

Incl. Cl.:	C09B

Nº 441.039

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG

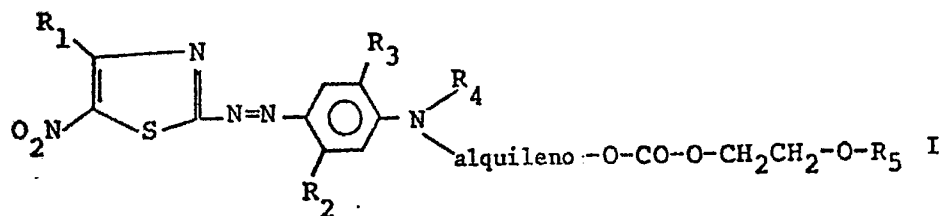
Residencia: CH-4002 BASLE, Suiza.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
NUEVOS DERIVADOS MONOAZOICOS DE TIAZOL.

Prioridad: De la solicitud de patente suiza
nº 12726/74 del 19 septiembre 1974

La presente invención se refiere a compuestos monoazoicos.

La presente invención proporciona compuestos de fórmula I,



en la que R_1 significa hidrógeno, alquilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre cloro, bromo y ciano, con la condición de que no lleve más de un grupo ciano como máximo,

R_2 significa alquilo o alcoxi,

R_3 significa hidrógeno, alquilo o alcoxi,

R_4 significa alquilo o alilo,

R_5 significa alquilo o β -alcoxietilo, y

el alquileo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, hallándose por lo menos 2 átomos de carbono en la cadena.

En los compuestos de fórmula I, cualquier radical o mitad alquilo contiene preferiblemente de 1 a 4, de preferencia 1 o 2 átomos de carbono, salvo en el caso en el que cualquier alquilo representado por R_4 contiene, de mayor preferencia, 2 o 3 átomos de carbono.

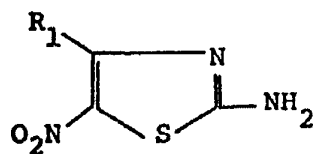
Cuando R_1 significa fenilo sustituido, éste está preferiblemente mono-sustituido. En los compuestos de fórmula I, R_1 signi-

fica preferiblemente metilo o hidrógeno, de mayor preferencia hidrógeno. R_2 significa preferiblemente metoxi o metilo, de mayor preferencia metilo. R_3 significa preferentemente hidrógeno. R_4 significa preferentemente etilo, propilo o alilo, de mayor preferencia etilo. R_5 significa preferiblemente metilo, etilo, β -metoxietilo o β -etoxietilo, de preferencia metilo o etilo, y de mayor preferencia etilo. El alquileo significa preferiblemente etileno.

En una clase preferida de los compuestos según la invención, R_1 significa hidrógeno o metilo, R_2 significa metilo o metoxi, R_3 significa hidrógeno, R_4 significa etilo, R_5 significa metilo, etilo, β -metoxietilo o β -etoxietilo, y el alquileo es tal como definido en la fórmula I, significando preferiblemente etileno.

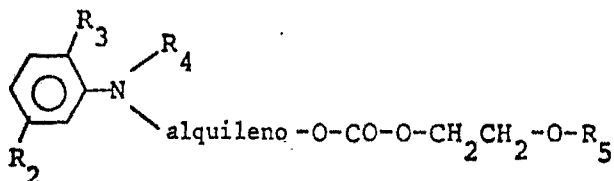
En una clase aún más preferida de los compuestos, R_1 significa hidrógeno o metilo, R_2 significa metilo, R_3 significa hidrógeno, R_4 significa etilo, R_5 significa metilo o etilo, y el alquileo significa etileno; en el compuesto más preferido de la citada clase, R_1 significa hidrógeno y R_5 significa etilo.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizado porque se copula una sal de diazonio de una amina de fórmula II,



II

en la que R_1 es tal como definida más arriba,
con un compuesto de fórmula III,



en la que R_2 a R_5 y el alquilenos son tales como definidos más
arriba,

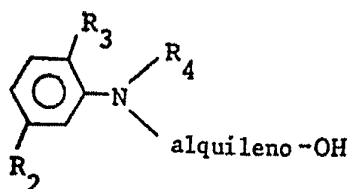
El procedimiento puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo en un medio ácido, eventualmente tamponado, por ejemplo a un pH inferior a 5. Se trabaja ventajosamente a temperaturas inferiores a 20°C , preferentemente entre -5° y $+5^{\circ}\text{C}$. Como agentes tampón se utilizan preferiblemente sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, por ejemplo del ácido acético o ácido propiónico, prefiriéndose como agente tampón el acetato de sodio.

