



PATENTE DE INVENCION

416503

=====
Ref: Case 150-3401. 3700/JK/Ce.

Int. Cl. <i>C07D</i>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de compuestos azoicos de poca solubilidad en agua.

=====

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

=====

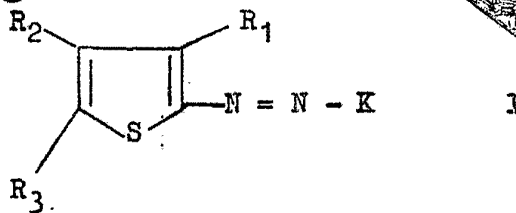
La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos azoicos de poca solubilidad en agua.

La presente invención proporciona, por lo tanto, compuestos que corresponden a la fórmula I,

5.

416503

- 2 -

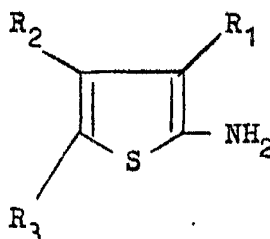


- en la que R_1 significa un grupo ciano, un radical fenilo, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, benzilo, alcoxicarbonilo o fenoxycarbonilo sin sustituir o sustituido, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en dichos radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R_2 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alquilo, cicloalquilo o alcoxi, un radical fenilo, fenoxi, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo o benzilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo dichos radicales alquilo o alcoxi o las mitades alquilo en tales radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo el radical cicloalquilo o la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R_3 significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, acilo, aciloxi, acilamino o bien un radical fenilo, alcoxi o fenoxi sustituidos o sin sustituir, conteniendo dicho radical alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono, o R_2 y R_3 juntas significan los átomos necesarios para completar un ciclo aromático sin sustituir o sustituido, preferiblemente un ciclo aromático de 6 miembros, y K significa el radical de un componente de copulación; los compuestos son libres de grupos hidrosolubilizantes.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula I, tal como definida más arriba, el que se caracteriza por el



hecho de que se diazota una amina de la fórmula IV.



IV

en la que R_1 , R_2 y R_3 son tales como definidas más arriba, y se copula el compuesto de diazonio resultante con un compuesto de la fórmula V,

H - K

V

5. en la que K es tal como definida más arriba.

Tanto la diazotación como la copulación se llevan a cabo de acuerdo con métodos conocidos. La reacción de copulación, por ejemplo, se efectúa generalmente en un medio ácido que puede estar tamponado, por ejemplo a un pH inferior a 5, a temperaturas inferiores a los 20°C , preferiblemente a temperaturas situadas entre -5° y $+5^{\circ}\text{C}$.

10.

Como agentes tampón adecuados entran en consideración las sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos saturados de bajo peso molecular, por ejemplo, el ácido acético o propiónico, prefiriéndose como agente tampón el acetato de sodio.

15.

En los compuestos de la fórmula I, en los que R_1 significa un radical fenilo, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, benzoilo, alcóxicarbonilo o fenóxicarbonilo sustituidos, y/o en los que R_2 significa un radical fenilo, fenoxi, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo o benzoilo sustituidos, y/o en los que R_3 significa un radical fenilo, alcóxi, fenoxi sustituidos, tales radicales alquilcarbonilo, alcóxicarbo-

20.



- nilo, cicloalquilcarbonilo y alcoxi están sustituidos por un átomo de cloro o de bromo, o por un grupo hidroxilo, ciano, alcoxi, amino, acilo, aciloxi, acilamino, fenilo o fenoxi, y los citados radicales fenilo, benzoilo, fenoxicarbonilo, fenoxi están sustituidos de hasta por 3 sustituyentes seleccionados entre átomos de cloro y de bromo, grupos hidroxilo, ciano, alcoxi, amino, nitro, acilo, acilamino, aciloxi, alquilo, fenilo y fenoxi, conteniendo los citados sustituyentes alquilo y alcoxi de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

5.

10.

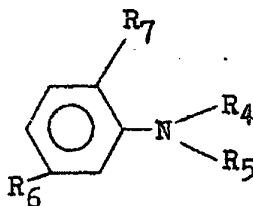
En los compuestos que corresponden a la fórmula I, tal como definida más arriba, en la que, cuando R_2 y R_3 juntas significan los átomos necesarios para formar un ciclo aromático sustituido, tal ciclo aromático está sustituido de hasta por 3 sustituyentes seleccionados entre átomos de cloro y de bromo, grupos hidroxilo, ciano, nitro, alquilo, alcoxi, amino, acilo, acilamino, aciloxi, fenilo y fenoxi, conteniendo los citados sustituyentes alquilo y alcoxi de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

15.

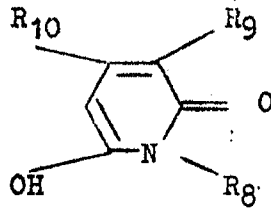
20.

En los compuestos que corresponden a la fórmula I, tal como definida más arriba, en la que K significa un radical de un componente de copulación, tales radicales incluyen los radicales derivados del benceno, naftaleno o de componentes de copulación heterocíclicos, o de componentes de copulación que corresponden a las fórmulas II ó III,

25.

