

411158

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3362

3700/JK/Ce.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS  
AMINOAZOICOS.

-----

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

F. C. 22-9-75

Incl. Cl.:	C09B

La presente invención se refiere a un  
procedimiento para preparar compuestos aminoazoicos  
de poca hidrosolubilidad.





incluyendo los radicales fenilo, piridilo, tienilo, tiazolilo, benzotiazolilo, benzisotiazolilo, tiadiazolilo, imidazolilo, triazolilo, quinolilo, isoquinolilo y naftilo. Tales radicales pueden ser sin sustituir o estar sustituidos, por ejemplo, por 1, 2 o 3 sustituyentes. Los sustituyentes apropiados son bien conocidos en el campo de los colorantes azoicos e incluyen los siguientes: el halógeno, particularmente el cloro o el bromo, el hidroxilo, ciano, tiociano, nitro, acilo, aciloxi y acilamino o bien el alquilo o alcoxi sin sustituir o sustituidos (por ejemplo por los radicales arriba indicados) y conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, el fenilo, fenoxi, fenilazo, alquilmercapto de 1 a 8 átomos de carbono, o el fenilmercapto.

Entre los radicales acilo apropiados se incluyen los radicales de la fórmula  $R-Y$  o  $R'-Z$  en donde  $R$  significa un radical hidrocarburo que puede estar sustituido, por ejemplo por uno cualquiera de los sustituyentes arriba indicados y/o puede contener heteroátomos, de preferencia un radical alquilo sin sustituir o sustituido conteniendo 1 a 8 átomos de carbono, o el radical fenilo;  $Y$  significa  $-O-CO-$  o  $-SO_2-$ ;  $R'$  significa un átomo de hidrógeno o tiene el significado de  $R$ ;  $Z$  significa  $-CO-$ ,  $NR''CO-$  o  $-NR''SO_2-$  y



R" significa hidrógeno o tiene el significado de R.

Entre los componentes diazoicos D preferidos se incluyen los radicales fenilo sustituidos.

Los radicales diazoicos D particularmente preferidos incluyen los siguientes: el radical fenilo sustituido 1, 2 o 3 veces por radicales elegidos de entre cloro, bromo, ciano, nitro alquilsulfonilo, alquilcarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, alquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, en los cuales cualquier grupo alquilo contiene 1 a 8, preferiblemente 1 a 4, de preferencia 1 a 2 átomos de carbono, fenilsulfonilo y fenilazo; un radical tiazolilo, benzotiazolilo, benzisotiazolilo o tienilo sustituidos por un radical seleccionado de entre nitro o alquilsulfonilo o alquilcarbonilo, en los cuales cualquier radical alquilo contiene 1 a 8, preferiblemente 1 a 4, de preferencia 1 a 2 átomos de carbono; y feniltiadiazolilo.

Los preferidos radicales 1,4-fenileno y 1,4-naftaleno sustituidos, representados por K, llevan, por ejemplo, 1, 2 o 3 sustituyentes. Entre los sustituyentes apropiados se incluyen los mencionados más arriba para D, en particular el halógeno, alquilo o alcoxi, ciano, acilo, aciloxi y acilamino. Entre los sustituyentes preferidos se incluyen los siguientes:



alquilo, alcoxi, alquilarcarbonilamino, cloroalquil-  
carbonilamino, bromoalquilarcarbonilamino, alcoxi-  
alquilarcarbonilamino, alcoxicarbonilamino, alcoxi-  
carbonilamino y alquilsulfonilamino, en los cuales  
5 cualquier grupo alquilo contiene 1 a 8, preferible-  
mente 1 a 4, de preferencia 1 a 2 átomos de carbono.  
Entre los radicales preferidos para K se incluyen el  
1,4-fenileno, el 1,4-fenileno sustituido en la posi-  
ción 2 con relación al grupo azoico mediante uno cual-  
10 quiera de los sustituyentes que se acaban de mencionar,  
y sin sustituir o sustituido por un grupo alcoxi de  
1 a 8, preferiblemente 1 a 4, de preferencia 1 a 2  
átomos de carbono, en la posición 5 con respecto al  
grupo azoico, así como el 1,4-naftaleno.

