



1956

227 371

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO DE HALOGENACIÓN", a favor de la razón social suiza CIBA, Sociéte Anonyme, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a procedimientos de halogenación.

5. Ya son conocidos muchos procedimientos que permiten una introducción de átomos de halógeno en compuestos orgánicos. Estos procedimientos conocidos, utilizan las más de las veces halógeno libre, por ejemplo cloro, o productos como el cloruro de sulfurilo, los cuales se comportan como una mezcla de dióxido de azufre y cloro libre, si bien en muchos casos presentan considerables desventajas, ya que la reacción progresa, por ejemplo, en escala técnica grande, muy paulatina-

10.

227 371



mente, o que debido al halógeno libre o al haluro de hidrógeno que se desarrolla durante la halogenación tiene lugar un considerable ataque de los aparatos utilizados, particularmente si la halogenación transcurre solamente bajo condiciones relativamente rigurosas en el sentido deseado.

5.

Ahora bien, se ha encontrado que los compuestos cíclicos que no contienen grupos carbonilo en el anillo, pueden ser halogenados ventajosamente, si se calienta éstos en un agente de cloración anhidro que contiene, por una parte, compuestos del tipo de Friedel-Crafts, y por la otra, trióxido de azufre o compuestos de la fórmula general R-SO<sub>2</sub>-halógeno, en los cuales R significa uno de los grupos -OH, -O-metal, o un radical orgánico.

10.

Los compuestos a someter a la halogenación que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, han de estar libres de grupos carbonilo enlazados en forma de anillo, pero por lo demás pueden presentar cualquier carácter, siempre que contengan a lo menos un radical cíclico. Entran en consideración, por ejemplo compuestos que contienen anillos de cinco eslabones, como furanos y, particularmente, derivados de furano, como cumaronas, óxidos de difenileno, luego asimismo, tiofenos, particularmente tiofenderivados condensados como dibenzotiofenos. Además se puede someter al procedimiento, también compuestos heterocíclicos que contienen más de un heteroátomo en el anillo, como oxazoles, pirazoles, tiazoles, y sus derivados, oxazinas, tiazinas, piridazinas, cinolinas, ftalazinas, pirimidinas, quinazolinas, pirazinas, quinoxalinas.

20.

25.

Se puede someter al presente procedimiento en muchos casos con éxito, asimismo, compuestos preponderantemente aromáticos con anillos de seis eslabones de carbono, como hidro-

30.

227 371

17



carburos aromáticos y sus compuestos de sustitución, por ejemplo benceno, ftalonitrilo, naftalina, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, perileno, pireno, coroneno, criseno.

5. De modo interesante, el presente procedimiento resulta particularmente apropiado para la introducción de un gran número de átomos de halógeno en compuestos con el esqueleto de tetraporfina, así por ejemplo las conocidas ftalocianinas, particularmente ftalocianina de cobre y ftalocianina exenta de metal.

10. Como compuestos del tipo Friedel-Crafts, pueden utilizarse, por ejemplo, trifluoruro de boro, o bien sus sales complejas tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de estaño y cloruro de cinc, así como los trihalogenuros del hierro y del aluminio, a menudo utilizados como compuestos de la naturaleza indicada, así por ejemplo cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, y cloruro férrico (III).

15. Como compuestos de fórmula general  $R-SO_2$ -halógeno se puede utilizar, por ejemplo, ácido clorosulfónico y ácido fluorosulfónico, así como sus sales metálicas, por ejemplo las sales sódicas. Sorprendentemente, los cloruros de ácido sulfónico orgánicos simples, que de por sí no son fácilmente clorables, particularmente cloruros de ácido alcansulfónico, como cloruro de ácido metansulfónico, surten efecto del modo similar. Por regla general, puede utilizarse también trióxido de azufre, o también

20. ácido sulfúrico (Oleum), que contiene trióxido de azufre en mayores cantidades, del mismo modo, particularmente, si bajo las

25. condiciones reaccionales existe la posibilidad de que se formen compuestos de la fórmula anterior,  $R-SO_2$ -halógeno.

30. En muchos casos es conveniente, adicionar al agente de cloración anhídrido de la composición indicada, aun materias que

227 371

17 MAR



producen una rebaja de la temperatura de fusión, por ejemplo, cloruro sódico, fluoruro sódico, cloruro cálcico, cloruro potásico, dióxido de azufre, sulfito sódico y sulfato de magnesio.

