

14-863



CLARKE, MODET Y C^o

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

solicitar una PATENTE de INVENCION por VEINTE años en ESPAÑA, por un "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS CON GRUPOS ACTIVOS DE METILENO", a favor de la razón social I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, domiciliada en Frankfurt a Main (Alemania).

====oo00oo====

Hasta ahora no ha sido posible obtener técnicamente cuerpos con grupos activos de metileno, como por ejemplo, de-

5 rivados de los ésteres acilacéticos, pirazolonas o isoxazolonas, que en los átomos de carbono, vecinos al grupo activo de metileno, estén sustituidos por una cadena de carbono de 9 átomos de carbono como mínimo.- Los rendimientos de los procedimientos hasta ahora conocidos han sido siempre demasiado escasos para que valiese la pena llevar los procedimientos a la práctica.

10 Ahora bien; se ha descubierto el sorprendente hecho que se pueden obtener, con muy buenos rendimientos, compuestos con grupos activos de metileno que llevan en el átomo de carbono, vecino al grupo de metileno, una cadena de carbono recta, ramificada o interrumpida de 9 átomos de carbono como

15 mínimo, si se hace reaccionar sobre un éster del ácido sodio-malónico un cloruro ácido de 10 átomos de carbono como mínimo, transformando el éster acil-malónico así obtenido, en compuestos con grupos activos de metileno.- Los ésteres acil-malónicos, obtenidos como productos intermedios, no se conocieron hasta ahora.- Contrariamente a los ésteres acil-malónicos conocidos, con radicales de ácidos alifáticos inferiores,

20 res, los ésteres acil-malónicos, obtenidos de cloruros de ácidos grasos superiores, son muy sensibles al agua, teniendo por tanto que trabajar en su preparación y elaboración con ausencia de agua.- Se pueden emplear como cloruros de ácidos grasos superiores por ejemplo: cloruro del ácido undecílico, cloruro del ácido undecilénico, cloruro del ácido laurínico, cloruro del ácido palmítico, cloruro del ácido oléico, cloruro del ácido esteárico, cloruro del ácido ricinoléico; además ácidos de cadena de carbono ramificada o

25

30



CLARKE-MODET Y CIA

interrumpida, como por ejemplo ácido 1-octodecilfenil-4-carboxílico o ácido 1-dodecilfenil-4-carboxílico.- La reacción de cloruros de ácidos grasos superiores sobre el compuesto sódico del éster dietílico del ácido malónico se efectúa convenientemente en un disolvente indiferente.

Los ésteres acil-malónicos podrán condensarse fácilmente a pirazolonas, en una forma de por sí conocida, por medio de hidracina y sus derivados, llevando entonces las pirazolonas en posición " 3 " como sustituyentes una cadena de carbono. Si en lugar de hidracina se emplea hidroxilamina, se obtienen isoxazolonas sustituidas. También mediante condensación de los ésteres acil-malónicos con aminas primarias aromáticas se forman cuerpos con grupos activos de metileno.

Los compuestos con grupos activos de metileno obtenidos por el presente procedimiento, y conteniendo el radical de ácidos alifáticos superior, son compuestos muy estables y particularmente valiosos como productos intermedios de colorantes, para la obtención de colorantes solubles en grasas.- Además se prestan especialmente como productos intermedios indifusibles de colorantes, para procedimientos de fotografía en colores, donde se producen los colorantes mediante revelado cromógeno, por copulación azóica o por medio de oxidación.

E J E M P L O 1.

=====

55

En un litro de benzol se disuelve 1 mol. de éster dietílico del ácido malónico, se añade a esto 1 mol. de sodio



CLARKE, MODET Y Cia

en alambre fino, se calienta durante 20 horas hasta hervir y se introduce en ésta solución de éster dietílico del ácido sodio-malónico 1 mol. de cloruro del ácido esteárico.- En
60 ésta solución benzólica de éster dietílico del ácido estearilmalónico, se introduce a temperatura de ebullición una solución de 1 mol. de ácido fenilhidracina-3-carboxílico en litro y medio de ácido acético al 50 %.- Se calienta durante 4 horas, separando al mismo tiempo por destilación el
65 benzol, se añaden después 500 cm. cúb. de ácido clorhídrico concentrado, se calienta durante otras 4 horas sobre el baño de vapor, se enfría, se aspira y se recristaliza el producto de reacción en ácido acético glacial, o acetona, o metanol, etc.- Se obtienen cristales blancos de una 1-(3'-carboxi-
70 xi-fenil)-3-heptadecilpirazolona.

E J E M P L O 2.

=====

Se introduce en la solución benzólica del éster dietílico del ácido estearilmalónico, obtenido según el ejemplo 1, a temperatura de ebullición, con una solución de 1 mol. de ácido fenilhidracina-4-sulfónico y 3 mol. de acetato sódico en un litro de agua, y se calienta durante 4 horas separando por destilación el benzol.- Se acidula con medio litro de ácido clorhídrico concentrado, calentando durante otras 4 horas. La 1-(4'-sulfofenil)-3-heptadecilpirazolona obtenida se aspira después de enfriar, y se recristaliza desde ácido acético glacial.