15 Cuando  $R_1$  significa un radical alquilo, éste  
contiene preferiblemente 1 a 4, de preferencia 1 a 2  
átomos de carbono. Como sustituyentes apropiados en  
los citados radicales alquilo, así como en cuales-  
quiera de los demás radicales alquilo sustituidos en  
20 la molécula, entran en consideración el halógeno, par-  
ticularmente el cloro o el bromo, el hidroxilo, ciano,  
alqueno de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 átomos  
de carbono, por ejemplo vinilo, alcoxi de 1 a 8, pre-  
feriblemente de 1 a 4, convenientemente de 1 a 2 áto-





en la que  $D_1$  significa un radical fenilo sustituido  
1, 2 o 3 veces por un radical selec-  
cionado de entre cloro, bromo, ciano,  
nitro, alquilsulfonilo, alquilcarbonilo,  
5 alquilaminocarbonilo, dialquilamino-  
carbonilo, alquilaminosulfonilo, dial-  
quilaminosulfonilo, fenilsulfonilo o  
fenilazo; un radical tiazolilo, benzo-  
tiazolilo, benzisotiazolilo o tienilo  
10 sustituidos por un radical nitro, metil-  
sulfonilo o acetilo; y un radical fenil-  
tiadiazolilo,

$K_1$  significa 1,4-fenileno, 1,4-naftaleno,  
o 1,4-fenileno sustituido en la posición  
2 con relación al grupo azoico por un  
15 sustituyente seleccionado de entre metilo,  
alquilcarbonilamino, alcóxialquilcarbo-  
nilamino, cloroalquilcarbonilamino, bromo-  
alquilcarbonilamino, alcóxicarbonilal-  
20 quilcarbonilamino, alcóxicarbonilamino o  
alquilsulfonilamino y/o sustituido por  
un grupo alcóxi en la posición 5 con re-  
lación al grupo azoico,

$R_1^1$  significa hidrógeno, alquilo o alquilo



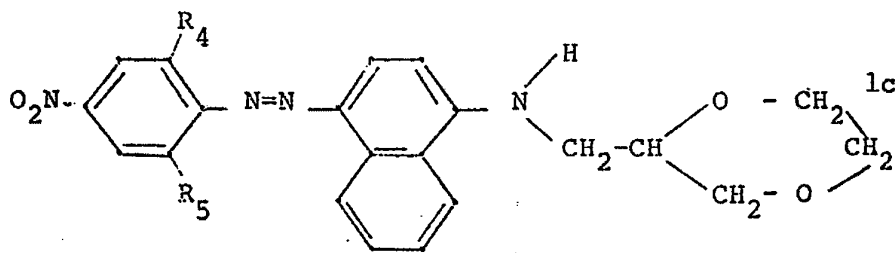
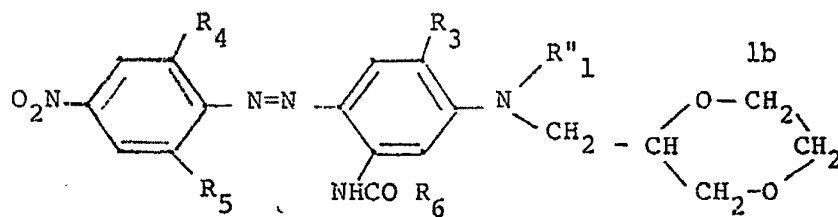
sustituído por un sustituyente seleccionado de entre hidroxilo, ciano, alquilcarboniloxi, benzoiloxi, fenoxi, alquilaminocarboniloxi, alcoxicarbonilo y alcoxicarboniloxi,

5

con la condición de que cualquiera de los grupos alquilo presentes contenga de 1 a 8 átomos de carbono, hasta que no se den otras indicaciones.

