

26 AGO. PATENTE DE INVENCION



=====
Case 150-3407.
3700/JK/Ge.

Int. Cl.²: C09B//D06P

416721

416721

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS
DE POCA SOLUBILIDAD.

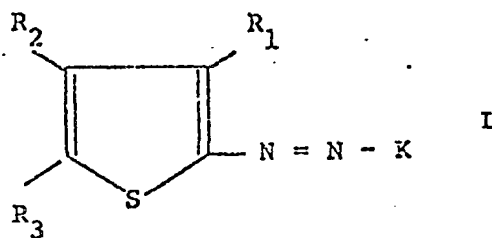
=====
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la producción de compuestos azóicos de poca
solubilidad.

La presente invención proporciona, por lo tanto,
5. un compuesto que corresponde a la fórmula I,

BAD ORIGINAL

416721



en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro,
 R_2 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical nitro, alquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo, fenilo o benzoilo o bien un radical fenilo o benzoilo sustituidos de hasta por tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, grupos ciano o nitro, conteniendo los radicales alquilo y las mitades alquilo y alcoxi en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_3 significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alcoxycarbonilo, alquilcarboniloxi, benzoiloxi o fenoxycarbonilo o bien un radical benzoiloxi o fenoxycarbonilo sustituidos de hasta por tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, grupos ciano y nitro, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono,

5

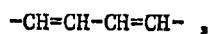
10

15

416721



o R₂ y R₃ juntas significan un radical que corresponde a la fórmula

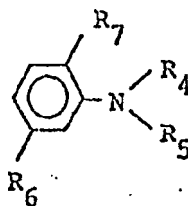


sin sustituir o sustituido de hasta por tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, grupos ciano y nitro, y

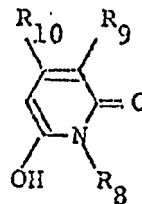
5

K significa un radical 1-(β-alcoxicarbonil-alquil-amino)-naftilo, 1-(β-acetoxialquilamino)-naftio, 2-β-alcoxicarbonil-alquilaminoanisilo o un radical 3-β-alcoxicarbonilalquilamino-clorobencilo, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical de las fórmulas II, III, VIII o IX,

10



II

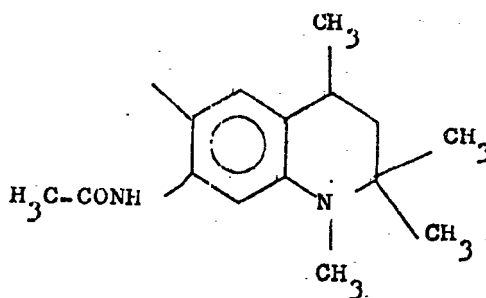


III

416721

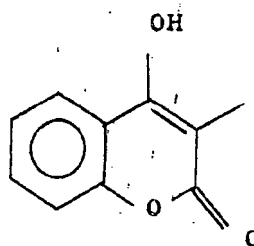


5



VIII

10



IX

15

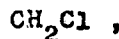
20

25

en donde R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo sin sustituir o un radical alquilo sustituido de hasta por dos sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, radicales hidroxilo ciano, alcoxi, fenoxi, alcanilo, alcaniloxi, cloroalcaniloxi, benzoiloxi, alcocarbonilo, alcocarboniloxi, alquilaminocarbonilo, alquilaminocarboniloxi, dialquilaminocarboniloxi, fenilaminocarboniloxi, piridilo y



416721
-O-C₁₂
H₃CO-CO-CH



5

10

15

20

conteniendo los citados radicales alquilo, sustituyentes alcoxi y mitades alquilo y alcoxi en tales sustituyentes de 1 a 4 átomos de carbono, y conteniendo los sustituyentes alcanoil y las mitades alcanoil en tales sustituyentes de 1 a 5 átomos de carbono, con el requisito de que cuando uno de los símbolos R₄ y R₅ significa un átomo de hidrógeno, el otro tiene que tener un significado diferentes del de hidrógeno,

R₆ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, alquilo, formilamino, alquilsulfonilamino, benzoilamino, alquilcarbonilamino, alcoxicarbonilamino, cianoacetilamino, cloro- o bromoalquilcarbonilamino o alcoxialcoxicarbonilamino, conteniendo los citados radicales alquilo y las mitades alquilo y alcoxi en los



citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono,

5

R₇ significa un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono,

10

R₈ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilamino, dialquilamino o fenilamino, un radical alquilo sin sustituir o un radical alquilo sustituido por un radical hidroxi, ciano, alcoxi, alcanoiloxi o fenilo, conteniendo los citados radicales y mitades alquilo y los sustituyentes alcoxi en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono y conteniendo las mitades alcanoiloxi en tales sustituyentes de 1 a 5 átomos de carbono,

15

R₉ significa un grupo ciano o un radical alquilsulfonilo, conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,

20

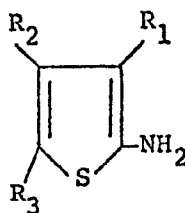
R₁₀ significa un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenilo,

siendo los citados compuestos libres de grupos hidrosolubilizantes.

