



PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 14 636-Sp.

418732

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES

TETRAQUISAZOICOS.

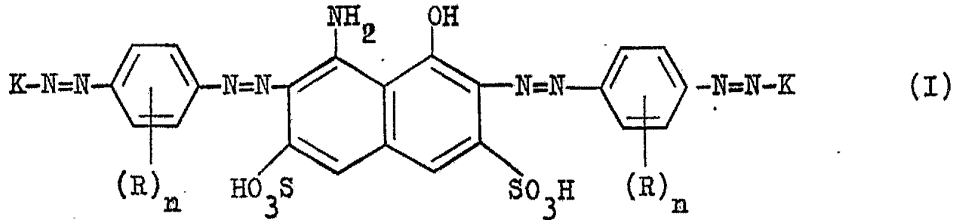
Int. Cl.²: 209B

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

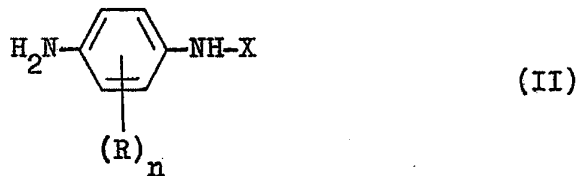
Constituye el objeto de la presente inven-
ción un nuevo procedimiento para la producción de
colorantes tetraquisazoicos que en la forma ácida
corresponden a la fórmula



418732



10 en la que K es el resto de un componente de copulación, R es un sustituyente y n es uno de los números de 0 a 4, cuyo procedimiento se caracteriza porque el ácido 1-hidroxi-8-amino-naftaleno-3,6-disulfónico, en un medio ácido, en presencia de agentes aceleradores de copulación, en la porción molar de aproximadamente 1:1, se somete a copulación con una amina de fórmula



20 en la posición orto al grupo amino, en cuya fórmula (II), R y n tienen los significados arriba definidos y X representa el resto de un ácido, subsiguientemente se efectúa la copulación en un medio alcalino en la proporción molar de aproximadamente 1:1 con una amina diazotada de la fórmula (II), luego se transforma el grupo -NHX en el grupo -NH₂, se hace la tetrazotación y finalmente se efectúa la copulación en la proporción molar de aproximadamente 1:2 con un componente de copulación de la fórmula

K - H (III)

30 Agentes aceleradores apropiados para la copulación "ácida" son, por ejemplo: amidas de ácidos, tales como formamida, metilformamida, dimetilformamida, acetamida, metilace-



418732

tamida, dimetilacetamida, ácido amidosulfónico, guanidina y -
sus derivados, metilúrea, úrea, éter glicólico, éteres alquil-
glicólicos, éteres poliglicólicos, éteres polialquilglicólicos.

5 Para el ajuste del valor pH óptimo para la copulación
ácida pueden emplearse agentes de neutralización, por ejemplo:
acetato de sodio, benzoato de sodio, fosfato monosódico, fos-
fato disódico.

Los radicales R, así como los restos K pueden ser igua-
les o distintos.

10 La segunda copulación "alcalina" del ácido H monoaco-
plado, puede ser efectuada en forma usual, reuniéndoselo a un
valor pH óptimo de copulación, usualmente en un medio alcalino
de bicarbonato o de sosa, con la sal de diazonio de un amino-
compuesto de la fórmula (II). Esta (segunda) sal de diazonio -
15 puede ser idéntica con la primera o puede derivarse de un ami-
no-compuesto (II) distinto del primero.

La saponificación del grupo -NHX en el colorante disa-
zóico del ácido H acoplado en ambos lados, cuyo colorante lle-
va exteriormente dos grupos iguales o distintos de amida de á-
cido, es efectuada de la manera usual en un medio ácido o alcali-
20 lino.

Cromatográficamente se verifica que sea completo el des-
doblamiento de los restos de ácido como para formar el coloran-
te de ácido H-diamino-disazóico y subsiguientemente se efectúa
25 la diazotación de ambos grupos amino en forma usual.

La copulación final en ambos lados con componentes de
copulación KH iguales o distintos, es llevada a cabo en la for-
ma usual.