Los compuestos resultantes pueden aislarse y purificarse de manera convencional.

Los compuestos de fórmula II son conocidos o pueden obtenerse de manera usual a partir de materias de partida disponibles.

Los compuestos de fórmula III pueden producirse mediante condensación, en proporciones equimolares, de un éter glicólico de fórmula $R_5\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ con fosgeno, y subsiguiente condensación

del producto de reacción así formado con una proporción equimolar de un compuesto de fórmula IV,



en la que R₂ a R₄ y el alquileo son tales como definidos más arriba.

El citado procedimiento se realiza ventajosamente en la forma habitualmente adoptada para el tipo de reacción involucrado, por ejemplo en un disolvente inerte, exento de agua, por ejemplo en piridina.

Los compuestos de fórmula I son colorantes de dispersión, apropiados para la tintura o la estampación sobre sustratos, particularmente sustratos textiles, de materias orgánicas totalmente- o semi-sintéticas, hidrófobas, de elevado peso molecular, en particular de poliéster aromático lineal, 2 1/2-acetato de celulosa, de triacetato de celulosa, así como de una materia de poliamida sintética. La tintura o estampación sobre los citados sustratos puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo según las indicaciones dadas en la solicitud de Patente francesa No. 1.445.371, utilizando los colorantes en cantidades habitualmente empleadas.

Los compuestos de fórmula I se utilizan preferiblemente en la forma de preparaciones de tintura, preparadas de manera con-

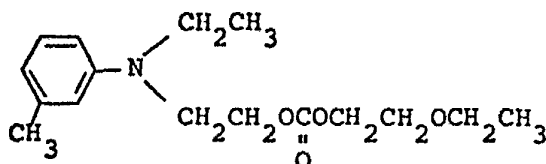
vencional, por ejemplo mediante molturación con agentes de dispersión o agentes de carga y subsiguiente secado en vacío o mediante atomizador.

Los compuestos de fórmula I poseen buena afinidad por los sustratos a teñir; cabe mencionar su buena afinidad por los sustratos de acetato de celulosa. En adición, las tinturas obtenidas poseen propiedades de solidez general satisfactorias, por ejemplo solidez a la luz, a la termofijación, a la sublimación, al plisado, al agua, al agua de mar, al lavado, al sudor, a los disolventes, por ejemplo a los disolventes utilizados en el lavado en seco, y a los lubricantes, y son estables al sobreteñido, al ozono, a los gases de humo y al cloro. Las tinturas son estables a los diversos procedimientos permanent press y al acabado soil-release. La corrobilidad de los colorantes y la resistencia a la reducción, así como su efecto de reserva en lana y algodón, también son buenos.

En los siguientes Ejemplos, que tienen el objeto de ilustrar la invención, todas las partes y los porcentajes se entienden en peso y todas las temperaturas se dan en grados centígrados.

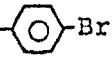
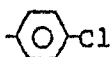

E J E M P L O 1

Se añaden lentamente, a 0° - 5°, 14,5 partes de 2-amino-5-nitrotiazol a una mezcla que consta de 107 partes de ácido nitrosil-sulfúrico (producido mediante disolución de 7 partes de nitrito de sodio en 100 partes de ácido sulfúrico concentrado), de 85 partes de ácido acético glacial y de 15 partes de ácido propiónico. A la mezcla obtenida se añade, a 0° - 5°, una mezcla de 85 partes de ácido acético glacial y de 15 partes de ácido propiónico, y luego se agita durante 3 horas a 0° - 5°. Se añade lentamente, con agitación, una solución de 29,5 partes del compuesto de fórmula



en 85 partes de ácido acético glacial y 15 partes de ácido propiónico, y la mezcla de copulación resultante se agita durante 3 horas a 0° - 5°. La mezcla de la reacción se vierte, agitando, en una mezcla que consta de 600 partes de hielo y de 300 partes de agua, y se precipita el colorante. Este se separa por filtración, se lava con agua hasta que haya quedado exento de ácido y de sal, y luego se seca. Se obtiene un colorante que corresponde a la fórmula

T A B L A

Ej. No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	alquileo	R ₅
2	-CH ₃	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	-C ₂ H ₅
3	H	-OCH ₃	H	do.	do.	do.
4	H	-CH ₃	H	do.	do.	-CH ₃
5	H	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
6	-C ₆ H ₅	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₅
7		do.	H	do.	do.	do.
8		do.	H	do.	do.	do.
9		do.	H	do.	do.	do.
10	H	-OC ₂ H ₅	H	do.	do.	do.
11	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	do.	do.	do.
12	H	do.	-OCH ₃	do.	do.	do.
13	H	-OCH ₃	do.	do.	do.	do.
14	H	-OCH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	do.	do.	do.
15	H	-C ₂ H ₅	H	do.	do.	do.
16	H	-CH ₃	-CH ₃	do.	do.	do.
17	H	do.	H	-CH ₃	do.	do.