416721



La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula I, tal como definida anteriormente, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se diazota una amina de la fórmula IV,



IV

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

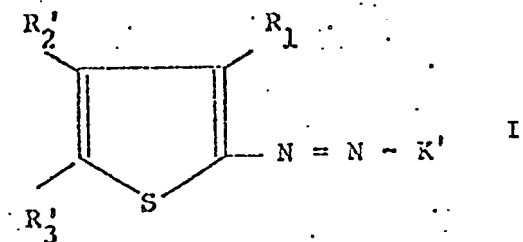


V

en la que K es tal como definida más arriba.

10 Tanto la diazotación como la copulación se realizan de acuerdo con métodos convencionales. La reacción de copulación se efectúa generalmente en un medio ácido, eventualmente tamponado, por ejemplo a un pH inferior a 5, y con enfriamiento, por ejemplo, a temperaturas inferiores a los 20°C, preferiblemente entre -5° y +5°C. Agentes tampón adecuados son las sales de metales alcalinos de ácidos carboxí-
15 licos de bajo peso molecular, por ejemplo, del ácido acético o del ácido propiónico, prefiriéndose como agente tampón el acetato de sodio.

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



en la que R_1 es tal como definida más arriba,

R_2' significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical nitro, alquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarbonilo, fenilo o benzoilo o bien un radical fenilo o benzoilo sustituidos por un átomo de cloro o de bromo o un grupo ciano o nitro, conteniendo los citados radicales alquilo y las mitades alquilo o alcoxi en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono,

5

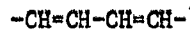
10

R_3' significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alcoxicarbonilo, alquilcarboniloxi, benzoiloxi o fenoxicarbonilo o bien un radical benzoiloxi o fenoxicarbonilo sustituidos por un átomo de cloro o de bromo, un grupo ciano o nitro, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono, o

15



R₂' y R₃' juntas significan un grupo que corresponde a la fórmula

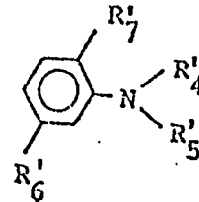


sin sustituir, o sustituido por un átomo de cloro o de bromo, un grupo ciano o nitro, y

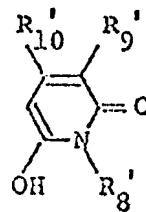
5

K' significa un radical 1-(β-alcoxicarbonil-etilamino)-naftilo, 1-β-acetoxietilamino-naftilo, 2-β-alcoxi-etilamino-anisilo o 3-β-alcoxicarbonil-etilamino-clorobencilo, conteniendo las mitades alcoxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical que corresponde a las fórmulas II', III', VIII o IX,

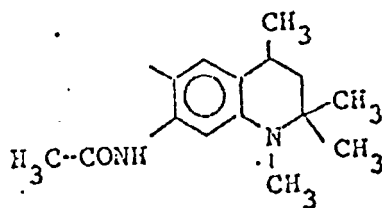
10



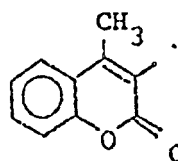
II'



III'



VIII



IX

en donde R'_4 y R'_5 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, el que es sin sustituir o está sustituido de hasta por dos sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, radicales ciano, nitro, hidroxilo, alcoxi, fenoxi, acetilo, formiloxi, acetoxi, cloroacetoxi, propioniloxi, butiriloxi, benzoiloxi, alcóxicarbonilo, alcóxicarboniloxi, alquilaminocarbonilo,

5

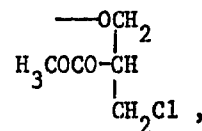
10

416721

150-340



dialquilaminocarbonilo, alquilamino-
carboniloxi, dialquilaminocarboniloxi,
fenilaminocarboniloxi, piridilo y