5. El agente de cloración puede obtenerse de manera sencilla, mezclando juntamente las materias mencionadas, a cuyo efecto en el caso individual puede dejarse indeciso hasta qué extremo antes de presentarse la reacción de cloración tenga lugar una reacción mútua entre los componentes de mezcla. En muchos casos es conveniente adicionar los compuestos de fórmula  $R-SO_2$ -halógeno (particularmente ácido clorosulfónico o  $SO_3$ , u Oleum) al compuesto sólido, o fundido del tipo de Friedel-Crafts (por ejemplo cloruro de aluminio), ya que a menudo de esta manera se aumenta la agitabilidad de la masa fundida. En muchos casos es posible, asimismo, incorporar el compuesto a clorar en una masa fundida de un compuesto del tipo de Friedel-Crafts, convenientemente preparada con las materias antes mencionadas, y adicionar el trióxido de azufre o los compuestos de fórmula  $R-SO_2$ -halógeno como último componente.
- 10.
- 15.
20. La cloración debe llevarse a cabo en medio anhidro. Las temperaturas a utilizar dependen generalmente de la temperatura a la cual el agente de cloración aún forma una masa fundida agitable. Ventajosamente se utiliza temperaturas de más de  $50^{\circ}C$ , a cuyo efecto la temperatura, según necesidad, puede ser aumentada hasta a esencialmente encima de  $100^{\circ}C$ ., por ejemplo a aproximadamente  $120-160^{\circ}C$ ., o en casos individuales asimismo por encima de  $200^{\circ}C$ .
- 25.
30. Sorprendentemente, el presente procedimiento puede ser dirigido de tal manera que a pesar de la presencia de compuestos de intensa sulfonación, prácticamente no tiene lugar ningun-

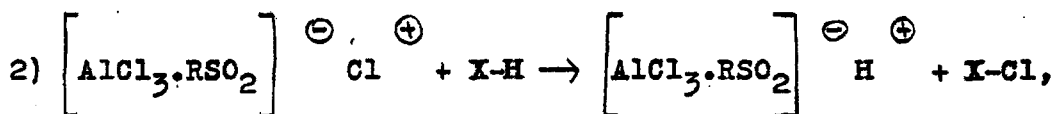
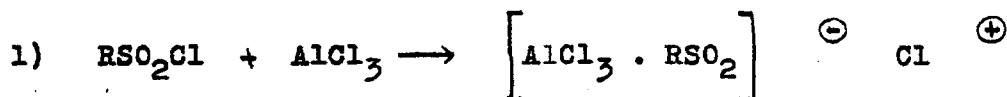
227 371

17M



5. na entrada de azufre, o bien de grupos de ácido sulfónico en la molécula. Que a pesar de ello el trióxido de azufre, o bien los compuestos de fórmula R-SO<sub>2</sub>-halógeno, tienen un papel esencial al llevar a cabo la reacción de halogenación, resulta del hecho de que en general se introduce en el compuesto a halogenar un átomo de halogeno por molécula de R-SO<sub>2</sub>-halógeno.

10. El mecanismo reaccional de la halogenación probablemente habrá de ser formulado sobre una formación de sal compleja según las ecuaciones 1 y 2, si bien la invención no ha de quedar ligada de modo alguno a cualquier teoría



en la cual significan

R uno de los grupos -OH, -O-metal, o un radical orgánico,

y

X-H el compuesto a halogenar.

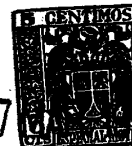
15. Puesto que en la reacción llevada a cabo en medio de halogenación líquido anhidro, no se manifiesta halógeno libre, puede llevarse a cabo la reacción generalmente con considerable conservación de los aparatos. Además, es ventajoso el hecho de que en muchos casos la halogenación ya ha quedado terminada en 1 hasta 2 horas.

20. Los productos obtenibles según el presente procedimiento, en parte son conocidos, o bien isómeros de productos conocidos. No obstante, pueden ser obtenidos según el presente procedimiento, de modo particularmente sencillo y seguro, con conservación de los recipientes reaccionales y dentro de un tiempo.

25.

227371

17 15



po muy a menudo desconcertantemente breve. En algunos casos se obtiene además, productos más puros que según otros procedimientos de halogenación. Los nuevos productos, obtenibles según el presente procedimiento en parte son valiosos productos intermedios.