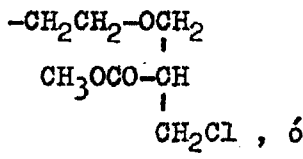


II



III

en las que R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o alquilocicloalquilo sin sustituir, un radical que corresponde a la fórmula

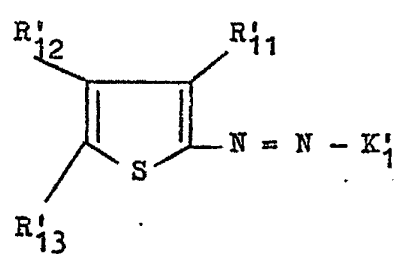


- 5. un radical alquilo sustituido de hasta por 2 sustituyentes seleccionados entre los sustituyentes de cloro, bromo, hidrox*u*, ciano, alcoxi, amino, acilo, acilamino, aciloxi, fenilo, piridilo y fenoxi, conteniendo los radicales alquilo y los sustituyentes alquilo y alcoxi en tales radicales de 1 a 8,
- 10. preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, con el requisito de que cuando una de R_4 y R_5 significa un átomo de hidrógeno, el otro símbolo no deba significar hidrógeno; R_6 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical alquilo, ciano, cicloalquilo o acilamino, conteniendo el citado radical alquilo de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y conteniendo el cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R_7 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical alquilo, alcoxi o ciano, un radical alquilo o alcoxi sustituidos de hasta por 2 sustituyentes seleccionados entre sustituyentes de cloro, bromo, hidrox*u*,
- 15. ciano, alcoxi, amino, acilo, acilamino, aciloxi, fenilo o
- 20.



- 5. fenoxi, conteniendo dichos radicales o sustituyentes alquilo y alcoxi de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; R₈ significa un átomo de hidrógeno, un radical amino, alquilamino, dialquilamino, fenilamino, N-alquil-N-fenilamino, cicloalquilo o alquilo o bien un radical alquilo sustituido de hasta por 2 sustituyentes seleccionados entre sustituyentes de cloro, bromo, hidroxi, ciano, alcoxi, amino, acilo, acilamino, aciloxi, fenilo o fenoxi, conteniendo dichos radicales alquilo o sustituyentes alcoxi de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y conteniendo el radical cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₉ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, o un radical ciano o acilo, y R₁₀ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo, fenilo, alquilarbonilo, cicloalquilarbonilo, alcocicarbonilo o fenoxicarbonilo, conteniendo dicho radical alquilo o las mitades alquilo o alcoxi en tales radicales de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y conteniendo los radicales cicloalquilo o las mitades en tales radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo.
- 10.
- 15.
- 20.

Entre los compuestos de la fórmula I representativos se incluyen los que corresponden a la fórmula Ia'

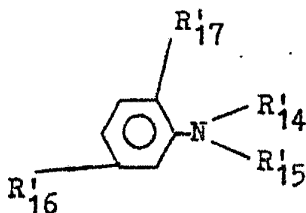


Ia'

en la que R'₁₁ significa un grupo ciano, un radical fenilo, acetilo, benzoilo, nitrobenzoilo, metoxicarbonilo, etoxicar-



- bonilo, propoxicarbonilo, fenoxicarbonilo, o un radical reni lo sustituido de hasta por 3 sustituyentes seleccionados entre átomos de cloro y de bromo, y grupos ciano y nitro; R'_{12} significa un átomo de hidrógeno, de bromo o de cloro, un radical ciano, nitro, metilo, fenilo, nitrofenilo, metoxi, etoxi, acetilo o benzoilo; R'_{13} significa un átomo de cloro o de bromo, un grupo ciano, nitro, acetilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, benzoilo, fenoxicarbonilo, metilsulfonilo, fenilsulfonilo, aminosulfonilo, metilaminosulfonilo, dimetilaminosulfonilo, etilaminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, acetoxi, propioniloxi, benzoiloxi, metoxicarboniloxi, etoxicarboniloxi, fenoxicarboniloxi, acetilamino, fenilo, nitrofenilo, clorofenilo, bromofenilo, metoxi, etoxi, o fenoxi; ó R'_{12} y R'_{13} significan un radical de la fórmula $-CH=CH-CH=CH-$ no sustituido o sustituido por un átomo de cloro o de bromo o por un grupo nitro; y K'_1 significa un radical 1-(β -alcoxicarbonil-etilamino)-naftilo, conteniendo la mitad alcoxi en dicho radical de 1 a 4 átomos de carbono; un 1-(β -acetoxi-etilamino)-naftilo; 1-fenil-3-metil-5-hidroxipirazoilo; 1-fenil-3-metil- o etilcarbonil-5-hidroxipirazolilo o un radical orto- o para-cresilo, 2- β (-etoxi-carbonil)-etilamino-anisolilo o un radical 3- β (-etoxicarbonil)-etilamino-clorobencilo, o un radical que corresponde a las fórmulas II_a', IIIa', VIII ó IX,

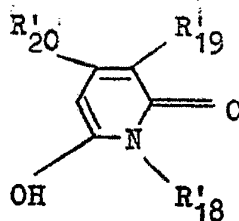


IIa'

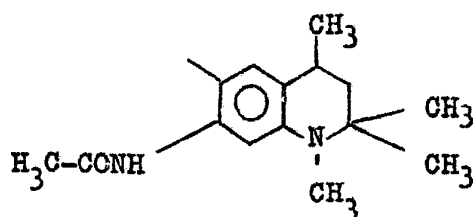
416503



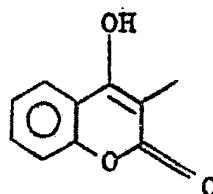
- 8 -



IIIa'

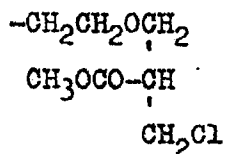


VIII



IX

en las que R'_{14} y R'_{15} , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical ciclohexilo o metilciclohexilo, un radical de la fórmula



5.

o un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, sustituido por un átomo de cloro o de bromo, un radical hidroxilo, ciano, metoxi, etoxi, fenoxi, piridilo, acetilo, cloroacetoxi, formiloxi, propioniloxi, butiriloxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, metoxicarbonilo,

