

410375



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 082-Sp.

F.C. 26-2-75

Int. Cl.² C 09 B

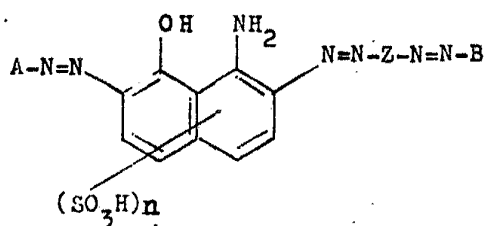
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
TRIAZOICOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar colorantes triazoicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula general



(I)

en la que A significa el resto de un componente diazoico aromá-
tico-carbocíclico o aromático-heterocíclico, Z significa un
resto naftileno-1,5, en caso dado sustituido, B significa el
resto de un componente de copulación y n representa 1 ó 2.

5.

Restos A adecuados son, especialmente,

los restos fenilo y naftaleno que llevan los sustituyentes usua-
les en la química de los productos azóicos, por ejemplo, sulfo,
halógeno, tal como cloro y bromo, alquilo, especialmente alqui-

10.

lo C_1-C_4 tal como metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo,
alcoxi, especialmente alcoxi C_1-C_4 , tal como metoxi, etoxi,
propiloxi, butiloxi, isopropiloxi, isobutiloxi, nitro, ciano,
amino, acilamino, alquilsulfonilo, especialmente C_1-C_4 -alquil-

15.

sulfonilo, tal como metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsul-
fonilo ó isopropilsulfonilo, arilsulfonilo, especialmente fe-
nilsulfonilo, tolilsulfonilo, aralquilsulfonilo, tal como ben-
cilsulfonilo, hidroxilo, carboxilo, carbalcoxi, especialmente con
1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi, carbonamida, sul-
fonamida.

20.

Los restos alquilo, arilo y aralquilo
pueden llevar aquí ulteriores sustituyentes, por ejemplo, OH,
CN, halógenos, tal como Cl ó Br, nitro, carboxilo, carbalcoxi,
carboxilamida, sulfo, sulfonamida.

Los grupos amino, sulfonamida y carboxi-



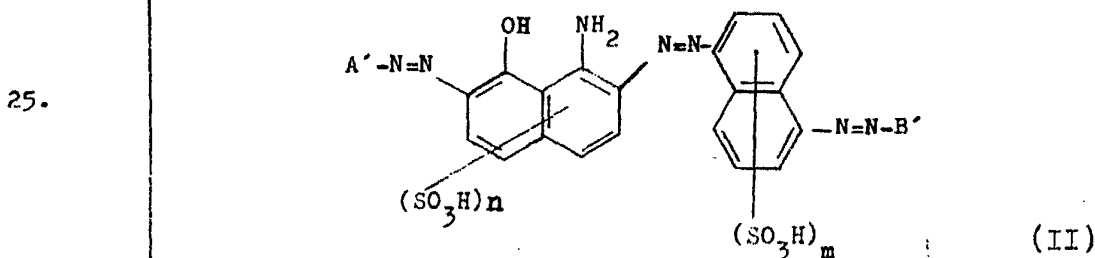
5. lamida pueden estar mono- y disustituidos en el nitrógeno, por ejemplo, por alquilo, especialmente alquilo C₁-C₄, arilo, especialmente fenilo y aralquilo, especialmente fenilalquilo, tal como fenil-C₁-C₄-alquilo, pudiendo los mencionados sustituyentes estar ulteriormente sustituidos como más arriba se ha indicado.

10. Bajo grupos acilamino se entienden especialmente los grupos alquilcarbonil-, arilcarbonil-, aralquilcarbonil-, alquilsulfonil-, arilsulfonil- y aralquilsulfonilamino, significando alquilo especialmente alquilo C₁-C₄, en caso dado sustituido, arilo, especialmente fenilo, en caso dado sustituido, y aralquilo, fenil-C₁-C₄-alquilo, en caso dado sustituido.