10

Entre los compuestos de la fórmula 1 particularmente preferidos se incluyen los que corresponden a la fórmula lb y lc.



en las que R<sub>3</sub> significa hidrógeno, metoxi o etoxi,  
 R<sub>5</sub> significa hidrógeno, cloro, bromo,  
 ciano o metilsulfonilo,

15

R<sub>4</sub> significa hidrógeno, nitro o ciano,

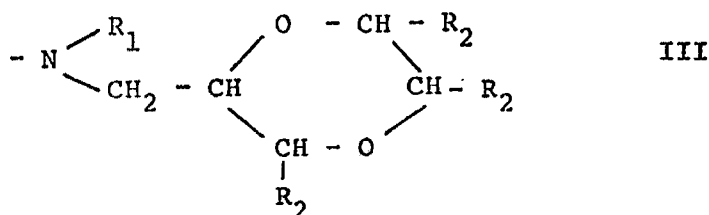


$R_G$  significa metilo o etilo  
 y  $R_1''$  significa hidrógeno, etilo o cianoetilo.

Los compuestos de la fórmula I se pueden producir mediante copulación de un derivado diazonico de un compuesto de la fórmula II,



en donde D es tal como definida más arriba, con un compuesto de la fórmula III,



en donde K,  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba.

10 La reacción de copulación se efectúa de manera bien conocida para tales reacciones con el fin de producir compuestos diazoicos. Dicha reacción de copulación se efectúa apropiadamente en un medio ácido, tamponado, según se requiera, por ejemplo a unos valores pH inferiores a 5. Conviene efectuarla con enfriamiento, por ejemplo a temperaturas inferiores a 15 20°, preferiblemente entre -5° y +5°C. Entre los agentes tampón se incluyen preferiblemente las sales de

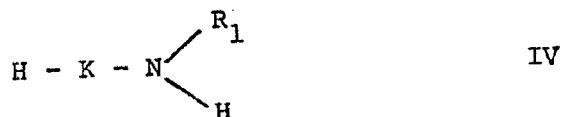


metales alcalinos de ácidos alcanicos inferiores, por ejemplo el ácido acético o propiónico, en particular el acetato de sodio.

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

Los derivados de diazonio de los compuestos de la fórmula II pueden producirse de manera conocida.

10 Conviene producir los compuestos de la fórmula III mediante reacción de un compuesto de la fórmula IV,



en la que K y R<sub>1</sub> son tales como arriba definidas, con un éter 2-cloroetil- o bromoetil-glicidílico apropiadamente sustituido (dependiendo de R<sub>2</sub>).

15 El procedimiento puede efectuarse de manera convencional, por ejemplo en presencia de una pequeña cantidad de agua, a una temperatura de 100°C aproximadamente, con subsiguiente tratamiento en una mezcla hirviente de metanol y agua en presencia de hidróxido de potasio.  
20



Los compuestos de la fórmula III resultantes se pueden aislar y purificar mediante técnicas convencionales.

5 Los materiales de partida requeridos o son conocidos o pueden producirse de manera convencional partiendo de materiales disponibles.

10 Los compuestos de la fórmula I son útiles como colorantes de dispersión para el teñido y la estampación sobre fibras sintéticas y semi-sintéticas de alto peso molecular, de carácter hidrófobo, que pueden estar en forma suelta, como hilado o bien en diferentes formas textiles.

15 Se pueden transformar los nuevos compuestos de la fórmula I en preparaciones de teñido de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo mediante molturación en presencia de agentes de dispersión y/o de agentes de carga, eventualmente con subsiguiente secado en vacío o en un secador atomizador. Las preparaciones resultantes se pueden aplicar, por ejemplo, desde dispersiones acuosas o desde un baño largo o corto, empleando los métodos de teñido de agotamiento, teñido en el fulard y de estampación.