Amino-compuestos apropiados de la fórmula (II) son, a
30 título de ejemplo:



N-formil-1,4-fenilendiamina y los correspondientes -
 compuestos N-acético, N-propionílico, N-benzoílico, N-3-sul-
 fobenzoílico, N-3-nitrobenzoílico, N-4-nitrobenzoílico, N-oxa-
 loílico, N-maleínico y N-fumaroílico; N-sulfo-1,4-fenilen-
 5 diamina; ácido 1-amino-4-acetilamino-benceno-2-sulfónico; áci-
 do 1-amino-4-acetilamino-benceno-2,5-disulfónico; ácido 1-ami-
 no-4-oxaloilaminobenceno-3-sulfónico; 1-amino-4-formilamino-2-
 clorobenceno, -3-clorobenceno y -2,5-diclorobenceno; 1-amino-
 4-acetilamino-2-clorobenceno, -3-clorobenceno y -2,5-dicloro-
 10 benceno; 1-amino-4-propionilamino-2-clorobenceno, -3-cloroben-
 ceno y -2,5-diclorobenceno; 1-amino-4-oxaloilamino-2-cloroben-
 ceno, -3-clorobenceno y -2,5-diclorobenceno; 1-amino-4-formila-
 mino-2-metil- ó -3-metil- ó -2-carboxi- ó -3-carboxi- ó -2-me-
 toxi- ó -3-metoxibenceno, así como los correspondientes 4-ace-
 15 til-amino-, 4-benzoilamino- ó 4-oxaloilamino-compuestos.

Como componentes de copulación K-H entran en conside-
 ración, por ejemplo: anilinas ó fenoles eventualmente substitui-
 dos por alquilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino,
 sulfo, nitro, carboxi ó acilamino, particularmente alquilcar-
 20 bonilamino ó aminocarbonilamino, siendo alquilo preferentemen-
 te alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y halógeno preferente-
 mente cloro. En detalle sean mencionados, a título de ejemplo:

Fenol, 2-, 3- ó 4-cresol, 2-, 3- ó 4-clorofenol, 3-ami-
 25 nofenol, 3-acetilaminofenol, 3-hidroxi-2'-metil-difenil-amina,
 3-aminotolueno, 1,3-fenilendiamina, 3- ρ -hidroxi-etilamino-anili-
 na, 2- ó 4-metil-1,3-fenilendiamina, 3-acetilamino-anilina, -
 3-aminofenil-úrea, 3-aminofenil-glicina, 6-metil-3-aminofenil-
 glicina, ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico, 4-cloro-1,3-fe-
 nilendiamina, resorcina, 4-nitro-1,3-fenilendiamina, ácido fe-
 30 nol-2- ó -3- ó -4-sulfónico, ácido salicílico, ácido 3-metil-

418732



salicílico, 3-aminoanisol, aminoanisol, 3-dimetilamino-anilina, N,N-dietil-N'-acetil-1,3-fenilendiamina, 3-oxalilamino-anilina, 3-glicolilamino-anilina, 2,4-diamino-acetanilida; además, 1- ó 2-hidroxinaftaleno, ácido 1-hidroxinaftaleno-4- ó 5-monosulfónico ó 3,6-, 3,7-, 3,8-, 4,6-, 4,7-, ó 4,8-disulfónico, ácido 2-hidroxinaftaleno-5-, -6- ó -7-monosulfónico ó -3, 6-, -3,7-, -4,6-, -4,7-, -5,7- ó -6,8-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftaleno-4- ó -5-monosulfónico ó -3,6- ó -4,6-disulfónico y sus derivados N-acílicos, ácido 2-amino-5-hidroxinaftaleno-7-
5
10 monosulfónico ó -1,7-disulfónico y los compuestos N-acetílicos y benzoílicos, ácidos 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico, así como el derivado N-acetilbenzoílico, ácido 1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico:

Acido 1-amino-naftaleno-4-, -5-, -6- ó -7-sulfónico ó
15 -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,7- ó -6,8-disulfónico, ácido 2-amino-naftaleno-5-, -6-, -7- u -8-sulfónico ó -3,6-, -4,7-, -4,8- ó 6,8-disulfónico.