15. Los restos B adecuados son especialmente los restos de componentes de copulación de la serie aminobenceno, hidroxibenceno, aminonaftaleno, hidroxinaftaleno, ariluro de ácido acetoacético, así como los restos de componentes de copulación heterocíclicos, por ejemplo los restos de la serie pirazolónica. Estos componentes de copulación pueden llevar

20. los sustituyentes usuales en la química de los productos azoicos, por ejemplo, los sustituyentes arriba mencionados.

Colorantes preferentes son aquí aquellos que, en forma de ácido libre, corresponden a la fórmula





en la que A' significa fenilo, en caso dado sustituido por halógeno, especialmente cloro o bromo, alquilo, C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, nitro, ciano, acilamino, hidroxí o sulfo, B' significa el resto de un componente de copulación de la serie hidroxifenilo, aminofenilo, hidroxinaftilo ó aminonaftilo o el resto de un componente de copulación CH-acido y n representa 1 ó 2 y m representa 0, 1 ó 2.

5.

Bajo componentes CH-acidos se entienden aquí especialmente los componentes de copulación de la serie ariluro de ácido acetoacetico y de la serie pirazol.

10.

Restos A ó bien A' adecuados son, por ejemplo: fenilo, 2-sulfofenilo, 3-sulfofenilo, 4-sulfofenilo, 4-cloro-2-sulfo-fenilo, 2,4-disulfofenilo, 2,5-disulfofenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetil-fenilo,

15.

2,5-dimetil-fenilo, 2-metil-4-sulfofenilo, 2-metil-5-sulfofenilo, 2-metoxi-fenilo, 4-metoxi-fenilo, 2,4-dimetoxi-fenilo, 2,5-dimetoxi-fenilo, 2-metil-5-metoxi-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 4-cloro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 3,4-dicloro-fenilo, 3,5-dicloro-fenilo, 5-cloro-

20.

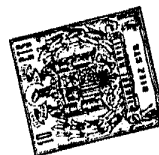
2-metil-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 3-acetilamino-fenilo, 4-acetalamino-fenilo, 3-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 4-(2-sulfo-4-nitro-fenil)-amino-fenilo, 2-cloro-4-nitro-fenilo, 5-cloro-2-nitro-fenilo, 4-cloro-2-nitro-fenilo, 2-sulfo-4-nitro-fenilo,

25.

5-nitro-2-metil-fenilo, 4-nitro-2-metil-fenilo, 1-naftilo, 4-sulfo-naftilo, 7-sulfo-naftilo, 3,6-disulfo-1-naftilo, 3,7-disulfo-1-naftilo, 5,7-disulfo-1-naftilo, 5-sulfo-2-naftilo, 6-sulfo-2-naftilo, 7-sulfo-2-naftilo, 8-sulfo-2-naftilo, 3,6-disulfo-2-naftilo, 4,8-disulfo-2-naftilo, 6,8-disulfo-2-naftilo, 5,7-disulfo-2-naftilo, 3,6,8-trisulfo-2-naftilo.

30.

