



409841

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Case 150-3347. 3700/JK/MP.

Memoria Descriptiva

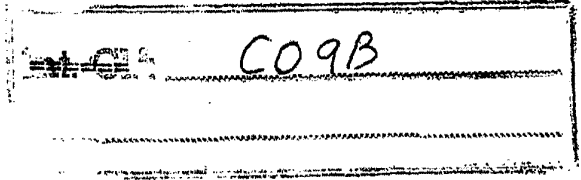
sobre:

Procedimiento para la obtención de compuestos diazoicos de escasa solubilidad.

=====

Solicitante

SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.



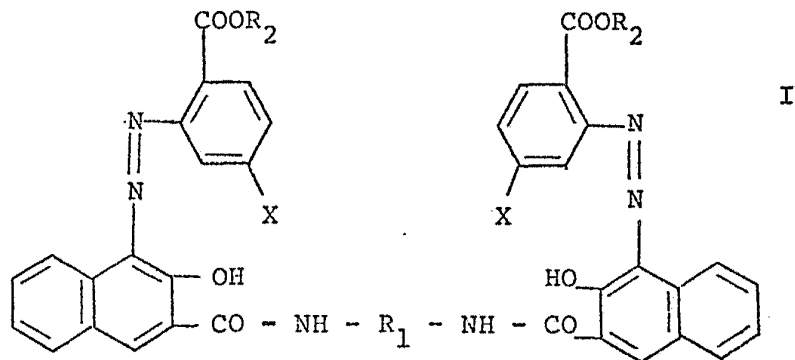
La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de compuestos diazoicos de escasa solubilidad.

La presente invención proporciona, en particular, compuestos de la fórmula I,

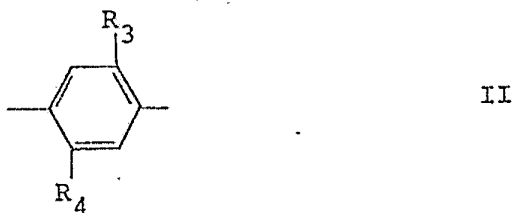
5

- 2 409841

150-3347



en la que R_1 significa 1,4- o 1,5- naftileno
o un radical de la fórmula II,



en la que R_3 y R_4 , que pueden ser iguales o di-
ferentes, significan, cada una,
5 hidrógeno, cloro, bromo, metilo
o metoxi,

los radicales R_2 , que pueden ser iguales o dife-
rentes, significan, cada uno, un
radical alquilo de 1 a 8 átomos
10 de carbono, o el radical fenilo,
y los radicales X, que pueden ser iguales o dife-
rentes, significan, cada uno,
flúor, cloro o bromo.

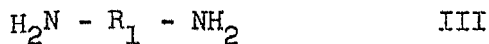


409841

R₁ significa preferiblemente un radical de la
 fórmula II, en la que R₃ y R₄ significan preferen-
 temente hidrógeno, cloro, metilo o metoxi. Los radi-
 cales R₂ son convenientemente iguales y significan,
 5 cada uno, preferiblemente un radical alquilo de 1 a
 8 átomos de carbono, de preferencia metilo. Los ra-
 dicales X son preferiblemente iguales y significan,
 cada uno, preferiblemente cloro.

Los radicales alquilo apropiados contienen
 10 de 1 a 8 átomos de carbono e incluyen radicales al-
 quilo de 1 a 4 átomos de carbono, así como radi-
 cales cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono, por
 ejemplo metilciclohexilo.

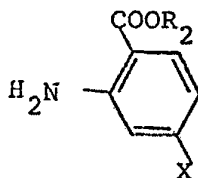
La invención proporciona asimismo un pro-
 cedimiento para la producción de compuestos de la
 15 fórmula I, el que se caracteriza por el hecho de que
 se hace reaccionar ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carb-
 oxílico o un derivado funcional del mismo, con
 (i) un compuesto de la fórmula III,



20 en la que R₁ es como arriba definida,
 y (ii) un derivado diazónico de un compuesto, o
 de compuestos, de la fórmula IV,



409841



IV

en la que R_2 y X son tales como arriba definidas.

Puede observarse que, cuando en el producto final deseado los radicales X o R_2 difieren, se habían empleado derivados diazoicos de dos diferentes compuestos de la fórmula IV.