El nuevo procedimiento se presta particularmente bien para la producción de tales colorantes de la fórmula (I), en la que $\underline{n} = 0$ ó R es un sustituyente distinto de SO_3H ; además, para la producción de tales colorantes, en los cuales K representa el resto de un componente de copulación de la serie de hidroxibenceno, respectivamente el resto de un componente de copulación de la serie de aminobenceno.
20

En una forma preferida de realización del procedimiento, se aplican aminas de la fórmula (II) con X = oxaloilo.
25

En contraposición con los procedimientos hasta ahora conocidos para la producción de colorantes de la fórmula (I) (compárese: por ejemplo, Colour Index, 2ª edición 1956, página 3303, Colour Index Nº 35 255) el nuevo procedimiento tiene
30



418732

la ventaja de dar mayores rendimientos y colorantes con propiedades colorativas mejoradas, particularmente una capacidad mejorada de fijación y resistencias mejoradas a la mojadura y a la luz.

5

Ejemplo 1.

Se disuelven 19,8 g. (0,11 moles) de ácido 4-aminofenil-oxamídico en 175 ml. de agua con unos 10 ml. de lejía sódica al 40 % al valor pH de 8. Se agregan 76 ml. de una solución de nitrito de sodio (al 10 %) y 100 g. de hielo y se introducen 33 g. de ácido clorhídrico (al 30 %). Al cabo de una hora la diazotación queda terminada. A la solución incolora de sal de diazonio se agregan entonces 280 g. de úrea, se agita durante unos minutos, bajo esparcimiento se agregan 34,1 g. (0,1 mol) de sal mono-sódica de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico y se agita hasta que se haya terminado la copulación. Al agregarse la úrea, la temperatura baja hasta -10°C, luego en el transcurso de 4 horas sube hasta la temperatura ambiente, a la cual comienza la copulación. A este producto de copulación semilateral (en un solo lado) se agregan gota a gota unos 26 ml. de lejía sódica (al 40 %) hasta alcanzarse el valor pH de 7, y subsiguientemente se mantiene el valor pH a 8-9 con una solución de sosa y al mismo tiempo se agrega 0,1 mol de la sal de diazonio de ácido 4-aminofenil-oxamídico. La copulación comienza de inmediato, se forma una solución clara azul de colorante. Por instilación de 65 ml. de ácido clorhídrico (al 30 %) se neutraliza hasta el valor pH de 2,0 y se aísla el colorante precipitado por filtración a succión.

25

30

Se disuelve la pasta de colorante en 350 ml. de agua con unos 20 ml. de lejía sódica al 40 % al valor pH de 9, se agregan todavía 100 ml. de lejía sódica al 40 %, se calienta

418732



5 la mezcla dentro de una hora a 85°C y se la mantiene durante aproximadamente una hora a esta temperatura, hasta que se haya terminado el desdoblamiento de los grupos oxalilo. Luego - por instilación de 150 ml. de ácido clorhídrico al 30 % se ajusta el valor pH a 2,5, se recoge por filtración a succión el colorante diaminodisazóico precipitado.

10 Se disuelve la pasta del colorante diaminodisazóico - obtenida después de la saponificación en 480 ml. de agua con unos 15 ml. de lejía sódica (al 40%) al valor pH de 8, se agregan 47 ml. de una solución de nitrito al 30 % y bajo agitación se introduce esta solución en una mezcla preparada de - 250 ml. de hielo y de 66 ml. de ácido clorhídrico al 30 %. Se efectúa la bis-diazotación durante 4 horas a 10°C, se destruye el ácido nitroso en exceso con un ácido amidosulfónico. Entonces se disuelven 21,6 g. (0,2 moles) de m-fenilendiamina - 15 en 170 ml. de agua, se agregan 210 ml. de una solución de sosa al 20 % y en esta solución se introduce paulatinamente dentro de 15 minutos la suspensión de bis-diazotación preparada.

20 Después de una agitación durante aproximadamente 2 horas a la temperatura ambiente queda determinada la bis-copulación, se recoge por filtración a succión el colorante precipitado, se lo seca en la forma usual y se lo tritura. Así se obtienen aproximadamente 120 g. de un polvo colorante negro. Este polvo se disuelve en agua con color negro. El colorante tiñe algodón en matices negros. También fibras de poliamida son 25 teñidas en matices negros.

30 Si, en lugar de 0,1 mol de la sal de diazonio del ácido 4-aminofeniloxamídico (como segundo componente diazóico) se emplea la cantidad equivalente de la sal de diazonio de la formil- ó acetil-1,4-fenilendiamina y se sigue trabajando co-

418732



mo se ha descrito, se obtiene una cantidad correspondiente de colorante de igual matiz.