Ej. No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	alquileo	R ₅
18	H	do.	H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CHCH ₃ CH ₃	do.
19	H	do.	H	do.	-CH-CH- CH ₃ CH ₃	do.
20	H	do.	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	do.
21	H	do.	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	do.	do.
22	-CH ₃	do.	-OCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.	-CH ₃
23	do.	do.	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	do.	do.
24	do.	do.	H	-C ₂ H ₅	do.	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
25	do.	do.	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.	-C ₂ H ₅
26	H	-OCH ₃	H	do.	do.	-CH ₃

EJEMPLO DE APLICACION

En un molino de bolas se molturan durante 48 horas 7 partes del colorante producido de acuerdo con el Ejemplo 1, 4 partes de ácido dinaftilmetano-disulfónico (sal sódica), 4 partes de cetilsulfato de sodio y 5 partes de sulfato de sodio anhidro, hasta obtener un polvo fino.

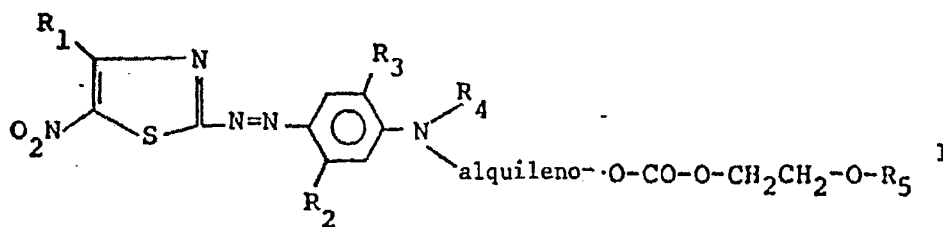
1 parte de la preparación de tintura obtenida de este modo, se empasta con una pequeña cantidad de agua y la suspensión así obtenida se añade, pasándola por un tamiz, a un baño de tintura que contiene 3 partes de laurilsulfato de sodio en 4.000 partes de agua. La relación de licor es de 1:4. En el baño a 40° - 50° se introducen 100 partes de una materia de fibra de poliéster desengrasada, y luego se añaden 20 partes de un benceno clorado, emulsionado en agua. Se calienta lentamente el baño a 100° y se tiñe durante 1 a 2 horas a 95° - 100°. El material, teñido en un matiz azul brillante, se lava, se enjabona, se lava nuevamente y se seca.

Se obtiene una tintura uniforme que posee buenas solideces a la luz, al sobreteñido, al lavado, al agua, al agua de mar, al sudor, a la sublimación, a los gases de humo, a la termofijación, al plisado y a los procedimientos permanent press.

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª. Un procedimiento para la preparación de nuevos derivados monoazoicos de tiazol de fórmula I,



en la que R_1 significa hidrógeno, alquilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre cloro, bromo y ciano, con la condición de que dicho fenilo no lleve más de un solo grupo ciano,

R_2 significa alquilo o alcoxi,

R_3 significa hidrógeno, alquilo o alcoxi,

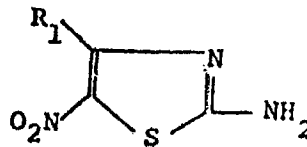
R_4 significa alquilo o alilo,

R_5 significa alquilo o β -alcoxiétilo, y

el alquileno contiene de 2 a 4 átomos de carbono, hallándose por

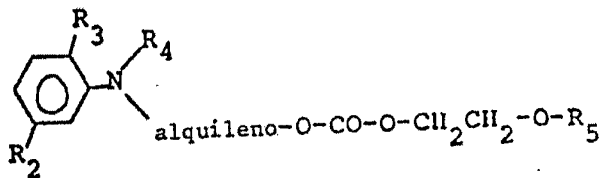
lo menos 2 átomos de carbono en la cadena,

caracterizándose el procedimiento porque se copula una sal de diazonio de una amina de fórmula II,



II

en la que R₁ es tal como definida más arriba,
con un compuesto de fórmula III,



III

en la que R₂ a R₅ y el alquileo son tales como definidos más arriba,
preferiblemente a una temperatura inferior a 20°C y en presencia de un
agente regulador.

2ª. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS MONOAZOICOS DE TIAZOL.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 Septiembre 1975

BERNARDO UNGRIA
P.P.