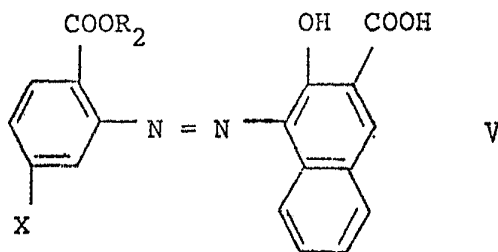
Entre los apropiados derivados funcionales del ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico se incluyen los ésteres, por ejemplo los ésteres de alquilo inferior y, en particular, los haluros de ácido, preferiblemente los cloruros o bromuros de ácido, de preferencia el cloruro de ácido.

Como puede apreciarse, la reacción del ácido naftalen-carboxílico o de un derivado funcional de éste, con el compuesto III y el compuesto o los compuestos diazotado(s) IV, puede llevarse a cabo en secuencia cualquiera. El procedimiento comprende la reacción de condensación y una reacción de copulación, las que pueden efectuarse, por lo general, de acuerdo con métodos convencionales. Sin embargo, como puede observarse, las condiciones más adecuadas



dependen, hasta cierto grado, del orden de la re-
acción y también de si se utiliza un ácido nafta-
leno-carboxílico libre o de si se utiliza un de-
rivado funcional del mismo.

- 5 De acuerdo con un método de ejecución del
procedimiento, se copula el ácido naftaleno-carb-
oxílico o un derivado funcional de éste con el (los)
compuesto(s) diazotado(s) de la fórmula IV, para pro-
porcionar un compuesto o compuestos de la fórmula V



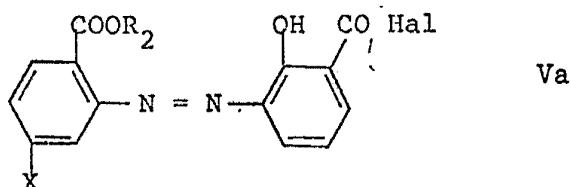
- 10 en la que R_2 y X son como arriba definidas,
o un derivado funcional del mismo.

Los compuestos de la fórmula V o sus deri-
vados funcionales se pueden condensar luego con la
diamina de la fórmula III.

- 15 De acuerdo con este método, conviene em-
plear el ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico para
proporcionar el ácido libre de la fórmula V, al
cual conviene halogenar luego para proporcionar el
(los) compuesto(s) de la fórmula Va,



409841



en la que R_2 y X son tales como arriba definidas,
y Hal significa cloro o bromo.

5 La halogenación se lleva a cabo de manera convencional, por ejemplo con un cloruro o un bromuro de fósforo o con cloruro o bromuro de tionilo, y convenientemente en un disolvente orgánico inerte, preferiblemente un disolvente aromático, tal como tolueno, xileno, nitrobenzeno o un clorobenceno, eventualmente en mezcla con dimetilformamida o di-

10 metilacetamida. Conviene efectuar la halogenación a una temperatura que puede llegar hasta la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

Se puede efectuar la condensación subsiguiente con la diamina de la fórmula III de manera convencional. Así, por ejemplo, al emplearse un compuesto o compuestos de la fórmula Va, conviene efectuar la condensación a temperaturas comprendidas entre 70° y 150°C en un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente aromático, de preferen-

15

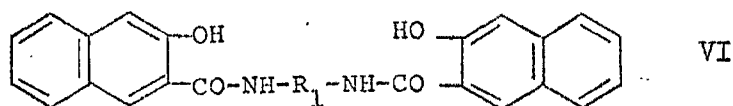


409841

5 cia en el mismo disolvente que se utiliza para
la producción de los compuestos Va. En este caso,
conviene no aislar el compuesto Va antes de la re-
acción de condensación, sino eliminar simplemente
el agente de halogenación en exceso. Los disolven-
tes preferidos son los compuestos nitro aromáticos,
líquidos a la temperatura ambiente, por ejemplo el
nitrotolueno o el nitrobenzeno, así como el tri-
clorobenceno.

10 Al emplearse un compuesto de la fórmula
Va, conviene efectuar la reacción de condensación
en presencia de un agente aceptor de ácidos, por
ejemplo un acetato, bicarbonato o carbonato de un
metal alcalino, anhídros, o una base orgánica, tal
15 como la piridina.

De acuerdo con otro método de ejecución
del procedimiento de la invención, se condensa el
ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico o un deriva-
do funcional del mismo, con la diamina de la fórmu-
20 la III, para proporcionar un compuesto de la fórmu-
la VI,



en la que R_1 es tal como definida más arriba.