Restos B, ó bien B', adecuados son, por



- ejemplo: 4-hidroxi-fenilo, 2-cloro-4-hidroxi-fenilo, 2,5-dicloro-4-hidroxi-fenilo, 3-metil-4-hidroxi-fenilo, 3-metil-2-cloro-4-hidroxi-fenilo, 2-metil-4-hidroxi-fenilo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-fenilo, 2,4-dihidroxi-fenilo, 2-metoxi-4-hidroxi-fenilo,
5. 2,4-diamino-fenilo, 2-dimetilamino-4-amino-fenilo, 5-cloro-2,4-diamino-fenilo, 5-metil-2,4-diamino-fenilo, 5-nitro-2,4-diamino-fenilo, 5-metoxi-2,4-diamino-fenilo, 2-acetilamino-4-dietilamino-fenilo, 2-(2'-metil-fenilamino)-4-hidroxi-fenilo, 2-amino-4-hidroxi-fenilo, 2-amino-4-hidroxi-5-cloro-fenilo,
10. 3-carboxi-4-hidroxi-fenilo, 3-sulfo-4-hidroxi-fenilo, 2-hidroxi-naftilo, 1,6-dihidroxi-naftilo, 1-hidroxi-3-sulfo-naftilo, 1-hidroxi-4-sulfo-naftilo, 1-hidroxi-3,6-disulfo-naftilo, 1-hidroxi-5-sulfo-naftilo, 1-hidroxi-6-sulfo-naftilo, 1-hidroxi-7-sulfo-naftilo, 1-hidroxi-3,7-disulfo-naftilo, 1-hidroxi-3,8-disulfo-naftilo, 2-hidroxi-6-sulfo-naftilo, 2-hidroxi-7-sulfo-naftilo, 2-hidroxi-8-sulfo-naftilo, 2-hidroxi-3,6-disulfo-naftilo, 2-hidroxi-6,8-disulfo-naftilo, 1-amino-4-sulfo-naftilo, 1-amino-5-sulfo-naftilo, 1-amino-6-sulfo-naftilo, 1-amino-7-sulfo-naftilo, 1-amino-3,6-disulfo-naftilo,
15. 2-amino-3,6-disulfo-naftilo, 2-amino-4,7-disulfo-naftilo, 2-amino-4,8-disulfo-naftilo, 2-amino-6,8-disulfo-naftilo, 2-amino-5,7-disulfo-naftilo, 1-amino-7-hidroxi-naftilo, 2-amino-7-hidroxi-naftilo, 1-amino-5-hidroxi-7-sulfo-naftilo, 1-amino-7-hidroxi-3-sulfo-naftilo, 1-amino-8-hidroxi-4-sulfo-naftilo,
20. 1-amino-8-hidroxi-2,4-disulfo-naftilo, 1-amino-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftilo, 1-amino-8-hidroxi-4,6-disulfo-naftilo, 2-amino-5-hidroxi-7-sulfo-naftilo, 2-amino-5-hidroxi-1,7-disulfo-naftilo, 2-amino-6-hidroxi-8-sulfo-naftilo, 2-amino-8-hidroxi-6-sulfo-naftilo, ó el resto de un componente de copulación
25. CH-acido, tal como 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5), 1-(3-nitro-
- 30.

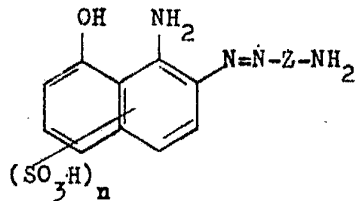


fenilo)-3-metilo-pirazolona-(5), 1-(4-metil-fenilo)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(3-sulfo-fenilo)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(6-cloro-3-sulfo-fenilo)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(4-sulfo-fenilo)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(2-cloro-4-sulfo-fenilo)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(4-sulfo-2-metil)-3-metil-pirazolona-(5) ó bién, anilida del ácido acetoacético, toluidida del ácido acetoacético.

5.

El procedimiento para preparar los nuevos colorantes de fórmula (I) ó bién (II) se caracteriza porque colorantes azoicos diazotados de fórmula

10.



(III)

en la que A, Z y n tienen el significado arriba indicado, en secuencia arbitraria se copulan con aminas diazotadas A-NH₂ y componentes de copulación de fórmula

15.



(IV)

donde A y B tienen el significado arriba indicado.

