

316965

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case II.

316965

30



Memoria Descriptiva

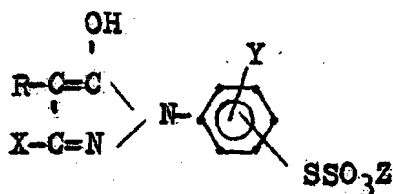
sobre

"Método para la preparaci6n de un colorante
azo".

Solicitante: MARTIN-MARIETTA CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 350 Park Avenue, New York, New York,
10022, EE.UU. de A.

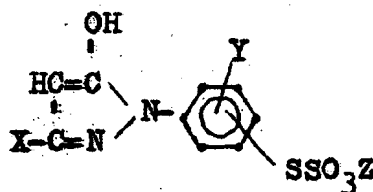
La presente invenci6n se relaciona con com-
puestos de pirazolona y con el m6todo de producci6n
de los mismos.

5. Los compuestos de pirazolona de la presente
invenci6n pueden representarse por la f6rmula general



5. en la que R es un miembro seleccionado del grupo consistente en hidrógeno y el radical de un compuesto diazo conectado al carbono adyacente por un enlace azo de dicho compuesto diazo; X es un miembro seleccionado del grupo consistente en la porción gamma de un éster beta-cetónico alfa-insustituído y la porción gamma de un ácido cetónico beta alfa-insustituído; Y es un miembro seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo y el radical de una sulfonamida;
10. Z es un miembro seleccionado del grupo consistente en H, Na, K y NH₄; y el grupo SSO₃Z está situado en posición meta o para respecto al N fijado al núcleo bencénico.

Un valioso producto intermedio para la producción de tintes, de fórmula:

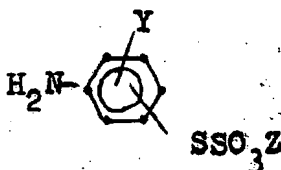


15. en la que X, Y y Z son como anteriormente se definen y el grupo SSO₃Z es meta o para respecto al N fijado al núcleo bencénico, puede prepararse como sigue.

Una proporción molecular de una amina de fórmula



1965



en la que Y y Z son como anteriormente se define y el grupo SSO_3Z es meta o para respecto al N fijado al núcleo bencénico, se diazotiza mediante técnica de diazotización convencional, tal como por disolución de la amina en agua, enfriamiento a 0°C , acidificación con ClH y adición de NO_2Na a $0-10^\circ\text{C}$, a medida que se consume. Resulta la correspondiente sal diazónica.

5.

La resultante sal diazónica se reacciona con una proporción molecular de un sulfito alcalino, tal como sulfito sódico, sulfito potásico mas un bisulfito que reacciona formando el sulfito alcalino, para producir el correspondiente fenilhidracinasulfonato metálico alcalino. Esta reacción puede efectuarse agitando una solución acuosa de la anterior sal diazónica con el sulfito metálico alcalino a $0-15^\circ\text{C}$ durante 3-10 horas.

10.

15.

El resultante fenilhidracinasulfonato metálico alcalino se convierte luego en la correspondiente hidrazina mediante acidificación con un ácido fuerte, tal como SO_4H_2 , ClH ó PO_4H_3 y preferiblemente SO_4H_2 por razones de economía, y manteniendo la temperatura a $0-35^\circ\text{C}$ durante 12 a 48 horas; la reacción se completa al liberarse el SO_2 . El control de la temperatura en la operación de acidificación es importante, pues un excesivo calor causa descomposición.

20.



La resultante hidrazina se condensa luego con una proporción molecular de un éster beta-ceto alfa-insustituído o ácido beta-ceto alfa-insustituído. Esta condensación puede efectuarse agitando los reactivos a 15-35°C durante 8-48 horas.

5.

Los ésteres cetónicos beta alfa-insustituídos tienen la fórmula $R_1-CO-CH_2-COOR_2$. La R_1 es la porción gamma del éster; el CO es la porción beta del éster; el CH_2 es la porción alfa del éster; el término alfa-insustituído se refiere al hecho de que los hidrógenos del CH_2 están insustituídos; y el $COOR_2$ es la porción carboalcóxila del éster. En estos ésteres cetónicos beta alfa-insustituídos, R_2 es un grupo alquilo y R_1 puede ser carboalcóxilo, alquilo o arilo. Los ácidos cetónicos beta alfa-insustituídos son análogos, con la excepción de que R_2 es H y de que R_1 puede ser también carboxilo.

10.

15.

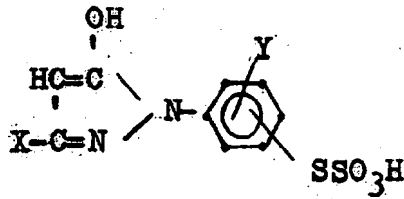
Como resultado de la anterior condensación de la hidrazina y el éster o ácido cetónicos beta alfa-insustituídos, el sustitutivo R_2 y el oxígeno adyacente son hendidos, juntamente con los hidrógenos aminos de la hidrazina, para formar un alcohol R_2OH y agua en el caso del éster, y agua en el caso de ácido, permitiendo así un cierre anular de la hidrazina y el éster o ácido, en el que la R_1 del éster o ácido se convierte en la X de las pirazolonas de la presente invención.