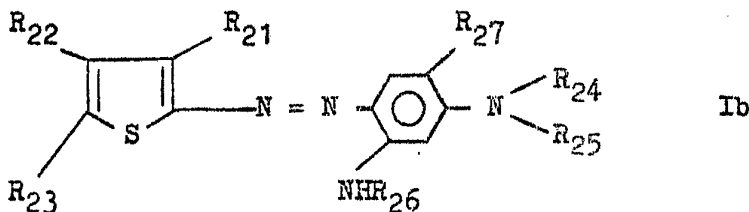
10.

etoxicarbonilo, metilaminocarboniloxi, dimetilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, dietilaminocarboniloxi o fenilaminocarboniloxi, con el requisito de que cuando una de R'_{14} y

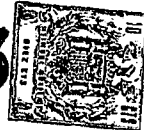


- de R₁₅ significa un átomo de hidrógeno, el otro símbolo no deba significar hidrógeno; R₁₆ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, metilo, formil-amino, acetilamino, cianoacetilamino, propionilamino, cloro-propionilamino, metoxipropionilamino, etoxipropionilamino, metoxicarbonilamino, etoxicarbonilamino, etoxietoxicarbonil-amino, metilsulfonilamino, etilsulfonilamino, benzoilamino o propioniloxietoxicarbonilamino; R₁₇ significa un átomo de hidrógeno, un radical metoxi o etoxi; R₁₈ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, alquilamino, dialquilamino, N-alquil-N-fenilamino, un radical alquilo sustituido por un radical hidroxilo, metoxi, etoxi, acetoxi o ciano, conteniendo dichos radicales alquilo o las mitades en tales radicales de 1 a 3 átomos de carbono; R₁₉ significa un radical ciano o metilsulfonilo, y R₂₀ significa un radical metilo o fenilo.

Los compuestos particularmente preferidos corresponden a la fórmula Ib,



- en la que R₂₁ significa un radical ciano, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo; R₂₂ significa un átomo de hidrógeno, un radical metilo o fenilo; R₂₃ significa un átomo de cloro o de bromo, un grupo ciano o un grupo nitro; R₂₄ y R₂₅, que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical etilo o bien un radical etilo

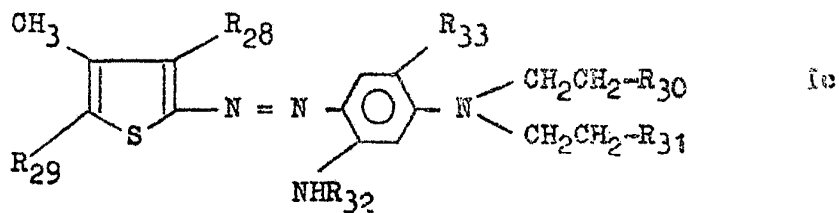


sustituído por un radical ciano, acetoxi, propioniloxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoxicarboniloxi o etoxicarboniloxi, con el requisito de que cuando uno de R₂₄ y R₂₅ significa un átomo de hidrógeno, el otro símbolo no deba significar hidrógeno; R₂₆ significa un radical acetilo, propionilo, cloropropionilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, y R₂₇ significa un átomo de hidrógeno, un radical metoxi o etoxi.

5.

Los compuestos aún más preferidos corresponden a la fórmula Ic,

10.

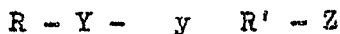


en la que R₂₈ significa un radical ciano o metoxicarbonilo; R₂₉ significa un grupo ciano o nitro; R₃₀ y R₃₁, que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical ciano o acetoxi, con el requisito de que cuando uno de R₃₀ y R₃₁ significa un átomo de hidrógeno, el otro símbolo no deba significar hidrógeno; R₃₂ significa un radical acetilo, propionilo, cloropropionilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o metilsulfonilo; R₃₃ significa un átomo de hidrógeno o un grupo metoxi.

15.

Por el término "acilo", tal como usado aquí, se entienden radicales que corresponden a las fórmulas

20.



en la que R significa un radical alquilo sin sustituir o un



- radical heterocíclico o un radical fenilo, o bien un radical alquilo o fenilo sustituidos por sustituyentes seleccionados entre átomos de cloro y de bromo, grupos hidroxí, ciano, alcoxi, amino, alcanol, alcanoiloxi, acilamino, fenilo y fenoxi,
5. conteniendo los radicales alquilo o las mitades alquilo o alcoxi en tales radicales de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; R' significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo sin sustituir, un radical heterocíclico o un radical fenilo, o bien un radical alquilo o fenilo sustituidos por sustituyentes seleccionados entre átomos de cloro y de bromo, grupos hidroxí, ciano, alcoxi, amino, alcanol, alcanoiloxi, fenilo, y fenoxi, conteniendo los radicales alquilo o las mitades alquilo o alcoxi en tales radicales de 1 a 8 preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; Y significa un radical -O-CO-, -SO₂- u -O-SO₂-, y Z significa un radical -CO-, -NR'CO- ó -NR'SO₂-, en donde R' es tal como definida anteriormente.
- 10.
- 15.

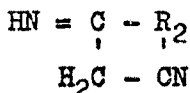
Por lo tanto, los términos "aciloxi" y "acilamino", tales como usados aquí, han de entenderse conformemente.

20. Los compuestos que corresponden a la fórmula IV, tal como definida anteriormente, pueden producirse de manera convencional.

25. Sin embargo, conviene producir los compuestos de la fórmula IV, en la que R₃ significa un radical ciano, mediante condensación de una cantidad equimolecular de un compuesto de la fórmula VI



con un compuesto de la fórmula VII,



VII

fórmulas en las que R₁ y R₂ tienen los significados definidos mas arriba, y con azufre.