80



E J E M P L O 3.

=====

Se introduce en la solución benzólica del éster dietílico del ácido estearilmalónico obtenido según el ejemplo 1, a temperatura de ebullición, con una solución de 1 mol. de ácido fenil-hidracina-3-sulfónico y 3 mol. acetato sódico en un litro de agua y se calienta, separando por destilación el benzol, durante 4 horas. Se acidula con medio litro de ácido clorhídrico concentrado y se calienta otras 4 horas. La 1-(3'-sulfofenil)-3-heptadecilpirazolona se aspira después de enfriar y se recristaliza en ácido acético glacial.

E J E M P L O 4.

=====

Se disuelve 1 mol. de éster dietílico del ácido malónico en un litro de benzol, se añade a ésto 1 mol. de sodio en alambre fino, se calienta durante 20 horas hasta hervir y se añade a ésta solución de éster dietílico del ácido sodio-malónico 1 mol. de cloruro del ácido laurínico. Se introduce en ésta solución benzólica de éster dietílico del ácido leurilmalónico, a la temperatura de ebullición, una solución de 1 mol. de ácido fenilhidracina-3-carboxílico en uno y medio litros de ácido acético al 50 %.- Se calienta durante 4 horas, separando al mismo tiempo por destilación el benzol, se añaden después 500 cm. cúb. de ácido clorhídrico concentrado, se calienta durante otras 4 horas sobre el baño de vapor, se enfría, se aspira y se recristaliza el producto de reacción en ácido acético glacial, o acetona, o metanol, etc.- Se obtienen cristales blancos de una 1-(3'-carboxifenil)-3-undecilpirazolona.



INDUSTRIA
100
CLARKE, MOSEY & CO.

105

E J E M P L O 5.
=====

110 Se disuelve en un litro de benzol 1 mol. de éster dietílico del ácido malónico, se añade a éste 1 mol. de sodio en alambre fino, se calienta durante 20 horas hasta hervir y se añade a ésta solución de éster dietílico sódico del ácido malónico 1 mol. de cloruro del ácido undecánico.- En ésta
115 solución benzólica de éster dietílico del ácido undecanoil-malónico se introduce, a la temperatura de ebullición, una solución de 1 mol. de hidroxilamina en un litro de una solución de 1 n de acetato sódico. Se calienta durante 4 horas separando al mismo tiempo mediante destilación el benzol, se
120 añaden después 100 cm. cúb. de ácido clorhídrico concentrado, se calienta durante otras 4 horas sobre el baño maría y se enfría. Se aspira la decilisoaxazolona que se forma y se re-cristaliza en ácido acético glacial, o acetona, o metanol.

E J E M P L O 6.
=====

Se hace reaccionar el éster dietílico del ácido estearilmalónico, obtenido según el ejemplo 1, en xilol hirviendo, con la cantidad equivalente de ácido p-aminobenzóico. El producto de reacción obtenido es probablemente ácido estearilacetanilida-p'-carboxílico.- Este compuesto se transforma por ejemplo en el revelado cromógeno, por copulación con p-dietilaminoanilina, en un colorante amarillo.



INDUSTRIA

CLARKE, MODER, & C^o

130

REIVINDICACIONES
=====

1).- Procedimiento para la obtención de compuestos con grupos activos de metileno que en el átomo de carbono, vecino al grupo metileno, están sustituidos por una cadena de carbono recta, ramificada o interrumpida de 9 átomos de carbono como mínimo, caracterizado porque se hace reaccionar sobre ésteres del ácido sodio-malónico, cloruros ácidos con una cadena de 10 átomos de carbono como mínimo, transformando los ésteres de los ácidos acil-malónicos así obtenidos en compuestos con grupos activos de metileno.

2).- Empleo de los compuestos obtenidos según reivindicación 1, para la preparación de imágenes en colores, incorporando a los productos intermedios de colorantes emulsiones de halogenuros de plata, produciendo en éstas, en la forma de por si conocida, sustancias generadoras de colorantes.

3).- Procedimiento para la obtención de compuestos con grupos activos de metileno, con arreglo a la presente memoria descriptiva y reivindicaciones anteriores.

====oo00oo====



11 April 1900
CLARKE, MOSEY & CO

R E I V I N D I C A C I O N E S

correspondiente a la memoria descriptiva de la patente de invención, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS CON GRUPOS ACTIVOS DE METILENO", solicitada a favor de la Sociedad I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT", de Frankfurt-a-M. (Alemania):

5
10

1) - Procedimiento para la obtención de compuestos con grupos activos de metileno que en el átomo de carbono, vecino al grupo metileno, están sustituidos por una cadena de carbono recta, ramificada o interrumpida de 9 átomos de carbono como mínimo, caracterizado porque se hace reaccionar sobre éster sódico del ácido malónico, cloruros ácidos con una cadena de 10 átomos de carbono como mínimo, transformando los ésteres acílicos del ácido malónico así obtenidos en compuestos con grupos activos de metileno.

2) - Procedimiento para la obtención de compuestos con grupos activos de metileno, conforme a la presente memoria y la reivindicación anterior.-



21 Feb 28
J. W. KE...ETY CO