5.

En los siguientes ejemplos, si no se indica otra cosa, las partes significan partes en peso, los tantos por ciento porcentajes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

10.

EJEMPLO 1.

Una mezcla a base de 100 partes de cloruro de aluminio anhidro, 50 partes de ácido clorosulfónico, 10 partes de cloruro sódico, y 1 parte de fluoruro sódico, es calentada a 140-160°C durante el tiempo necesario para que se forme una masa fundida clara. En ésta se incorpora, a aproximadamente 140°,

15.

10 partes de ftalocianina de cobre, seguidamente se agita durante una hora a 140° y durante dos horas a 160°, evacuando entonces la masa fundida sobre agua y hielo. La mezcla es acidificada con ácido clorhídrico, agitada durante una hora a 40 - 50° y filtrada. El colorante lavado a neutralizar y secado es un pigmento puro, verde, con un contenido de cloro de un 48 a 49%.

20.

EJEMPLO 2.

Una mezcla de 320 partes de cloruro de aluminio, 52 partes de cloruro sódico y 46,6 partes de ácido clorosulfónico es calentada a 140° durante el tiempo necesario para que se forme una masa fundida clara. Seguidamente se hace descender la temperatura a 120° y se incorpora 11,5 partes de ftalocianina de cobre. Se agita durante una hora a 120° y durante 1½ horas a 160°. El colorante seguidamente es terminado de elaborar como en el ejemplo 1. Su contenido en cloro es de 48,1%.

25.

30.

227 371



EJEMPLO 3.

5. 100 partes de cloruro de aluminio y 40 partes de ácido clorosulfónico son calentadas a 140° durante el tiempo necesario para que se forme una clara masa fundida. En ésta se incorpora 10 partes de ftalocianina de cobre y seguidamente se agita durante 4 horas a 150°. Luego se termina la elaboración como está indicado en el ejemplo 1. El pigmento obtenido es parecido al del ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

10. 200 partes de cloruro de aluminio y 52,5 partes de Oleum al 66% son calentadas a 140° durante el tiempo necesario para que se forme una masa fundida bien agitable. En ésta se incorpora 10 partes de ftalocianina de cobre, se calienta la masa fundida a 160° y se agita la mezcla durante 16 horas a 160°.

15. Después de la elaboración final, se obtiene un pigmento verde similar al del ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

20. 250 partes de cloruro de aluminio, 50 partes de cloruro sódico y 45,3 partes de ácido clorosulfónico son calentadas a 160° durante el tiempo necesario para que se forme una masa fundida clara. En ésta se incorpora 10 partes de ftalocianina exenta de metal y se agita la masa fundida durante 4 horas a 160°. Seguidamente se elabora, como se indica en el ejemplo 1. Se obtiene un pigmento verde que tira a amarillo, brillante.

227371



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 17.428 del 18 de Marzo de 1955.

5. Procedimiento para la halogenación de compuestos cíclicos que no contienen grupos carbonilo enlazados en forma de anillo, caracterizado porque se calienta éstos en un medio de halogenación anhidro que contiene compuestos del tipo Friedel-Crafts y trióxido de azufre, o compuestos de fórmula general  
$$R-SO_2\text{-halógeno,}$$
  
en la cual  
R significa uno de los grupos -OH, -O-metal, o un radical orgánico.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto del tipo Friedel-Crafts, es cloruro de aluminio anhidro.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente halogenador es ácido cloro-sulfónico.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se opera en presencia de medios que rebajan el punto de fusión, particularmente de medios inorgánicos que rebajan el punto de fusión.
25. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar, por mol de ácido halogenosulfónico, a lo menos 1 mol de halogenuro de aluminio.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se opera a temperaturas de a lo menos

227371

17



50°.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se somete a la halogenación compuestos que presentan a lo menos un núcleo aromático.

5. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se halogena compuestos que, aparte de a lo menos un núcleo aromático, presentan a lo menos un anillo heterocíclico.

10. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se halogena compuestos con la estructura de tetrazaporfina.

10. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se clora ftalocianina de cobre hasta que se presenten a lo menos 14 átomos de cloro.

15. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se clora ftalocianinas exentas de metal hasta que se presenten a lo menos 10 átomos de halógeno.

12. Procedimiento de halogenación.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Marzo de 1956

CIBA, Sociétté Anonyme

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES  
P. P.