409841

A continuación se puede copular el compuesto de la fórmula VI con el compuesto o los compuestos diazotado(s) IV.

5 La condensación se puede efectuar de modo conocido, por ejemplo en un disolvente orgánico inerte, anhidro, p.ej. en disolventes aromáticas, tales como los mencionados anteriormente. Al emplearse ácido naftaleno-carboxílico libre, conviene efectuar la condensación en presencia de un agente de condensación, por ejemplo en tricloruro de fósforo.

10 La subsiguiente reacción de copulación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo, se puede agregar lentamente una solución alcalina del compuesto de la fórmula VI a una solución, ajustada preferiblemente a un pH de 4 - 5, del compuesto o de los compuestos diazotado(s) IV.

15 Los compuestos de la fórmula I resultantes se pueden aislar y purificar de acuerdo con técnicas convencionales.

20 Los compuestos de las fórmulas III y IV y sus derivados diazotados, así como el ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico y los derivados funcionales de éste o son conocidos o pueden producirse de manera usual partiendo de materias disponibles.



409841

Los compuestos de la fórmula I, en especial después del acondicionamiento usual para los pigmentos, son pigmentos adecuados para el teñido de masas de materiales poliméricos sintéticos, entre las cuales se entienden los polímeros sintéticos y resinas sintéticas conteniendo disolventes o libres de disolventes, incluyendo los recubrimientos de superficie a base oleosa o acuosa, las lacas y esmaltes de las más distintas composiciones, y las soluciones de hilado. Entre los materiales poliméricos apropiados se incluyen la rayón viscosa, el acetato de celulosa, el polietileno, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, la goma y los "poroméricos" (cuero sintético). Los compuestos de la fórmula I son adecuados asimismo como pigmentos en tintes por estampación, para el teñido de masas de papel, para la estampación de pigmentos y para el recubrimiento de textiles.

Los nuevos compuestos se pueden aplicar de acuerdo con métodos de aplicación normalmente utilizados. Los nuevos pigmentos tienen excelente transparencia, estabilidad al calor, solidez a la luz, resistencia a la migración, así como solidez a la sobrepulverización, a los disolventes y a las intemperies.

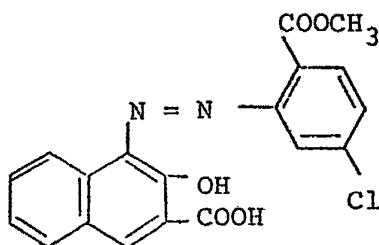


409841

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención. Las partes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

- 5 40,4 partes del ácido monoazocarboxílico seco, correspondiente a la fórmula VII,



VII

- formado mediante copulación de éster metílico del ácido 4-cloroantranílico diazotado con ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico, se introducen en
- 10 480 partes de orto-diclorobenceno conteniendo 1 parte de dimetilformamida y 18 partes de cloruro de tionilo. Se calienta la solución de reacción hasta 105-110° y se la mantiene en esta temperatura, agitando, durante 6 horas. Después de enfriar la solución hasta 70-80°, se destila en vacío tanto el exceso de cloruro de tionilo como una pequeña cantidad del orto-diclorobenceno. A la solución permanente se le agregan 5,4 partes de para-
- 15 fenileno-diamina y se la mantiene en 105-110°, agi-



409841

5 tando, durante 15 horas, después de lo cual el pigmento precipita en forma finamente cristalina, insoluble. Aún en caliente, se separa el disolvente del producto, y éste se lava, primero con orto-diclorobenceno caliente, luego con metanol y, finalmente, con agua. A continuación se lo seca en vacío a 80° aproximadamente. El pigmento rojo así obtenido tiene un area de superficie específica media de 45-50 m²/g aproximadamente.

10 Si, después de la formación del cloruro de ácido del ácido monoazocarboxílico correspondiente a la fórmula (VI) se libera éste completamente del disolvente y si se lo disuelve nuevamente en orto-diclorobenceno antes de seguir reaccionándolo,
15 se obtiene un pigmento con un area de superficie específica media de 19-20 m²/g aproximadamente. Ambos pigmentos se pueden convertir mediante molidura con una sal, sin modificación estructural, en formas más amarillas con un area de superficie
20 específica de 110-120 m²/g aproximadamente.