5

conteniendo los sustituyentes alcoxi
o las mitades alquilo o alcoxi en
tales sustituyentes de 1 a 4 átomos
de carbono, con el requisito de que
cuando uno de los símbolos R'_4 y R'_5
significa un átomo de hidrógeno, el
otro tiene que tener un significado
diferente del de hidrógeno,

10

R'_6 significa un átomo de hidrógeno, de
cloro o de bromo, un radical ciano,
metilo, formilamino, acetilamino,
cianoacetilamino, cloroacetilamino,
bromoacetilamino, propionilamino,
cloropropionilamino, bromopropionil-
amino, alcoxi-
propionilamino, alcoxi-
carbonilamino, etoxietoxicarbonil-
amino, metilsulfonilamino, etil-
sulfonilamino o benzoilamino, con-

15

20



teniendo las mitades alcoxi en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono,

R₇' significa un átomo de hidrógeno, un radical metoxi o etoxi,

5

R₈' significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, alquilamino, dialquilamino, o fenilamino, o bien un radical alquilo sustituido por un radical hidroxilo, metoxi, etoxi, ciano, acetoxi o fenilo, conteniendo el citado radical alquilo o las mitades alquilo en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono,

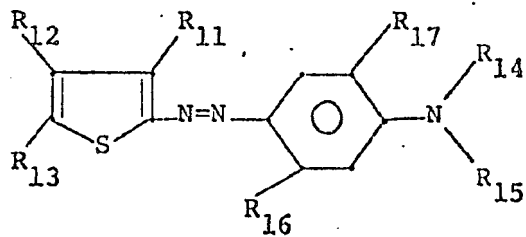
10

R₉' significa un radical ciano o metil-sulfonilo, y

15

R₁₀' significa un radical metilo o fenilo.

Entre los compuestos preferidos de la fórmula I, se incluyen los que corresponden a la fórmula Ia,



Ia



en la que R_{11} significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro,

R_{12} significa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o fenilo,

R_{13} significa un átomo de cloro o de bromo, un grupo ciano o nitro,

5

R_{14} y R_{15} , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un radical etilo o un radical etilo sustituido por un radical ciano, acetoxi, propioniloxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoxicarboniloxi, o etoxicarboniloxi,

10

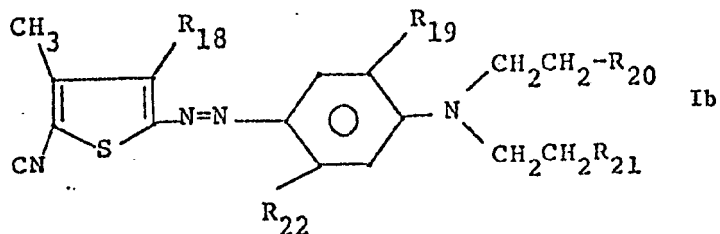
R_{16} significa un átomo de hidrógeno, un radical acetilamino, propionilamino, cloropropionilamino, cloroacetilamino, bromoacetilamino, alcoxicarbonilamino, metilsulfonilamino o etilsulfonilamino, conteniendo la mitad alcoxi en dichos radicales de 1 a 2 átomos de carbono, y

15

R_{17} significa un átomo de hidrógeno, un radical metoxi o etoxi.

Entre los compuestos de la fórmula I aún más preferidos se incluyen los que corresponden a la fórmula Ib,

20





en la que R_{18} significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro,
 R_{19} significa un átomo de hidrógeno o un radical
etoxi,

5 R_{20} y R_{21} , que pueden ser iguales o diferentes, significan,
cada una, un átomo de hidrógeno, un radical ciano,
metoxicarbonilo o acetoxi, y

R_{22} significa un átomo de hidrógeno, un radical acetil-
amino, propionilamino, cloropropionilamino, alcoxi-
carbonilamino o metilsulfonilamino, conteniendo
10 la mitad alcoxi en dichos radicales de 1 a 2 áto-
mos de carbono.

Los compuestos aminotiofeno de la fórmula IV o son conoci-
dos o pueden producirse en analogía con métodos conocidos. Al respec-
to puede indicarse, por ejemplo, la literatura siguiente:

15 Libros: H.D. Hartough "Thiophene and Its Derivatives" y "Com-
pounds with Condensed Thiophene Rings", ambos 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
20 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.



Los compuestos de la fórmula I son apropiados para usarse como colorantes de dispersión. 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 preparados, secados en caso dado en vacío, así como mediante aspersion, se puede, después de agregar la cantidad requerida de agua, teñir, estampar e impregnar de acuerdo con técnicas convencionales.

