromo-2,4,6-tricloro-pirimidina	5-amino carbonil-1-etil-6-hidroxi-1-metil-3-ftalimidopirid-2-ona

402562

- 16 -

I Ejemplo	II Componente diazoico	III Agente acilante	Comp
31	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6- <u>m</u> -sulfoanilino- <u>s</u> -triacina	5-aminoetil-4-
32	Acido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	2,4-dicloro-6- <u>p</u> -sulfoanilino- <u>s</u> -triacina	5-amino-1,4-din
33	ídem	2,4-dicloro-6- <u>2'</u> ,5'-disulfoanilino- <u>7</u> - <u>s</u> -triacina	5-bromo-6-hidro
34	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6- <u>6'</u> -sulfonaft-2-ilamino- <u>7</u> - <u>s</u> -triacina	5-amino-hidroxi-2-ona
35	ídem	Cloruro de cianúrico	5-amino-1-etil-
36	ídem	2,4,6-tricloro-5-ciano-pirimidina	5-amino-6-hidro
37	ídem	2,4,5,6-tetracloropirimidina	5-amino-6-hidro
38	ídem	2,4,6-trifluoro-5-cloro-pirimidina	3-amino-4-metil-2-ona
39	Acido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	2,4-dicloro-6- <u>N</u> -sulfoetil-anilino- <u>s</u> -triacina	5-bromo-pirid-2
40	Acido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina	5-amino-6-hidro
41	Acido 2,6-naftalendiamina-4,8-disulfónico	Cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo	5-amino-1,4-dim
42	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	Cloruro de $\beta$ -(4,5-dicloropiridaz-6-onil)-1-propionilo	5-amino-3-metil-3-piridin
43	ídem	Cloruro de $\beta$ -fenilsulfonilpropionilo	5-amino-3-metil-
44	ídem	Cloruro de 3,6-dicloropiridacina-4-carbonilo	3-amino-xi-4-metil-pirid-2-
45	ídem	2,4,6-tricloropirimidina	3-acetil- <u>2'</u> ,5'-c-4-metil-
46	ídem	5-bromo-2,4,6-tricloro-pirimidina	5-amino-4-metil-

402562

- 16 bis -



IV

Componente de copulación

- 5-aminocarbonil-2,6-dihidroxi-3-etil-4-metilpiridina
- 5-aminocarbonil-3-clorometil-1,4-dimetil-6-hidroxipirid-2-ona
- 5-bromo-1,3-dietil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-3-n-butil-6-hidroxi-1-n-propil-4-metilpirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-3,4-tetrametilen-1-etil-6-hidroxipirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-3,4-trimetilen-6-hidroxi-1-metilpirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-3,4-pentametilen-6-hidroxi-1-n-propilpirid-2-ona
- 3-aminocarbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-1-(2'-metilenil)pirid-2-ona
- 5-bromo-6-hidroxi-1,3,4-trimetil-; pirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-1-bencil-3-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-3-acetilamino-1,4-dimetil-6-hidroxipirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-2,6-dihidroxi-4-metil-3-p-toluensulfonilamino piridina
- 5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-3-metil-4-fenilpirid-2-ona
- 3-aminocarbonil-5-bromo-6-hidroxi-4-metil-1-[4'-nitrofenil]-pirid-2-ona
- 3-acetilamino-5-aminocarbonil-1-[2',5'-dimetilfenil]-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
- 5-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metil-3-ftalimidopirid-2-ona



I Ejemplo	II Componente diazoico	III Agente acilante	IV Componente de copulación
47	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	Cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo	5-aminocarbonil-3,4-dimetil-1-til-6-hidroxipirid-2-ona
48	ídem	Cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-sulfonilo	ídem
49	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	Cloruro de 2-clorobenzotiazol-6-carbonilo	5-aminocarbonil-3,4-dimetil-1-til-6-hidroxipirid-2-ona
50	ídem	Cloruro de 1,4-dicloroftalacina-6-carbonilo	ídem
51	ídem	Cloruro de tetrafluorociclo-butancarbonilo	ídem
52	ídem	Cloruro de trifluorociclo-butencarbonilo	ídem
53	ídem	Cloruro de β-(tetrafluorociclo-butil)acrililo	ídem
54	ídem	Cloruro de β-(trifluorociclo-butenil)acrililo	ídem

402562

- 17 -

I Ejemplo	II Componente diazoico	III Agente acilante	Componen
47	Acido 1,3-fenilendiamina- 4,6-disulfónico	Cloruro de 2,4-dicloropirimidina- 5-carbonilo	5-aminoc etil-6-h
48	ídem	Cloruro de 2,4-dicloropirimidi- na-5-sulfonilo	
49	Acido 1,3-fenilendiamina- 4,6-disulfónico	Cloruro de 2-clorobenzotiazol- 6-carbonilo	-aminoc etil-6-h
50	ídem	Cloruro de 1,4-dicloroftala- cina-6-carbonilo	
51	ídem	Cloruro de tetrafluorociclo- butancarbonilo	
52	ídem	Cloruro de trifluorociclo- butencarbonilo	
53	ídem	Cloruro de $\beta$ -(tetrafluorociclo- butil)acrilóilo	
54	ídem	Cloruro de $\beta$ -(trifluorociclo- butenil)acrilóilo	

402562



---

IV  
Componente de copulación

---

5-aminocarbonil-3,4-dimetil-1-  
etil-6-hidroxi pirid-2-ona

ídem

5-aminocarbonil-3,4-dimetil-1-  
etil-6-hidroxi pirid-2-ona

ídem

ídem

ídem

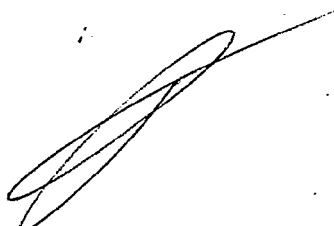
ídem

ídem

---



- N 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
5. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 18 de mayo de 1971, bajo el número 15475/71, accogiéndose por
10. 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COLORANTES AZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 1ª.- Procedimiento para producir colorantes azoicos, caracterizado porque comprende copular un compuesto de diazonio aromático con un compuesto 3,4-disustituido-6-hidroxipirid-2-ona que contiene un átomo de bromo o un grupo aminocarbonilo en la posición 5 del anillo de piridona.
- 20.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una 2-hidroxipirid-6-ona que está sustituida en la posición 4 con un radical alquilo o arilo y en la posición 3 con un grupo alquilo, arilo, amino, acilamino, aminocarbonilo, o que tiene una cadena de
25. átomos que conecta las posiciones 3 y 4 de modo de formar un anillo de 5, 6 ó 7 miembros.
- 

402562



- 19 -

3<sup>a</sup>.- Procedimiento para producir colorantes azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 9 MAYO 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
p. p. Firmados L. Costa Fernández