La reacción se efectúa preferiblemente en un disolvente inerte con un P.E. situado entre 60° y 120°C, y con condensación al reflujo. Como disolventes adecuados entran en consideración el alcohol metílico, etílico o isopropílico o el benceno.

5.

Los compuestos de aminotiofeno de la fórmula IV son conocidos o pueden producirse en analogía con métodos conocidos. Al respecto puede citarse, por ejemplo, la literatura siguiente:

10.

H.D. Hartough "Thiophene and Its Derivatives" y "Compounds with Condensed Thiophene Rings", ámbos de la serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience Publishers Inc., New York 1952. Las publicaciones de Gewald et. al. Z. Chem. 7, (1967), número 5, 186; Chem. Berichte 101 (1968), 1933; Chem. Berichte 98, (1965), 3571; Z. Chem. 2, (1962), 305. D.E. Wolf et al. "The Preparation of Thiophenes and Tetrahydrothiophenes", Organic Reactions 6, (1951), 410-468.

15.

Los compuestos de la fórmula I son apropiados para el uso como colorantes de dispersión para el teñido o la estampación de fibras orgánicas totalmente- o semi-sintéticas, hidrófobas, de peso molecular elevado.

20.

La elaboración de los nuevos compuestos de la fórmula I a preparados de teñido se puede efectuar en forma general conocida, por ejemplo, mediante molturación en presencia de agentes de dispersión convencionales y/o de carga. Con los

25.



preparados, secados en caso dado en vacío, así como mediante aspersión, se puede, después de agregar más o menos agua, teñir, estampar e impregnar de acuerdo con técnicas convencionales.

- 5. Los colorantes penetran perfectamente desde las suspensiones acuosas en el material textil constituido de fibras orgánicas totalmente sintéticas o semisintéticas, de alto peso molecular y de carácter hidrófobo. Son especialmente adecuados para el teñido y la estampación de textiles constituidos
- 10. de poliésteres lineales o aromáticos, de fibras de hemipentacetato de celulosa, de triacetato de celulosa y de poliamida sintética. Los teñidos obtenidos con los nuevos colorantes tienen buena brillantez.
El teñido y la estampación pueden efectuarse de acuerdo con métodos convencionales, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en la Patente francesa Nr. 1,445,371.
- 15. Los teñidos obtenidos poseen buenas solideces generales, y excelentes solideces a la luz, a la termofijación, al sublimado y al planchado. Presentan buenas propiedades de solidez, por ejemplo, al agua, al agua de mar, al lavado, al sudor y a los disolventes, a los disolventes de limpieza en seco, a los agentes lubricantes, a la abrasión, al sobreteñido, al ozono, a los humos de gases y al cloro. Los teñidos son estables
- 20. contra los efectos de los diferentes procedimientos de planchado permanente y a los así llamados aprestos "soil release".
- 25. La corrosibilidad, la resistencia a la reducción (al teñir lana) y la reserva de lana y algodón son buenas.
Los ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar más detalladamente la invención. Las partes indicadas en los
- 30. Ejemplos son partes en peso; las temperaturas se indican en gra



dos centígrados.

EJEMPLO 1

Se prepara una solución de ácido nitrosulfúrico introduciendo lentamente 8 partes de nitrito de sodio en 150 partes de ácido sulfúrico concentrado.

5.

Se introducen, agitando, a 0°, primero 18 partes de 2-amino-3-ciano-4-metil-5-nitrotiofeno y luego 30 partes de ácido acético glacial en una solución de 150 partes de ácido sulfúrico concentrado y de 30 partes de ácido acético glacial.

10.

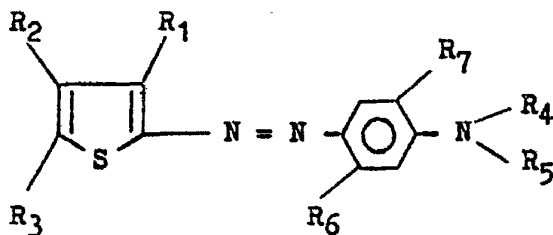
En la mezcla preparada se vierte, lentamente, siempre agitando a 0°, la solución de ácido nitrosulfúrico y se continúa agitando durante 3 horas y media, a 0°.

15.

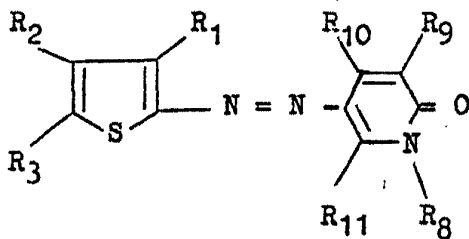
A continuación se añade una cantidad pequeña de urea para descomponer el ácido nitrosulfúrico en exceso. La solución de la sal de diazonio se combina luego, a aproximadamente 0°, con una solución de 17,5 partes de 1-N,N-dietilamino-3-metil-sulfonilamino-benceno en 150 partes de ácido acético glacial y se agita durante 2 horas aproximadamente. El colorante obtenido se filtra, se lava con agua y se seca. Aplicado a fibras de poliéster, el colorante proporciona teñidos de matiz azul brillante con excelentes propiedades de solidez.

20.