EJEMPLO 2

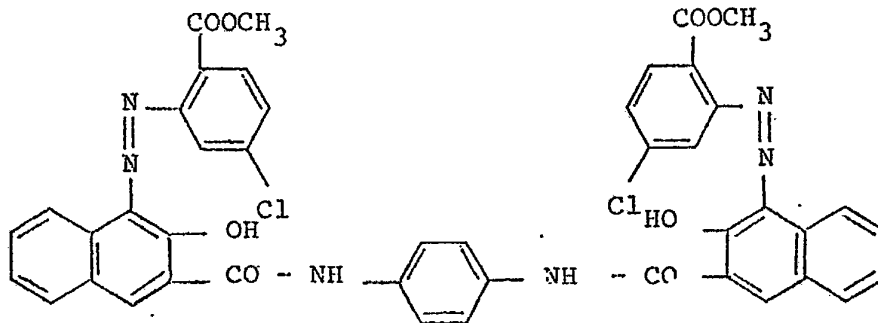
Se repite el proceso descrito en el Ejemplo 1, pero, en lugar de 480 partes de orto-diclorobenceno, se utilizan 440 partes de nitrobenzeno. Se



5 obtiene un pigmento con un matiz rojo tirando considerablemente más a azul y cuyo area de superficie específica media es del orden de 63 m²/g. Este pigmento puede transformarse asimismo - sin cambio estructural - en una forma más amarilla mediante molturación similar en presencia de una sal; esta forma tiene un area de superficie específica media de 100-105 m²/g aproximadamente, y también presenta una tonalidad tirando mucho más a azul que el pigmento correspondiente producido de acuerdo con el

10 Ejemplo 1 y seguidamente molturado del mismo modo.

Los pigmentos producidos en los Ejemplos 1 y 2 tienen la estructura siguiente:



Ejemplo de Teñido

15 Se agregan 0,2 partes del pigmento obtenido según el Ejemplo 2 y 5 partes de dióxido de titanio a una mezcla de partida que tiene la composición siguiente:



409841

- 63 partes de una emulsión de cloruro polivinílico
- 32 partes de dioctil-ftalato,
- 3 partes de un agente ablandador comercial de epoxi,
- 5 1,5 parte de un estabilizador comercial (un complejo de bario/cadmio) y
- 0,5 parte de un quelato comercial


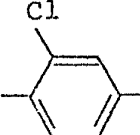
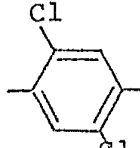
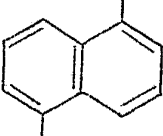
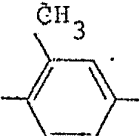
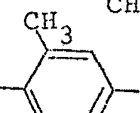
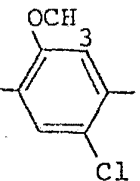
y se mezcla íntimamente con agitación. En un molino de bolas, entre dos bolas calentadas a 160°, se elabora la mezcla y se la hace rodar a 20 y 25 revoluciones por minuto a fin de obtener una fuerza de fricción que mejora la distribución del pigmento. Se extrusiona la mezcla en forma de película de 0,3 mm de espesor, que queda pigmentada en un matiz rojo tirando a azul y que muestra excelentes solidez a la luz y a la migración, así como estabilidad al calor.

La Tabla siguiente muestra compuestos de la fórmula I, en la que A, R₂ y X son tales como definidas en dicha tabla, producidos según los Ejemplos 1 o 2, así como la tonalidad de dichos compuestos en cloruro polivinílico lograda de acuerdo con el Ejemplo de teñido precedente.



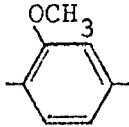
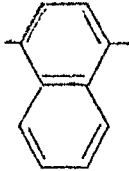
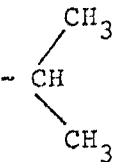
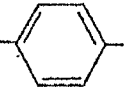
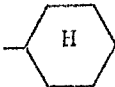
409841

TABLA

Ejemplo No.	R ₁	R ₂	X	matiz en cloruro polivinílico
3		-C ₂ H ₅	Cl	rojo-naranja
4		do	do	do
5		do	do	marrón
6	do	do	Br	do
7		-CH ₃	Cl	do
8		do	do	do
9		do	do	do
10		do	Br	do



409841

Ejemplo No.	R ₁	R ₂	X	matiz en cloruro polivinílico
11		-CH ₃	Cl	marrón
12			do	do
13		-C(CH ₃) ₃	do	rojo-naranja
14	do	-C ₆ H ₅	do	do
15	do		do	do
16	do	2-metil-ciclo-hexilo	do	do