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 de poliésteres lineales o aromáticos, de fibras de hemipenta-acetato de celulosa, de triacetato de celulosa y de poliamidas sintéticas. El sustrato puede hallarse presente en forma de fibra suelta o de artículo confeccionado. 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.

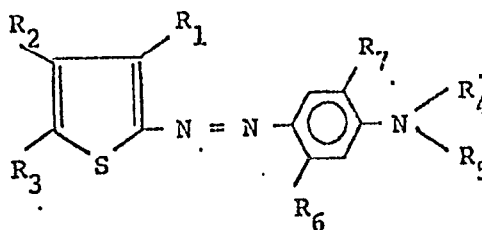
Los teñidos obtenidos poseen buenas solideces generales y excelentes solideces a la luz, a la termofijación, al sublimado y al planchado. Presentan buenas propiedades de solidez, por ejemplo, al agua, al agua de mar, al lavado, al sudor y a los disolventes, a los disolventes de limpieza en seco, a los agentes lubricantes, a



E J E M P L O 1

Se mezclan 13 partes de 2-amino-5-ciano-tiofeno con una mezcla que consta de 90 partes de ácido clorhídrico concentrado y de 160 partes de agua, y luego se enfría a 0°. En la mezcla preparada se introduce lentamente, a 0° y con agitación, una solución de 8 partes de nitrito de sodio y 20 partes de agua y se continúa agitando durante 2 horas más. A continuación se añade una pequeña cantidad de ácido amidosulfónico con el fin de descomponer el nitrito de sodio en exceso. En la solución de la sal de diazonio clara, filtrada, se introduce lentamente, con enfriamiento con hielo, una solución de 30 partes de 1-acetilamino-3-[N-β-acetoxietil-N-β-cianoetil]-aminobenceno en 200 partes de ácido acético glacial. El colorante se forma inmediatamente y se precipita en forma finamente cristalina. Después de agitarlo durante poco tiempo, el colorante se filtra, se lava con agua hasta quedar libre del ácido, y se seca. Un preparado de colorante de dispersión producido a partir del citado colorante proporciona sobre fibras de poliéster teñidos rojos brillantes con buenas propiedades de solidez.

La Tabla 1 más adelante indica ulteriores colorantes de la fórmula



que pueden producirse de acuerdo con las indicaciones dadas en el Ejemplo 1.



416721



416721

T A B L A 1

Elem- plo Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
2	H	-CH ₃	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	H	rojo
3	-NO ₂	H	do	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	H	azul
4	do	H	do	-CH ₂ CH ₂ CN	do	do	-OC ₂ H ₅	azul verdoso
5	do	-CH ₃	-CN	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	do	H	azul
6	do	do	Br	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do	H	do.
7	H	do	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	H	H	rojo
8	-NO ₂	-CH ₃	-COOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	H	do.
9	do	CH ₃ O-CO-	Cl	-CH ₃	-CH ₃	CH ₃ SO ₂ NH-	H	rojo
10	H	CH ₃ CO-O-	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	do.



T A B L A 1

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
2	H	-CH ₃	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂
3	-NO ₂	H	do	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂
4	do	H	do	-CH ₂ CH ₂ CN	do
5	do	-CH ₃	-CN	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂
6	do	do	Br	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
7	H	do	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC
8	-NO ₂	-CH ₃	-COOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC
9	do	CH ₃ -O-CO-	Cl	-CH ₃	-CH ₃
10	H	CH ₃ CO-O-	-CN	-CH ₂ CH ₂ COOC ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ OC

416721



	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
5	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	H	rojo
	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-NHCOCH ₃	H	azul
	do	do	-OC ₂ H ₅	azul verdoso
	-CH ₂ CH ₂ CN	do	H	azul
	-C ₂ H ₅	do	H	do.
5	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	H	H	rojo
	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	H	do.
	-CH ₃	CH ₃ SO ₂ NH-	H	rojo
	-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	do.



-416721



416721

T A B L A I (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
11	-NO ₂	-CH ₃	Cl	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ H ₃ C-O-CO-CHCH ₂ Cl	H	CH ₃ -O-CONH-	H	rojo
12	do	-C ₆ H ₅	-CN	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	azul
13	H	-CH ₃	do	do	-CH ₂ CH ₂ O-C ₆ H ₅	H	H	rojo
14	-NO ₂	do	do	H	-CH ₂ CHCH ₂ OCH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ CONH-	H	do.
15	do	-NO ₂	-CN	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	H	azul
16	H	do	do	do	-CH ₂ CH-CH ₂ OCH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ CONH-	H	rojo
17	-NO ₂	do	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	do.
18	do	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	azul
19	do	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	do.
20	do	Br	do	-CH ₂ CH ₂ CN	do	Br	H	violeta