Aminas adecuadas son, por ejemplo anilina, ácido 2-aminobencenosulfónico, ácido 3-aminobencenosulfónico, ácido-4-aminobencenosulfónico, ácido 4-aminobenceno-1,3-disulfónico, ácido 3-aminobenceno-1,4-disulfónico, ácido 2-amino-5-cloro-bencenosulfónico, 2-metil-anilina, 3-metil-anilina, 4-metil-anilina, 2,4-dimetilanilina, 2,5-dimetilanilina, ácido 3-metil-4-amino-bencenosulfónico, ácido 4-metil-3-amino-bencenosulfónico, 2-metoxi-anilina, 2,4-dimetoxi-anilina, 2,5-dimetoxi-anilina, 2-metil-5-metoxi-anilina, 2-cloroanilina, 3-cloroanilina, 4-cloroanilina, 2,4-dicloroanilina, 2,5-dicloro-

20.

25.



- roanilina, 3,4-dicloroanilina, 3,5-dicloroanilina, N-acetil-1,3-diaminobenceno, N-acetil-1,4-diaminobenceno, 5-cloro-2-metil-anilina, 4-cloro, 2-metil-anilina, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitro-anilina, 5-cloro-2-nitro-anilina, 4-cloro-2-nitro-anilina, ácido 2-amino-5-nitro-bencenosulfónico, ácido 2-(4-aminofenil)-5-nitro-bencenosulfónico, 5-nitro-2-metil-anilina, 4-nitro-2-metil-anilina, 1-naftilamina, ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico, ácido 1-amino-naftalin-7-sulfónico, ácido 1-amino-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 1-amino-naftalin-3,7-disulfónico, ácido 1-amino-naftalin-5,7-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico, ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico, ácido 2-amino-naftalin-7-sulfónico, ácido 2-amino-naftalin-8-sulfónico, ácido 2-amino-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-6,8-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-5,7-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-3,6,8-trisulfónico, ácido dehidrotiotoluidinsulfónico, 2-aminobenzotiazol.
- Componentes de copulación (IV) adecuados son, por ejemplo: fenol, 3-cloro-fenol, 2,5-dicloro-fenol, 2-metil-fenol, 2-metil-3-clorofenol, 3-metil-fenol, 2,5-dimetil-fenol, 1,3-dihidroxi-benceno, 3-metoxi-fenol, 1,3-diaminobenceno, N,N-dimetil-1,3-diaminobenceno, 4-cloro-1,3-diaminobenceno, 4-metil-1,3-diaminobenceno, 4-nitro-1,3-diaminobenceno, 1-acetilamino-3-dietilamino-benceno, 1-(2'-metil-fenilamino)-3-hidroxi-benceno, 1-amino-3-hidroxi-benceno, 1-amino-3-hidroxi-4-cloro-benceno, ácido 3-hidroxi-benzóico, ácido 2-hidroxi-bencenosulfónico, 2-hidroxinaftalina, 1,6-dihidroxinaftalina, ácido 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-5-sulfónico, ácido 1-hidroxi-



- naftalin-6-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-3,7-disulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-3,8-disulfónico, ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico, ácido 2-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, ácido 2-hidroxi-naftalin-8-sulfónico, ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 2-hidroxi-naftalin-6,8-disulfónico, ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico, ácido 1-amino-naftalin-5-sulfónico, ácido 1-amino-naftalin-6-sulfónico, ácido 1-amino-naftalin-7-sulfónico, ácido 1-amino-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-4,7-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-6,8-disulfónico, ácido 2-amino-naftalin-5,7-disulfónico, 1-amino-naftalin-7-hidroxi-naftalin, 2-amino-naftalin-7-hidroxi-naftalina, ácido 1-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, ácido 1-amino-7-hidroxi-naftalin-3-sulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-2,4-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico, ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-1,7-disulfónico, ácido 2-amino-6-hidroxi-naftalin-8-sulfónico, ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico, ó 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5), 1-(3-nitro-fenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(4-metil-fenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(3-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(6-cloro-3-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(4-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(2-cloro-4-sulfo-fenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(4-sulfo-2-metil)-3-metil-pirazolona-(5).