La Tabla siguiente muestra ulteriores colorantes que corresponden a la fórmula

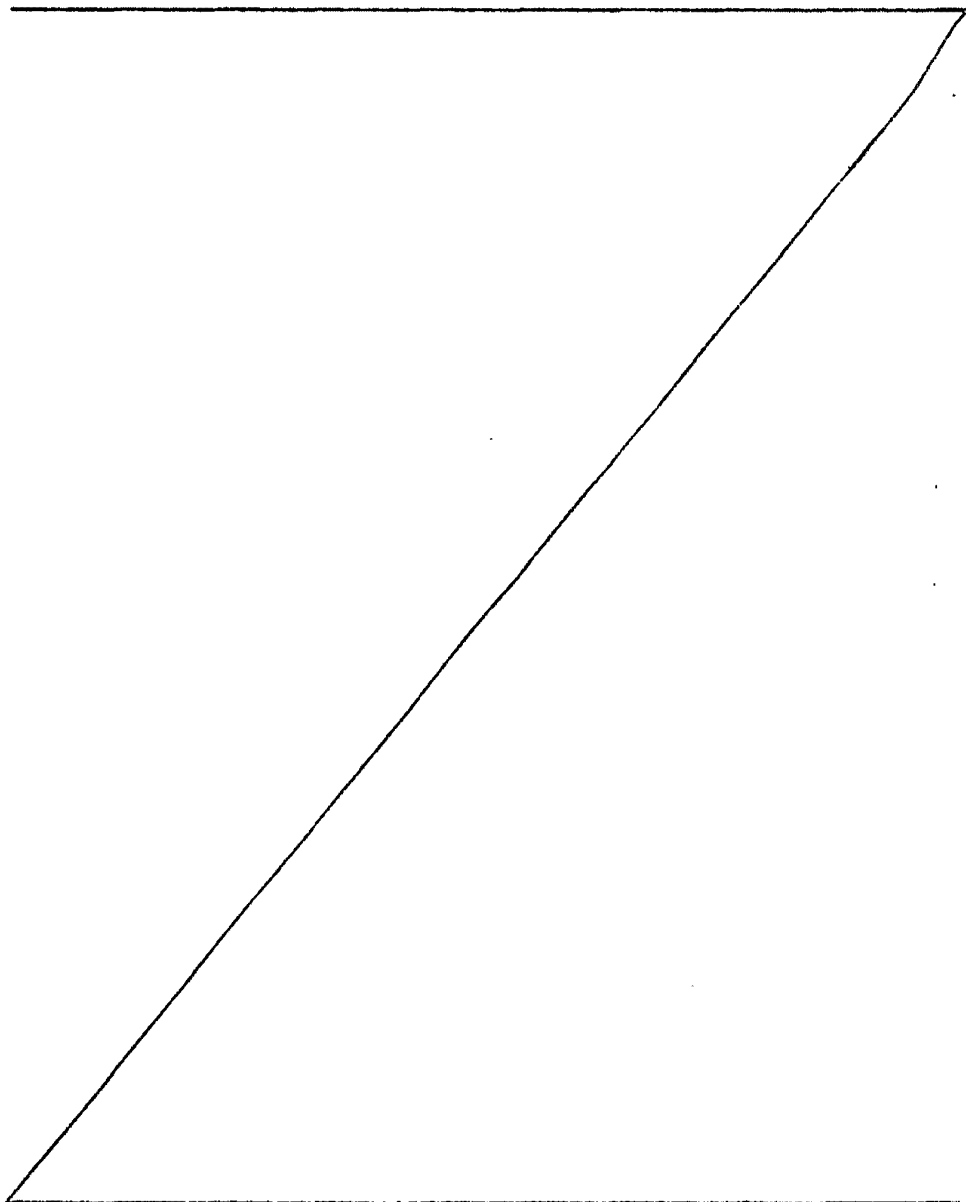


o a la fórmula



IX

o bien a otras fórmulas indicadas, y que pueden producirse de acuerdo con las indicaciones dadas en el Ejemplo 1.





T A B L A

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
2	-CN	-CH ₃	-NO ₂	-C ₂ H ₅
3	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CN
4	"	"	Br	-C ₂ H ₅
5	"	"	Cl	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
6	"	"	"	H
7	"	"	"	-C ₂ H ₅
8	-COOCH ₃	"	-CN	-CH ₃
9	-COOC ₂ H ₅	"	-NO ₂	"
10	-CN	-C ₆ H ₅	-CN	-C ₂ H ₅
11	"	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ CN
12	-CN	-CH ₃	CH ₃ SO ₂ -	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
13	"	"	C ₆ H ₅ SO ₂ -	"
14	-COOCH ₃	"	CH ₃ SO ₂ -	"
15	-COOC ₂ H ₅	"	(CH ₃) ₂ NSO ₂ -	"
16	-CN	"	Br	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
17	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	-CH ₃	-NO ₂	-C ₂ H ₅
18	"	"	Br	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ OCO-CH CH ₂ Cl

416503



R ₅	R ₆	R ₇	Matiz en fibras de poliéster
-C ₂ H ₅	CH ₃ CONH-	C ₂ H ₅ O-	azul tirando a verde
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	H	azul tirando a rojo
-C ₂ H ₅	"	H	violeta
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	H	rojo tirando a azul
-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	H	"
-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ CONH-	H	"
-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	"
-CH ₃	CH ₃ SO ₂ NH-	H	azul tirando a rojo
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	violeta
-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₃	H	azul tirando a rojo
-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	H	violeta
-C ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CONH-	H	azul
"	CH ₃ SO ₂ NH-	H	violeta
"	H	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	ClCH ₂ CH ₂ CONH-	-OC ₂ H ₅	rojo tirando a azul
-C ₂ H ₅	-NHCOOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	azul
H	CH ₃ OCONH-	H	azul tirando a rojo



TABLA (Continuación)

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
19	C ₆ H ₅ CO-	-CH ₃	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
20	-COOCH ₃	"	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ O-C ₆ H ₅
21	"	-CN	-C ₆ H ₅	H	-CH ₂ CH-CH ₂ OH
22	-CN	"	-CN	H	-CH ₂ CH ₂ COC
23	-COOC ₃ H ₇	-NO ₂	p-NO ₂ C ₆ H ₄ -	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ -O-
24	-CN	-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCO
25	-COOC ₂ H ₅	"	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ COO
26	"	"	-COCH ₃	"	"
27	-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCO
28	"	"	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCO
29	-CN	"	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN
30	"	"	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
31	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CN
32	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCO
33	"	"	"	"	"
34	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CN
35	"	"	"	-CH ₃	"