20

Las fibras sintéticas apropiadas comprenden fibras de poliéster aromático lineal, de diace-



tato de celulosa, de triacetato de celulosa y de poliamida sintética. Se pueden aplicar los métodos de teñido y de estampación convencionales, por ejemplo el método descrito en la Patente francesa No. 1,445,371.

5

Los teñidos obtenidos tienen excelentes solideces generales, siendo de destacar la solidez a la luz, a la termofijación, al sublimado y al plisado. Son excelentemente sólidos al mojado, por ejemplo al agua, al agua de mar, al lavado, al sudor, a los disolventes, son particularmente sólidos a los líquidos de la limpieza en seco, a los lubricantes, a la abrasión, al sobreteñido, al ozono, a los gases de humos y al cloro. Los teñidos son estables contra los efectos de los procesos de planchado permanente y los llamados aprestos "Soil Release". Su comportamiento al mordiente, la estabilidad a la reducción (al teñir lana) y la reserva de lana y algodón es también remarcable.

10

15

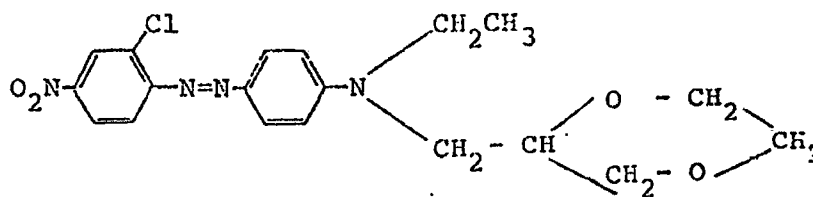
20

En los Ejemplos siguientes las partes y porcentajes se entienden en peso; las temperaturas se indican en grados centígrados.



EJEMPLO 1

Se introducen, agitando, 173 partes de  
 1-amino-2-cloro-4-nitrobenzono en 250 partes de  
 ácido clorhídrico concentrado y 350 partes de agua  
 helada, y se diazotan, a 0° - 5°, con una solución  
 de 69 partes de nitrito de sodio en 250 partes de  
 agua. La solución de la sal de diazonio resultante  
 se combina con una solución de 221 partes de N-etil-  
 N-(1,4-dioxaciclohexil-2-metil)-anilina y 25 partes  
 de urea en 350 partes de ácido acético glacial, a 0°  
 - 5°. Se agrega la cantidad suficiente de nitrito de  
 sodio con el fin de ajustar el pH a 4, con lo cual  
 la reacción de copulación alcanza rápidamente su  
 punto final. A continuación se filtra el colorante  
 precipitado, se lo lava con agua y se lo seca. El  
 colorante que corresponde a la siguiente fórmula:



tiñe fibras de poliéster en tonalidades rojas,  
brillantes.



EJEMPLO DE APLICACION

Una mezcla constituida de 7 partes del colorante obtenido segun el Ejemplo 1, 4 partes de dinaftil-metano-disulfonato de sodio, 4 partes de cetil-sulfato de sodio y 5 partes de sulfato de sodio anhidro se muele en un molino de bolas durante 48 horas para proporcionar un polvo fino. Una parte de dicho polvo se dispersiona con una pequena cantidad de agua, la dispersion se pasa por un tamiz y se la agrega a un baño de 4000 partes de agua conteniendo 2 partes de lauril-sulfato de sodio. La relacion de licor es de 40:1. En el citado baño se introducen, a 40-50°, 100 partes de un género de poliéster desengrasado, a continuación se agrega una emulsión de 20 partes de benceno clorado en agua y se calienta el baño hasta 100°. Se continúa el teñido durante 1-2 horas a 95-100°. Luego se recoge el género, se lo enjuaga, se lo enjabona y, después de enjuagarlo nuevamente, se lo seca. Se obtiene un teñido intenso, uniforme, de tonalidad roja.