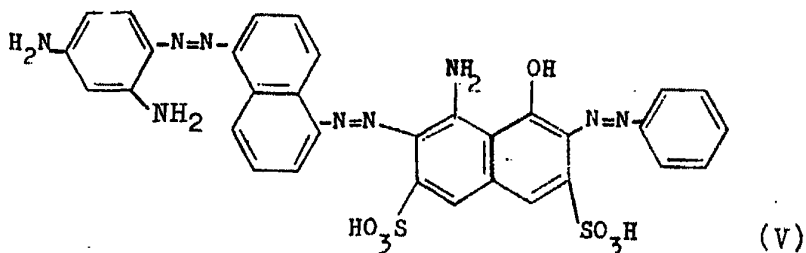
- Diaminas adecuadas son, por ejemplo: 1,5-diaminonaftalina, ácido 1,5-diaminonaftalin-3-sulfónico y ácido 1,5-diaminonaftalin-3,7-disulfónico.



Los nuevos colorantes son excelentemente adecuados para teñir y estampar materiales textiles naturales y sintéticos que contienen grupos hidroxilo y nitrógeno, cuero inerte, así como también, por ejemplo, fibras de celulosa en todos los estados de elaboración, especialmente de algodón y celulosa regenerada. Se obtienen teñidos verde hasta negros con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 1

Se diazotan 23 g de dihidrocloruro de 1,5-diaminonaftaleno en una mezcla de 300 cc de agua y 30 cc de ácido clorhídrico al 30 %, bajo adición de hielo, a 0 a 5°C con 13,8 g de nitrito sódico. A continuación se mezcla con 13 g de ácido naftalen-1,6-disulfónico, se amortigua con solución de sosa al 17 % a un pH de 2 y se vierte una solución neutra de 29,3 g de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico en 150 cc de agua. Con acetato sódico se amortigua lentamente a un pH de 2,5. Terminada la copulación se agrega una solución diazótica, obtenida en forma conocida a partir de 8,7 partes de anilina, al producto de copulación de medio lado enfriado previamente a 5°C. Con sosa se ajusta a un pH de 9 a 10. Se mezcla con una solución de 10,1 g de 1,3-diaminobenceno en 30 cc de agua y se sigue agitando durante la noche. El colorante que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula





se aísla y se seca . Tiñe el algodón de color negro.

Empleando en este ejemplo, en lugar de 1,3-diaminobenceno, 8,8 g de fenol, se obtiene un colorante que, sobre algodón, da tonalidades de color verde.

Trabajando como se ha indicado en el ejemplo 1, empleando dihidrocloruro de 1,5-diaminonaftaleno, pero utilizando los componentes diazoicos indicados en la tabla 1, los ácidos 1-amino-8-hidroxinaftalensulfónicos indicados en la columna II y los componentes de copulación mencionados en la columna III, se obtienen asimismo valiosos colorantes que tiñen el algodón en las tonalidades indicadas en la columna IV.

TABLA 1

Nº	I	II	III	IV
2	anilina	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	1-amino-3-hidroxi-benceno	negro
3	anilina	"	1,3-diamino-4-nitro-benceno	negro
4	anilina	"	1,3-diamino-4-nitro-benceno	verde
5	ácido 1-amino-benzol-4-sulfónico	"	1,3-diamino-benceno	negro
6	"	"	1-(2'-metilfenilamino)-3-hidroxi-benceno	negro
7	"	"	1-acetil-amino-3-diatilamino-benceno	negro