-416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
11	-NO ₂	-CH ₃	Cl	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ H ₃ C-O-CO-CHCH ₂ Cl	H
12	do	-C ₆ H ₅	-CN	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ (
13	H	-CH ₃	do	do	-CH ₂ CH ₂ (
14	-NO ₂	do	do	H	-CH ₂ CHCl OH
15	do	-NO ₂	-CN	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ (
16	H	do	do	do	-CH ₂ CH-(OH
17	-NO ₂	do	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ C
18	do	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ -
19	do	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-C ₆ H ₅	-CH ₂ Cl
20	do	Br	do	-CH ₂ CH ₂ CN	do



416721

	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
	H	CH ₃ -O-CONH -	H	rojo
C ₁	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	azul
	-CH ₂ CH ₂ O-C ₆ H ₅	H	H	rojo
	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CONH-	H	do.
	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	H	azul
	-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CONH-	H	rojo
	-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	do.
H ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	azul
C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	do.
	do	Br	H	violeta

416721

416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejemplo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliféster
21	-NO ₂	-C ₂ H ₅	Br	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₆ H ₅	H	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	azul
22	H	-COCH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH	do	do	rojo
23	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄ -	do	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	do.
24	H	p-ClC ₆ H ₄ -	do	-CH ₂ CH ₂ Br	-CH ₂ CH ₂ Br	H	H	do.
25	H	p-CN-C ₆ H ₄ -	do	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-NHCO ₂ H ₅	H	do.
26	H	H ₅ C ₆ CO-	do	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	H	do.
27	-NO ₂	-CH ₃	do	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OCHO	H	H	do.
28	do	do	-O-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-NHCHO	H	violeta
29	do	do	-O-CO ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ Cl	-NHCOCH ₂ Cl	-OC ₂ H ₅	azul
30	do	do	-O-CO ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-CO ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-NHCOCH ₂ Br	H	violeta
31	H	do	-CO-O-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-CH ₂ CH ₃	II	H	rojo
32	-NO ₂	do	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O-CO-	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-CH ₃	-NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	-OC ₂ H ₅	azul



416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
21	-NO ₂	-C ₂ H ₅	Br	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₆ H ₅	H
22	H	-COCH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂
23	H	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	do	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ C
24	H	p-Cl-C ₆ H ₄ -	do	-CH ₂ CH ₂ Br	-CH ₂ CH ₂ F
25	H	p-CN-C ₆ H ₄ -	do	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ O
26	H	H ₅ C ₆ CO-	do	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ O
27	-NO ₂	-CH ₃	do	-CH ₂ CH ₂ OCHO	-CH ₂ CH ₂ OC
28	do	do	-O-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
29	do	do	-O-COC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -
30	do	do	-O-COC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-COC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂
31	H	do	-CO-O-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -C
32	-NO ₂	do	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O-CO-	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O



416721

	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
-C ₆ H ₅	H	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	azul
	-CH ₂ CH ₂ OH	do	do	rojo
	-CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	do.
	-CH ₂ CH ₂ Br	H	H	do.
H ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-NHCOC ₂ H ₅	H	do.
	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	H	H	do.
HO	-CH ₂ CH ₂ OCHO	H	H	do.
2CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-NHCHO	H	violeta
-COCH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ Cl	-NHCOCH ₂ Cl	-OC ₂ H ₅	azul
-COC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-NHCOCH ₂ Br	H	violeta
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	rojo
-CO-O-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-CH ₃	-NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	-OC ₂ H ₅	azul

416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
33	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-C ₂ H ₅	-CN	H	rojo
34	-NO ₂	do	do	-CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₃	CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₃	-CN	-OC ₂ H ₅	azul
35	do	do	P-Cl- C ₆ H ₄ -O-CO-	-CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	do	azul
36	H	do	P-CN- C ₆ H ₄ -CO-O-	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ - H ₃ C-O-CO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	H	rojo
37	-NO ₂	do	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NECO-O-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	azul
38	do	-COC ₂ H ₅	-CN	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₂ H ₅	H	-NHCO ₂ CH ₃	H	do.
39	do	-C ₂ H ₅	-Cl	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-NHCO ₂ CH ₂ CH ₃	H	violeta
40	H	-CH ₃	-CN	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	H	rojo
41	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ CN	H ₂ -O-COCH ₃	do	H ⁺	rojo