Producción intermedia

N-etil-N-(1,4-dioxaciclohexil-2-metil)-anilina

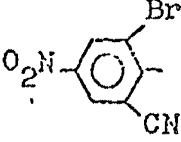
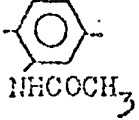
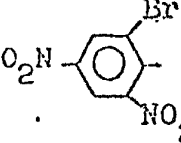
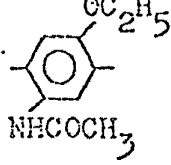
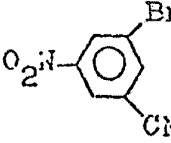
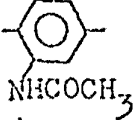
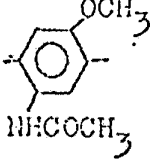
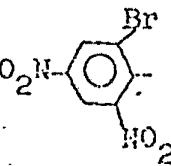
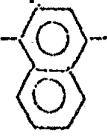

Se agita, a 100°C, durante 6 horas una



mezcla constituida de 13,6 g (0,1 mol) de éter 2-  
cloroetil-glicidílico, 12,1 g (0,1 mol) de N-etil-  
anilina y 0,5 cc de agua. A continuación se agregan  
13 g (0,23 mol) de hidróxido de potasio en 65 cc de  
5 agua y 100 cc de metanol y se hierve la mezcla du-  
rante 5 horas. Se elimina el metanol por destilación  
y el residuo se extracta con cloroformo, se lo lava  
con agua y luego se elimina el cloroformo para pro-  
porcionar el compuesto del título. Se puede disolver  
10 el producto en ácido acético glacial y emplearlo di-  
rectamente - sin purificación ulterior - en el Ejem-  
plo 1.

La Tabla siguiente muestra otros coloran-  
tes que corresponden a la fórmula (I) y que se dis-  
tinguen por el significado de los símbolos D, K y  $R_1$   
15 así como por la tonalidad de los teñidos sobre fibras  
de poliéster;  $R_2$  significa en todo caso hidrógeno.  
Los compuestos indicados en la tabla pueden producir-  
se en analogía con los Ejemplos precedentes.



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Tonalidad
2			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	azul
3		do.	do.	violeta
4	do.		H	azul marino
5	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
6			-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	azul
7	do.		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	azul marino
8			H	azul
9	do.		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	violeta



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Tonalidad
10			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	violeta
11			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	rojo
12			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	rojo
13			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	violeta
14			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	azul
15			H	do.
16			-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	do.
17			do.	do.



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Tonalidad
18			H	azul
19	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
20	do.		H	do.
21	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
22		do.	do.	do.
23	do.	do.	H	do.
24	do.		H	do.
25			-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
26			H	do.
27	do.		H	do.



411158

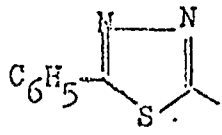

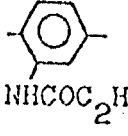
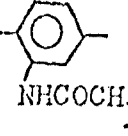
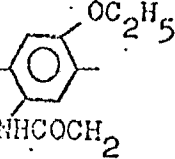
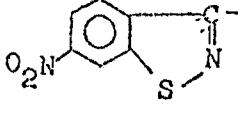


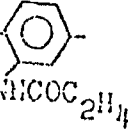
Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Tonalidad
28			H	azul marino
29	do.		H	do.
30			H	do.
31			-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH	marrón-amarillo
32	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.
33	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
34		do.	H	escarlata
35	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
36	do.		H	rojo
37			H	escarlata
38	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	escarlata



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Matiz
39.			-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	escarlata
40	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.
41	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
42	do.		do.	rojo
43	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.
44	do.	do.	H	do.
45	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	do.
46	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
47	do.		H	violeta
48			H	escarlata
49	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
50	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	do.
51	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.
52	do.	do.	do.	do.
53	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.