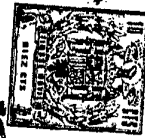
Nº	I	II	III	IV
8	N-acetil- 1,4-diamino benceno	acido 1-ami- no-8-hidroxi naftalin-3,6- disulfónico	1,3-diamino- benceno	negro
9	"	"	fenol	verde
10	"	"	1,3-diamino- 4-metil-ben- ceno	negro
11	"	"	1-(2'-metil- fenilamino)- 3-hidroxi- benceno	negro
12	"	"	1-acetilami- no-3-diatila nino-benceno	negro
13	anilina	"	"	negro
14	anilina	"	1-amino-3- hidroxi-4- metilbenceno	negro
15	anilina	"	1-hidroxi-2- metilbenceno	verde
16	anilina	"	1,3-diamino- 6-metoxi-ben- ceno	negro
17	1-amino-2- cloro-benceno	"	fenol	verde
18	"	"	1,3-diamino- benceno	negro
19	1-amino-4- nitrobenceno	"	"	negro
20	"	"	1-amino-3- hidroxiben- ceno	negro
21	1-amino-4- metilbenceno	"	fenol	verde



Nº	I	II	III	IV
22	anilina	ácido-1-amino-8-hidroxi-3,6-disulfónico	ácido-5-amino-naftalin-1-sulfónico	negro
23	ácido-1-amino-4-nitro-benzol-2-sulfónico	"	2,7-diamino-naftalina	negro
24	1-amino-2,5-diclorobenceno	"	fenol	verde
25	1-amino-naftalina	"	fenol	verde
26	anilina	"	1-amino-3-hidroxi-4-clorobenceno	negro
27	anilina	"	fenol	verde
28	anilina	"	1,3-diaminobenceno	negro
29	anilina	"	ácido-2-hidroxi-benzóico	verde
30	N-acetil-1,4-diaminobenceno	"	1,3-diaminobenceno	negro

Ejemplo 31

Se diazotan 23 g de dihidrocloruro de 1,5-diaminonaftaleno como se ha indicado en el ejemplo 1 y se copula con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico. Terminada la copulación se mezcla con una solución de 10,1 g de 1,3-diaminobenceno en 30 cc de agua y con lejía sódica diluida se ajusta lentamente a un pH de 6,5-7. Se sigue agitando

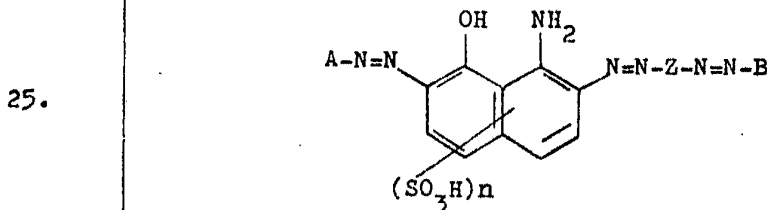


5. durante media hora y con lejía sódica diluida se ajusta a un pH de 9. Después de una hora se agregan 15 g de sosa y se vierte una solución diazónica, obtenida en forma conocida a partir de 8,7 partes de anilina. Se sigue agitando durante la noche a un pH de 8,5 a 9 y el colorante se aísla a un pH de 3 a 4. El colorante así obtenido es idéntico al producto descrito en el ejemplo 1.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente 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 Alemania, bajo el número y la fecha siguiente: P 22 00 15. 586.3 de 7 de Enero de 1.972, acogiéndose por 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 una Patente de Invención por 20 años 20. en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES TRIAZOICOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes triazoicos, que en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula



mg

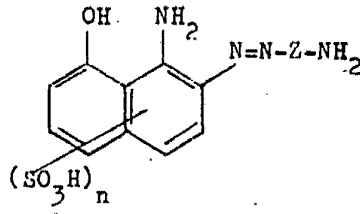
en la que A significa el resto de un componente diazoico aro-

410375



mático-carbocíclico ó aromático-heterocíclico, Z significa un resto naftileno-1,5, en caso dado sustituido, B significa el resto de un componente de copulación y n representa 1 ó 2, caracterizado porque colorantes diazoicos, de fórmula:

5.



III

en la que A, Z y n tienen el significado arriba indicado, en secuencia arbitraria se copulan con aminas diazotadas A-NH₂ y componentes de copulación de fórmula



IV

10.

donde A y B tienen el significado arriba indicado.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes triazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

10 MAR. 1973

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmado: L. Gasta Feroles