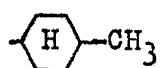


416503



	R ₆	R ₇	Matiz en fibras de poliéster
	CH ₃ CONH-	-OC ₂ H ₅	azul
5	H	H	rojo tirando a azul
OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CONH-	H	rojo
H ₃	-NHCOCH ₃	H	azul tirando a rojo
COCH ₃	H	H	rojo
OC ₂ H ₅	H	H	rojo
C ₂ H ₅	H	H	rojo
	H	H	rojo
CC ₂ H ₅	H	H	rojo
CH ₃	CH ₃ CONH-	-OC ₂ H ₅	azul
	CH ₃ CONH-	H	rubí
	"	H	azul tirando a rojo
	-CH ₃	H	rojo
CH ₃	"	H	rojo
	H	H	rojo
	C ₂ H ₅ OOCNH-	H	rubí
	H	H	rojo



TABLA (Continuación)

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
36	-CN	-CH ₃	-CN	-C ₂ H ₅
37	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
38	"	"	"	"
39	-COOCH ₃	"	"	"
40	"	"	"	"
41	-C ₆ H ₅	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ CN
42	para-Br-C ₆ H ₄ -	"	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
43	2,4,6-Tribrom-C ₆ H ₂ -	"	Br	
44	para-Cl-C ₆ H ₄ -	"	-CN	-CH ₂ CH ₂ Cl
45	para-CN-C ₆ H ₄ -	"	"	-CH ₂ CH ₂ CN
46	CH ₃ -CO-	"	"	H
47	para-NO ₂ -C ₆ H ₅ -CO-	"	"	-C ₄ H ₉
48	C ₃ H ₇ -O-CO-	-C ₆ H ₅	"	-C ₃ H ₇
49	CH ₃ -O-CO-	Cl	Cl	-CH ₂ CH ₂ - 
50	"	Br	Br	-CH ₂ CH ₂ - 
51	-CN	-CH ₃	CH ₃ -O-CO-	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₃ H ₇



R ₅	R ₆	R ₇	Matiz en fibras de poliéster
-C ₂ H ₅	CH ₃ CONH-	-OC ₂ H ₅	azul
-CH ₂ CH ₂ CN	H ₅ C ₂ -O-CO-NH-	H	rojo
"	H ₃ CSO ₂ NH-	H	rojo
"	"	H	rojo
"	H ₂ C ₂ -O-CONH-	H	rojo
"	-NHCOCH ₃	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	Cl	H	rojo
-CH ₂ CH ₃	Br	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ Cl	-NHCOOC ₂ H ₅	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CN	H	rojo
-C ₆ H ₁₁	-NHCHO	-OCH ₃	violeta
-C ₄ H ₉	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	violeta
-C ₃ H ₇	-NHCOC ₂ H ₅	H	rojo
-CH ₃	-NHCOCH ₃	H	rojo
-CH ₃	-NHCOCH ₃	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ CN	"	H	rojo

416503



TABLA (Continuación)

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
52	-CN	-CH ₃	C ₆ H ₅ -CO-	-CH ₂ CH ₂ Br
53	"	"	H ₅ C ₆ -O-CO-	-CH ₂ CH ₂ OCONHC ₆ H ₅
54	"	"	-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCONHC ₂ H ₅
55	"	"	-OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCON(CH ₃) ₂
56	"	"	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCONHC ₆ H ₅
57	"	CH ₃ CO-	-CN	-CH ₂ CH ₂ COOC ₃ H ₇
58	"	H ₅ C ₆ CO-	"	"
59	-COOC ₂ H ₅	H	-OCOCH ₃	-C ₂ H ₅
60	-CO-O-CH ₃	H	-O-CO-OC ₂ H ₅	"
61	-CO-O-C ₂ H ₅	H	-O-CO-C ₆ H ₅	"
62	-CO-O-C ₂ H ₅	H	-O-CO-OC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
63	"	-OCH ₃	Br	"
64	"	H	-OCH ₃	"
65	"	H	-OC ₆ H ₅	"
66	"	-CH ₃	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OH
67	para-Cl-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	-CN	"
68	para-Br-C ₆ H ₄ -	"	"	-CH ₂ CH-O-COCH ₃ CH ₃



416503



R ₅	R ₆	R ₇	Matiz en fi bras de po- liéster
-CH ₂ CH ₂ Br	-NHCOCH ₃	H	rojo
-C ₂ H ₅	"	H	rojo
"	"	H	rojo
H	"	H	rojo
H	"	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	rojo
"	H	H	rojo
-C ₂ H ₅	Cl	H	rojo
"	Br	H	rojo
"	-NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	H	rojo
"	-NHCOOC ₂ H ₅	H	rojo
"	-NHCOOCH ₃	H	rojo
"	-NHSO ₂ CH ₃	H	rojo
"	"	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ OH	Cl	H	rojo
"	-NHCOCH ₃	H	rojo
-CH ₂ CH(O-COCH ₃) CH ₃	"	H	rojo




TABLA (Continuación)