416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
33	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -
34	-NO ₂	do	do	-CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -CO
35	do	do	p-Cl- C ₆ H ₄ -O-CO-	-CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -CO
36	H	do	p-CN- C ₆ H ₄ -CO-O-	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ H ₃ C-O-CO-CH ₂ CH ₂ Cl	H
37	-NO ₂	do	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
38	do	-CO-C ₂ H ₅	-CN	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	H
39	do	-C ₂ H ₅	-Cl	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₂
40	H	-CH ₃	-CN	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
41	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ -O-CO



	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-O-C ₂ H ₅	-CN	H	rojo
CH	2CH ₂ -CO-O-CH ₃	-CN	-OC ₂ H ₅	azul
3	CH ₂ CH ₂ -CO-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	do	azul
	H	H	H	rojo
	-C ₂ H ₅	-NHCO-O-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	azul
	H	-NHSO ₂ CH ₃	H	do.
CH	2CH ₂ OC ₂ H ₅	-NHSO ₂ C ₂ H ₅	H	violeta
	-C ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	H	rojo
2 ^c	H ₂ -O-COCH ₃	do	H ⁺	rojo

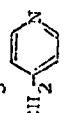


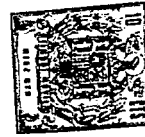
- 22 - 416721



416721


T A B L A 1 (Continuación)

Ejemplio Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
42	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CO-O-CH ₃	-NHCOCH ₃	H	rojo
43	H	do	do	do	do	H	H	do.
44	H	do	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	H	H	do.
45	-NO ₂	do	do	do	do	-NHCOCH ₃	H	violeta
46	do	do	do	do	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	do	H	do.
47	do	do	do	do	-C ₂ H ₅	do	H	azul
48	do	do	do	do	do	-NHSO ₂ CH ₃	H	do.
49	do	H	do	do	do	do	H	do.
50	do	-CH ₃	do	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	do.
51	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃ CH ₃	-NHSO ₂ C ₂ H ₅	H	rojo
52	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ 	H	-CH ₃	H	do.



- 22 - 416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R
42	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH
43	H	do	do	do	d
44	H	do	do	do	-CH ₂ CH
45	-NO ₂	do	do	do	d
46	do	do	do	do	-CH ₂ CH
47	do	do	do	-C ₂ H ₅	-C
48	do	do	do	do	d
49	do	H	do	do	d
50	do	-CH ₃	do	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-CH ₂ CH
51	H	do	do	-CH ₂ CH(O-COCH ₃) CH ₃	-CH ₂ CH CH
52	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ 	H



416721


R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
-CH ₂ CH ₂ CO-O-CH ₃	-NHCOCH ₃	H	rojo
do	H	H	do.
-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	H	H	do.
do	-NHCOCH ₃	H	violeta
-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	do	H	do.
-C ₂ H ₅	do	H	azul
do	-NHSO ₂ CH ₃	H	do.
do	do	H	do.
-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	do.
-CH ₂ CH(O-COCH ₃) CH ₃	-NHSO ₂ C ₂ H ₅	H	rojo
H	-CH ₃	H	do.