411158



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Matiz
54			H	rojo
55	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
56	do.		-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.
57	do.		-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
58	do.		H	violeta
59			H	rojo
60	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
61	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
62	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.
63	do.		do.	rojo tirando a azul
64	do.	do.	H	do.
65	do.		H	do.

411158



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Matiz
66			H	color rosa brillante
67	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
68			H	azul
69		do.	H	rojo
70	do.		H	escarlata
71	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
72		do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	amarillo
73	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
74	do.		H	escarlata
75	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
76			H	rubí
77	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
78	do.	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	do.

Exem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Mattiz
79			$-C_2H_4OCOC_2H_5$	rubí
80	do.	do.	$-C_2H_4COCOC_2H_5$	do.
81	do.		H	burdeos
82	do.		II	violeta
83	do.		$-C_2H_4CN$	do.
84	do.		$-C_2H_4OCOC_2H_5$	do.
85			$-C_2H_5$	rojo
86	do.	do.	$-C_2H_4OCOC_2H_5$	do.
87	do.	do.	$-C_2H_4COCOC_2H_5$	do.
88	do.	do.	$-C_2H_4OCOCOC_2H_5$	do.
89	do.		H	do.
90	do.		H	do.

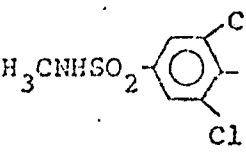

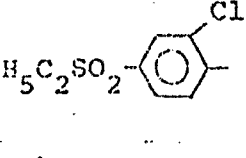
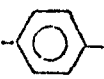
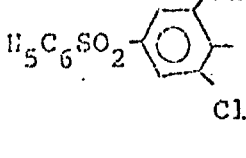
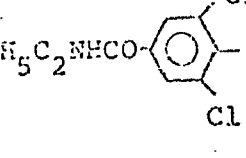
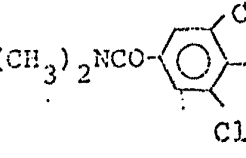
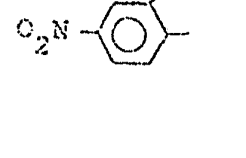
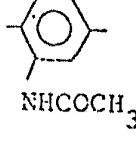

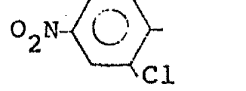
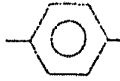


411158



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Matiz
91			H	azul
92	do.		H	do.
93		do.	H	do.
94		do.	H	do.
95		do.	H	do.
96		do.	H	rojo
97		do.	H	azul



Ejem. No.	D	K	R <sub>1</sub>	Tonalidad
98			<p><b>411158</b></p> <p>H</p>	rojo
99			<p>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></p>	amarillo
100		do.	do.	do.
101		do.	H	rojo
102		do.	H	do.
103			H	do.
104	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do.
105	"		H	rojo
106			-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	marrón- amarillo



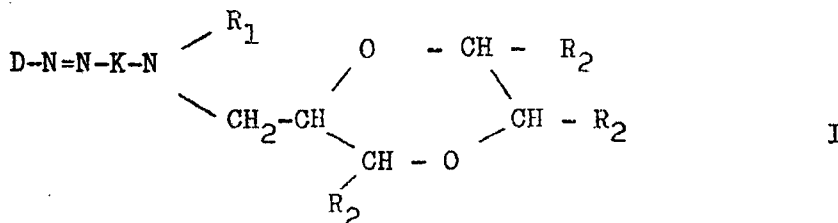
- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Suiza bajo el número y la fecha siguiente: 1558/72 de 2 de Febrero de 1.972, acogien-

10. dose 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 en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AMINOAZOICOS, caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la producción de compuestos aminoazoicos, de fórmula I,



en la que D significa el radical de un componente diazoico,