Si, como primer componente diazónico, en lugar de la sal de diazonio del ácido 4-aminofeniloxamídico, se emplea la cantidad equivalente de la sal de diazonio de la formil- ó acetil-1,4-fenildiamina ó 4-(N-acetilamino)-2-cloroanilina ó 4-(N-acetilamino)-2,5-dicloroanilina, se obtienen colorantes - que tiñen algodón en matices negros.

Ejemplo 2.

Si, como componente de copulación final, en lugar de 0,2 moles de m-fenilendiamina, se emplean 0,1 mol de m-fenilendiamina y 0,1 mol de 2,4-diaminotolueno ó 3-aminofenilúrea ó 3-aminofenilglicina ó fenol, se obtienen colorantes negros similares a los del ejemplo 1.

Ejemplo 3.

Si, como componente de copulación final, en lugar de m-fenilendiamina, se emplea la cantidad equivalente de fenol, ó cresol, m-cresol, resorcina, orcina, 4-nitro-1,3-fenilendiamina, se obtienen colorantes que tiñen algodón y poliamida en un matiz verde oscuro, Con 1-naftol, 2-naftol, ácido 1-naftol-4-sulfónico, ácido 1-naftol-5-sulfónico, ácido 2-naftol-5- ó -6-sulfónico ó ácido 1-aminonaftaleno-4-sulfónico, como componente de copulación final, se obtienen colorantes de matiz negro azulado para algodón y poliamida.

N O T A

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 inven-



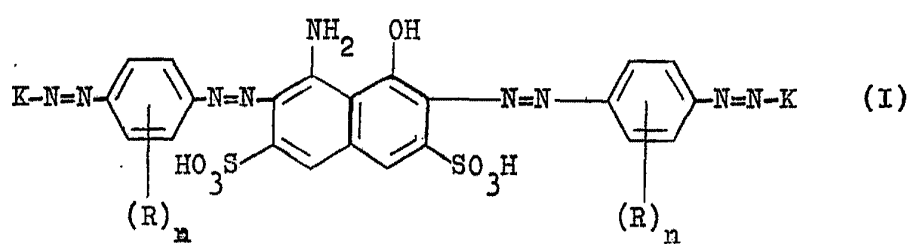
418732

to corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 14 de Septiembre de 1972, bajo el número Le A 14 636-Sp, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden Los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES TETRAQUISAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5

1ª.-Procedimiento para la producción de colorantes tetraquisazóicos, que en la forma ácida corresponden a la fórmula general

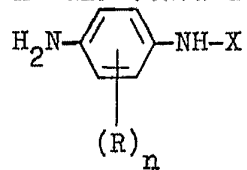
10



15

en la que K es el resto de un componente de copulación, R es un sustituyente y n es uno de los números de 0 a 4, caracterizado porque una amina diazotada de fórmula

20



en la cual R y n tienen los significados arriba definidos y X representa el resto de un ácido, en la relación de 1:1, en un medio ácido en presencia de aceleradores de copulación, en posición orto con relación al grupo amino, se somete a la copulación con ácido 1-hidroxi-8-aminonaftaleno-3,6-disulfónico o sus sales; subsiguientemente el colorante monozóico así obtenido, en un medio alcalino, en la relación molar de 1:1, se

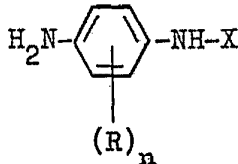
25

30

mce



somete a copulación con una amina diazotada de fórmula



5 en la cual R y n tienen los significados arriba definidos y X
 representa el resto de un ácido; luego se transforman los gru-
 pos -NHX en grupos NH₂; el producto formado se somete a tetra-
 zotación, y finalmente el producto tetrazotado se somete, en
 10 la relación molar de aproximadamente 1:2, a copulación con un
 componente de copulación K-H, teniendo K el significado arri-
 ba indicado.

2ª.- Procedimiento para la producción de colorantes -
 tetraquisazóicos, tal y como queda sustancialmente descrito -
 en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por
 una sola cara.

13 SET. 1973
 Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y ERDINE
 P. P. Firmado: L. Costa Fernández

me