3

416721

416721

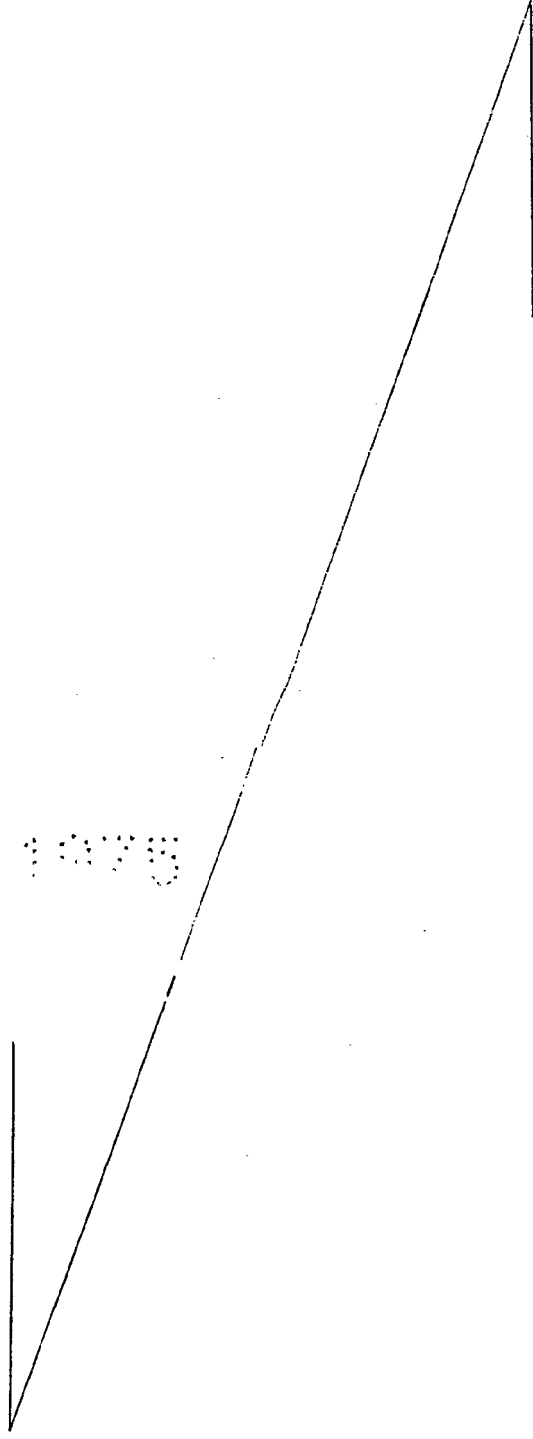
T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
53	H	-CH ₃	-CN	 -CH ₂ CH ₂	H	-NHCOCH ₃	H	rojo
54	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-NHC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	do.
55	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-NHC ₂ H ₅	do	do	H	do.
56	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-NHCH ₃	do	H	H	do.
57	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-N(CH ₃) ₂	do	H	H	do.



3 3 1


3 3 1





416721

T A B L A 1 (Continuación)

Ejem- plo Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
53	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ 	H
54	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-NHC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
55	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-NHC ₂ H ₅	do
56	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-NHCH ₃	do
57	H	do	do	-CH ₂ CH ₂ -O-CO-N(CH ₃) ₂	do

416721



R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre fibras de poliéster
H	-NHCOCH ₃	H	rojo
5 -C ₂ H ₅	-CH ₃	H	do.
5 do	do	H	do.
do	H	H	do.
2 do	H	H	do.



416721

33



- 29 - 416721

T A B L A 4

Ejemplo Nr.	R ₁	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₂₃	Tonalidad sobre fibras de poliéster
82	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NHSO ₂ CH ₃	H	-NO ₂	azul
83	do	do	do	-NHCOCH ₃	H	Br	azul rojizo
84	do	do	do	-NHCOOCH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅	H	Cl	do.
85	H	do	do	-NHCOCH ₃	-CC ₂ H ₅	CN	azul
86	-NO ₂	do	do	do	do	H	do.

33



T A B L A 4

Ejemplo Nr.	R ₁	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
82	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NHCO ₂ CH ₃	H
83	do	do	do	-NHCOCH ₃	H
84	do	do	do	-NHCOOCH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅	H
85	H	do	do	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅
86	-NO ₂	do	do	do	do



416721

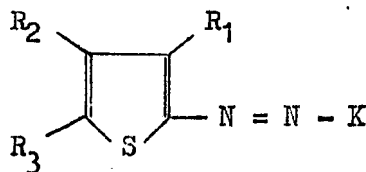
	R ₇	R ₂₃	Tonalidad sobre fibras de poliéster
	H	-NO ₂	azul
	H	Br	azul rojizo
C ₂ H ₅	H	Cl	do.
-OC ₂ H ₅		CN	azul
do		H	do.



416721

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 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 con el nº 10.356/72 de 11 de julio 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 por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS DE Poca SOLUBILIDAD; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la producción de compuestos azóicos de poca solubilidad, de fórmula:



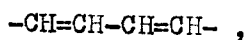
- en la que R₁ significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro, R₂ significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical nitro, alquilo, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarbonilo, fenilo o benzoilo o bien un radical fenilo o benzoilo sustituidos de hasta por tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo,

mce

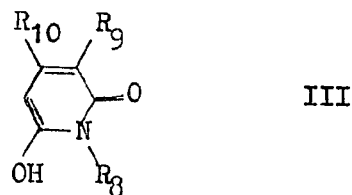
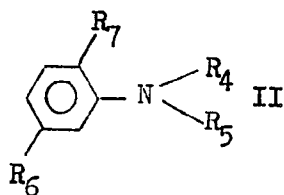


416721

- grupos ciano o nitro, conteniendo los radicales alquilo y las mitades alquilo y alcoxi en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono, R₃ significa un átomo de cloro o de bromo, un radical ciano, nitro, alcóxicarbonilo, alquilcarboniloxi, benzoiloxi o fenoxicarbonilo o bien un radical benzoiloxi o fenoxicarbonilo sustituidos de hasta por tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, grupos ciano y nitro, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono, o R₂ y R₃ juntas significan un radical que corresponde a la fórmula