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
69	-CN	-OC ₂ H ₅	H ₂ NSO ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
70	"	-OC ₆ H ₅	H ₃ CNHSO ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
71	"	-CH ₃	H ₅ C ₂ NHSO ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -O-CHO
72	"	"	H ₅ C ₆ NHSO ₂ -	-C ₂ H ₅
73	-CN	"	para-Cl-C ₆ H ₄ -	"
74	"	"	para-Br-C ₆ H ₄ -	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₂ Cl
75	-COOCH ₃	"	-CN	H
76	"	"	"	-C ₂ H ₅
77	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CN
78	-CN	"	"	-C ₂ H ₅
79	"	"	"	"
80	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ - 
81	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ - 

416503



R ₅	R ₆	R ₇	Matiz en fibras de poliéster
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-NHCHO	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CN	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ -O-CHO	-NHCOC ₆ H ₅	H	rojo
-C ₂ H ₅	H	H	rojo
"	-NHSO ₂ C ₂ H ₅	H	rojo
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₂ Cl	-NHCOCH ₃	H	rojo
	"	H	rojo
-C ₂ H ₅	"	H	violeta
-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	H	rojo
-C ₂ H ₅	-NHCOCC ₂ H ₅	H	violeta
"	-NHSO ₂ CH ₃	H	violeta
"	-NHCOCH ₃	H	violeta
"	"	H	violeta



T A B L A

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈
82	-CN	-CH ₃	-CN	-NHC ₃ H ₇
83	"	"	"	-N(CH ₃) ₂
84	-COOCH ₃	"	"	-NHC ₆ H ₅
85	"	"	"	-N $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$
86	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
87	"	"	"	-C ₃ H ₇
88	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃
89	-CO-O-CH ₃	"	"	H
90	-CO-O-C ₂ H ₅	"	"	-CH ₃
91	-CO-O-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ OH
92	-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
93	"	"	"	-NHCH ₃
94	"	"	-O-COC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN



R ₉	R ₁₀	Matiz en fibras de poliéster
-CN	-C ₆ H ₅	amarillo
"	-CH ₃	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
-SO ₂ CH ₃	"	"
"	"	"
-CN	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"



TABLA (Continuación)

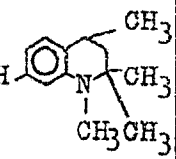
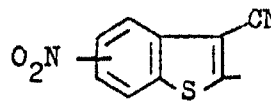
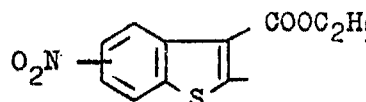
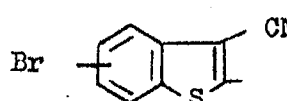
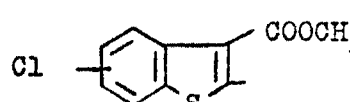
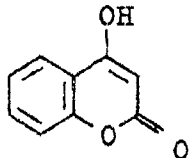
Ejemplo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Componente de co- pulación	Matiz en fibras de poliéster
95	-CN	-CH ₃	-NO ₂	1-β-(n-butoxicar- bonil)-etilamino/- naftalina	azul
96	-COOCH ₃	"	"	"	azul ti- rando a rojo
97	-CN	-C ₆ H ₅	-CN	1-fenil-3-etoxicar- bonil-pirazolona	rojo
98	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	-CH ₃	-NO ₂	para-cresol	rojo
99	"	"	-SO ₂ CH ₃	2-β(-etoxicarbo- nil)-etilamino- anisol	rojo ti- rando a
100	-CN	"	-NO ₂	H ₃ C-CO-NH 	"
101	"	"	"	3-β(-etoxicarbo- nil)-etilamino- clorobenceno	"

TABLA (Continuación)

Ejem plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
102	-CN	-CH=CH-CH=CH-		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
103	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN
104	-COOCH ₃	"	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
105	-CN	"	"	"	"
Componente de diazo					
106				"	"
107				"	"
108				"	"
109				"	"
Componente de copulación					
110	"				

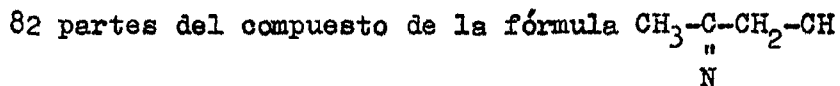


R ₆	R ₇	Matiz en fibras de poliéster
-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	azul
"	H	rojo tirando a azul
-NH ₂ SO ₂ CH ₃	H	"
-NHCOOCH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	H	violeta
-	-	-
-NH ₂ SO ₂ C ₂ H ₅	H	azul
-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	azul
-NHCOCH ₂ CN	"	azul
-NHCOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	azul tirando a rojo
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	azul tirando a rojo



El componente de diazo requerido para los colorantes indicados en los Ejemplos 28 a 38, puede producirse, por ejemplo, tal como sigue:

5. En un recipiente provisto de condensador de reflujo, se calientan juntamente, hasta 50° - 60°



66 partes de dinitrilo del ácido malónico,

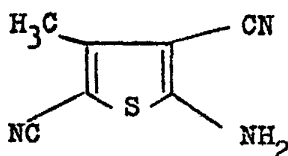
32 partes de azufre (en forma de polvo) y

10. 140 partes de etanol,

con lo cual comienza una reacción exotérmica. La temperatura de la mezcla sube a aproximadamente 90° - 100° y luego se la controla externamente durante 2 horas de modo que pueda observarse un reflujo normal en el condensador. Durante dicho tiempo la viscosidad incrementa y la mezcla de la reacción se vuelve marrón oscura. Después de enfriar a 50° aproximadamente, la mezcla de la reacción se filtra, el residuo se lava con 150 partes de etanol y se seca en vacío, a 60°.

La amina de fórmula

20.



cristalizada 2 veces de etanol, tiene un P.F. de 220°-222°C.

El análisis elemental:

25.

	C	H	N	S
Calculado:	51,6	3,1	25,8	19,6
Hallado:	51,5	3,2	25,8	19,6

confirma la fórmula empírica $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$.