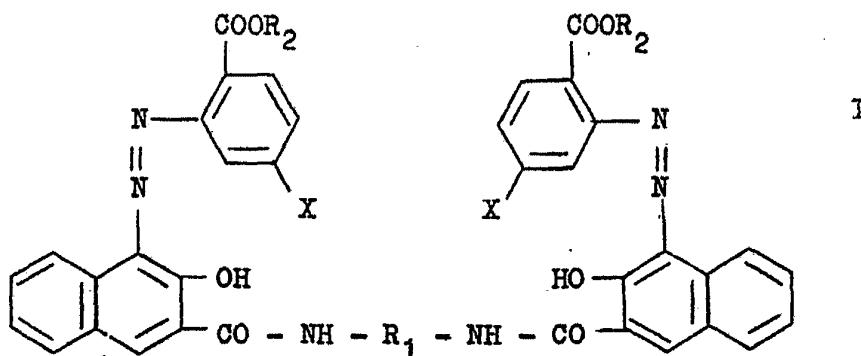


- 16 - 409841

- N O T A -

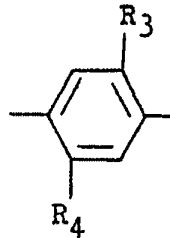
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se
hace constar que el invento corresponde a una Solicitud
de Patente, presentada en Suiza, con fecha 22 de diciembre
de 1.971, bajo el número 18716/71, acogiéndose por lo tan-
10 to a los beneficios que conceden los Convenios Internacio-
nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del re-
ferido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA
OBTENCION DE COMPUESTOS DIAZOICOS DE ESCASA SOLUBILIDAD;
15 caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos
diazóicos de escasa solubilidad, de fórmula I,



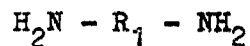


en la que R_1 significa 1,4 - ó 1,5-naftileno o un radical de la fórmula II,



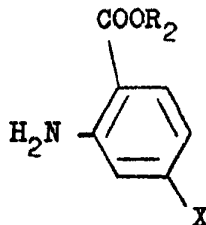
II

en la que R_3 y R_4 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, hidrógeno, cloro, bromo, metilo o metoxi, los radicales R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada uno, un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, o el radical fenilo, y los radicales X, que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada uno, flúor, cloro o bromo, caracterizado porque se hace reaccionar ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico o un derivado funcional del mismo, con (i) un compuesto de la fórmula III,



III

en la que R_1 es tal como arriba definida, y (ii) un derivado de diazonio de un compuesto, o de compuestos de la fórmula IV,



IV

409841

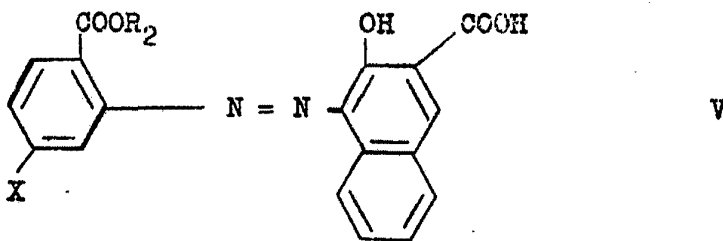


- 18 -

en la que R_2 y X son tales como definidas más arriba.

2ª.- Procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula I, definida en la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa el apropiado compuesto (s) de la fórmula V,

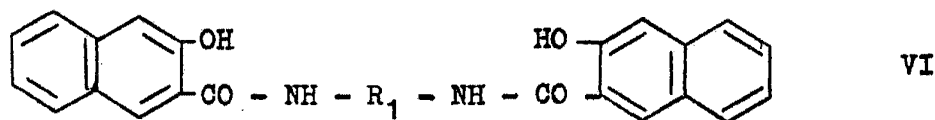
5



en la que X y R_2 son tales como definidas en la reivindicación 1, o un derivado funcional de éste, con el compuesto apropiado correspondiente a la fórmula III, definida en la reivindicación 1.

10

3ª.- Procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula I, definida en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se copula un compuesto de la fórmula VI,



en la que R_1 es tal como definida en la reivindicación 1, con el apropiado compuesto (s) diazotado (s) de la fórmula IV, definida en la reivindicación 1.

15

Handwritten signature or scribble.

409841



- 19 -

4^a.- Procedimiento para la obtención de compuestos diazoicos de escasa solubilidad, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5

Madrid

25 ABR. 1978

SANDOZ A.G.

J. GÓMEZ ACEVEDO Y C^{IA} DE
p. p. Firmador: L. García Fernández