- sin sustituir o sustituido de hasta por tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, grupos ciano y nitro, y X significa un radical 1-(β-alcóxicarbonilalquilamino)-naftilo, 1-(β-acetoxialquilamino)-naftilo, 2-β-alcóxicarbonilalquilaminoanisilo o un radical 3-β-alcóxicarbonilalquilamino-clorobencilo, conteniendo las mitades alquilo y alcoxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical de las fórmulas II, III, VIII ó IX,

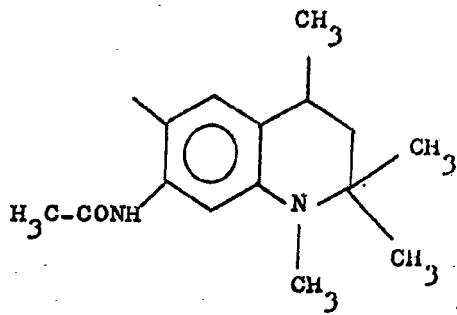


ME

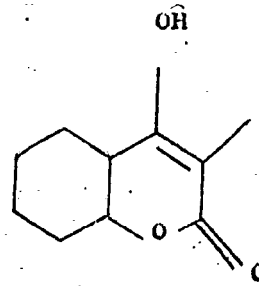
416721



5



VIII

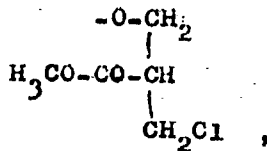


IX

10

15

en donde R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo sin sustituir o un radical alquilo sustituido de hasta por dos sustituyentes seleccionados de entre átomos de cloro y de bromo, radicales hidroxilo, ciano, alcoxi, fenoxi, alcanilo, alcaniloxi, cloroalcaniloxi, benziloxi, alcocarbonilo, alcocarboniloxi, alquilaminocarbonilo, alquilaminocarboniloxi, dialquilaminocarboniloxi, fenilaminocarboniloxi, piridilo y



20

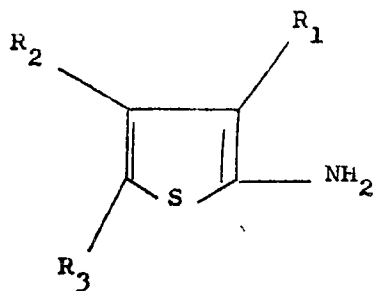
25

conteniendo los citados radicales alquilo, sustituyentes alcoxi y mitades alquilo y alcoxi en tales sustituyentes de 1 a 4 átomos de carbono, y conteniendo los sustituyentes alcanilo y las mitades alcanilo en tales sustituyentes de 1 a 5 átomos de carbono, con el requisito de que cuando uno de los símbolos R_4 y R_5 significa un átomo de hidrógeno, el otro tiene que tener un significado diferente del de hidrógeno, R_6 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical ciano, alquilo, formilamino, alquilsulfonil-

mfe



amino, benzoilamino, alquilcarbonilamino, alcóxicarbonilamino, cianoacetilamino, cloro- o bromoalquilcarbonilamino o alcóxicarbonilamino, conteniendo los citados radicales alquilo y las mitades alquilo y alcóxi en los citados radicales de 1 a 4 átomos de carbono, R_7 significa un átomo de hidrógeno o un radical alcóxi de 1 a 4 átomos de carbono, R_8 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilamino, dialquilamino o fenilamino, un radical alquilo sin sustituir o un radical alquilo sustituido por un radical hidroxilo, ciano, alcóxi, alcóxi o fenilo, conteniendo los citados radicales y mitades alquilo y los sustituyentes alcóxi en tales radicales de 1 a 4 átomos de carbono y conteniendo las mitades alcóxi en tales sustituyentes de 1 a 5 átomos de carbono, R_9 significa un grupo ciano o un radical alquilsulfonilo, conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, R_{10} significa un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenilo, siendo los citados compuestos libres de grupos hidrosolubilizantes; caracterizado porque se diazota una amira de la fórmula IV,



IV

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

M.E.

26 AGO. 1975



- 36 - 416721

H — K

V

en la que K es tal como definida más arriba.

2.- Procedimiento para la producción de compuestos azúcos de poca solubilidad, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 AGO. 1975

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBS Y MUDET
Firmados L. Gasta Firmados

ME