EJEMPLO DE APLICACION A:

En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 7 partes del colorante producido según descrito en el Ejemplo 1,

5. 4 partes de dinaftil-metano-disulfonato de sodio,
4 partes de cetil-sulfato de sodio y
5 partes de sulfato de sodio anhidro,
para obtener un polvo fino.

10. Se dispersa 1 parte de dicho polvo en algo de agua y la dispersión se añade, pasándola por un tamiz, a un baño de 4000 partes de agua conteniendo 3 partes de lauril-sulfato de sodio. La proporción del licor es de 1:40. En el baño se introducen, a 40° - 50°, 100 partes de un género de fibra de poliéster desengrasado, y al baño se le añade una emulsión
15. de 20 partes de benceno clorado en agua. Se calienta lentamente el baño hasta 100° y se tiñe el género a 95° - 100° durante 1 a 2 horas. Después de recogerlo, el género se enjuaga, se lava, se enjuaga nuevamente y se seca. Se obtiene un tejido azul brillante que presenta buenas solidez a la luz,
20. al sobreteñido, al lavado, al agua, al agua de mar, al sudor, al sublimado, a los humos de gases, a la termofijación, al planchado y a los procesos de plisado permanente.

- N O T A -

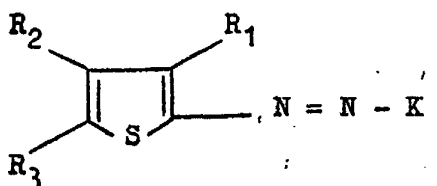
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patentes, presentadas en Suiza, con fechas y números siguientes: 4 de julio de
- 30.



1972, nº 9986/72, y 1 de diciembre de 1972, nº 17535/72, acogiendo 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS DE POCA SOLUBILIDAD EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la producción de compuestos azóicos de poca solubilidad en agua, de fórmula:



10.

en la que R₁ significa un grupo ciano, un radical fenilo, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, benzoilo, alcocarbonilo o fenoxicarbonilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en dichos radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₂ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alquilo, cicloalquilo o alcoxi, un radical fenilo, fenoxi, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo o benzoilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo dichos radicales alquilo o alcoxi o las mitades alquilo en tales radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo el radical cicloalquilo o la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₃ significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, acilo, aciloxi, acilamino o bien un radical fenilo, alcoxi o fenoxi sustituidos o

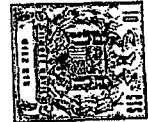
15.

en la que R₁ significa un grupo ciano, un radical fenilo, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, benzoilo, alcocarbonilo o fenoxicarbonilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en dichos radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₂ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alquilo, cicloalquilo o alcoxi, un radical fenilo, fenoxi, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo o benzoilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo dichos radicales alquilo o alcoxi o las mitades alquilo en tales radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo el radical cicloalquilo o la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₃ significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, acilo, aciloxi, acilamino o bien un radical fenilo, alcoxi o fenoxi sustituidos o

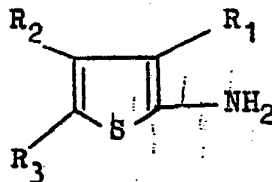
20.

en la que R₁ significa un grupo ciano, un radical fenilo, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo, benzoilo, alcocarbonilo o fenoxicarbonilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en dichos radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₂ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alquilo, cicloalquilo o alcoxi, un radical fenilo, fenoxi, alquilcarbonilo, cicloalquilcarbonilo o benzoilo sin sustituir o sustituidos, conteniendo dichos radicales alquilo o alcoxi o las mitades alquilo en tales radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo el radical cicloalquilo o la mitad cicloalquilo en dichos radicales de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo; R₃ significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, acilo, aciloxi, acilamino o bien un radical fenilo, alcoxi o fenoxi sustituidos o

25.



5. sin sustituir, conteniendo dicho radical alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono, ó R_2 y R_3 juntas significan los átomos necesarios para completar un ciclo aromático sin sustituir o sustituido, preferiblemente un ciclo aromático de 6 miembros, y K significa el radical de un componente de copulación; los compuestos citados son libres de grupos hidrosolubilizantes, caracterizado porque se diazota una amina de fórmula:

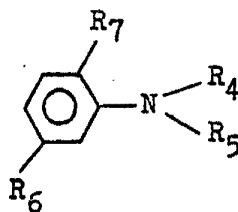


10. en la que R_1 , R_2 y R_3 son tales como definidas más arriba, y se copula el compuesto de diazonio resultante con un compuesto de fórmula:

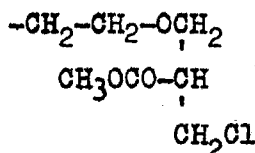


en la que K es tal como definida más arriba.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de la fórmula H - K es:



15. en la que R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical cicloalquilo o alquilocicloalquilo, un radical de la fórmula





5. o un radical alquilo sin sustituir o sustituido, conteniendo los radicales alquilo o las mitades en tales radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y conteniendo los radicales cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo, con el requisito de que cuando uno de los símbolos R_4 y R_5 significa un átomo de hidrógeno, el otro no deba significar hidrógeno; R_6 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical alquilo, ciano, cicloalquilo o acilamino, conteniendo el citado radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y conteniendo el cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo, y R_7 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un grupo ciano o un radical alquilo o alcoxi sin sustituir o sustituido, conteniendo los citados radicales alquilo y alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono.

- 10.
15. 3ª.- Procedimiento para la producción de compuestos azoicos de poca solubilidad en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid 29 OCT. 1975

SANDOZ A.G.

A. GONZALEZ ACEBO Y RUDEZ
D.º E.º Elvador L. Gato Forcadon