20.

25.

En esta etapa, los intermedios para la producción de tintes existen en la forma ácida y tienen la fórmula

30.



en la que X e Y son como anteriormente se definen y el grupo SSO_3H es meta o para respecto al N fijado al anillo bencénico.

5. El anterior ácido puede convertirse en la forma salina (SSO_3Na ó SSO_3K ó SSO_3NH_4) mediante reacción del ácido con una sal alcalina de Na, K ó NH_4 y la sal puede aislarse mediante evaporación hasta su secamiento o salificación.

10. Los anteriores intermedios, en la forma ácida (SSO_3H) o forma salina Bunte (SSO_3Na ó SSO_3K ó SSO_3NH_4) pueden acoplarse con una proporción equimolar de una sal diazónica para producir un colorante azo. Este acoplamiento puede efectuarse mediante adición de un agente aglutinante alcalino o ácido al producto intermedio para aglutinar el ácido libre, y adición al mismo de una sal diazónica. El colorante azo resulta como solución de la sal Bunte y puede recuperarse como sólido salino Bunte mediante evaporación hasta su secamiento o salificación, o recuperarse como el ácido tiosulfúrico haciendo la solución ligeramente ácida y recogiendo el resultante precipitado. Si se desea, el colorante puede convertirse en su forma mercapto (SH) calentando la sal Bunte con ácido o caústico a 80-90°C.

15.

20.

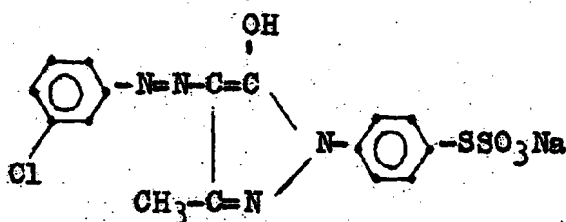


Los anteriores compuestos intermedios de pirazolona pueden convertirse en valiosos colorantes de pirazolona acoplando proporciones equimolares del compuesto de pirazolona y una sal diazónica. Seguidamente se ofrecen ejemplos ilustrativos.

5.

EJEMPLO 1:

El compuesto de fórmula



puede prepararse como sigue.

10.

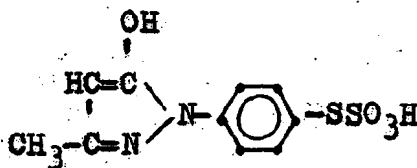
Se diazotiza una molécula gramo de 3-cloroanilina de manera conocida añadiendo una molécula gramo de 3-cloroanilina a 2.500 ml de agua a 25°C, añadiendo a ello 225 gramos de ClH concentrado a temperatura ambiente con agitación, calentando la mezcla a 60°C y agitando hasta que resulte la solución, enfriando la solución a 0°C y

15.

manteniéndola a esa temperatura mientras se añade con agitación un ligero exceso de NO_2Na , mostrado sobre papel KI-fécula. Resulta una solución de 3-cloroanilina diazotizada.

20.

Se acoplan como sigue proporciones equimolares de la 3-cloroanilina diazotizada y compuesto de pirazolona. Se disuelven una molécula gramo del compuesto de pirazolona de fórmula



30



y 600 ml de CO_3Na_2 acuoso al 20% en 2.500 ml de agua a 25°C , a lo cual se añaden 350 gramos de CO_3HNa y se en fría la mezcla a 0°C . Mientras se mantiene la solución de compuesto de pirazolona a 0°C , se le añade gradualmente, durante un período de una hora y con agitación, la anterior solución de 3-clorocanilina diazotizada a 0°C . Se agita durante 12 horas, dejando que la temperatura suba a 20°C y se recuperan los resultantes sólidos. El producto es un tinte amarillo en forma de sal Bunte sódica.

Si se desea la sal Bunte potásica del anterior tinte, pueden emplearse cantidades equivalentes de CO_3K_2 y CO_3HK en lugar del CO_3Na_2 y el CO_3HNa ; y si se desea la sal Bunte amónica, pueden emplearse cantidades equivalentes de NH_4OH y CO_3HNH_4 .

La sal Bunte puede convertirse en el ácido tiosulfúrico mediante disolución en agua, acidificando ligeramente con ClH a temperatura ambiente y recogiendo el resultante precipitado por filtración.

EJEMPLOS 2 - 16

En los ejemplos que se indican en la siguiente tabla, el procedimiento es el mismo señalado en el ejemplo 1, indicando tales ejemplos que se diazotiza una proporción molecular de la amina diazotizable mostrada en la primera columna y se acopla con una proporción mole-

cular del compuesto de pirazolona mostrado en la segunda columna, para producir el tinte mostrado en la tercera columna, que tiene la tonalidad indicada en la cuarta columna. Algunas de las bases azoicas (aminas diazotizables) de la tabla, se han enumerado por sus nombres comunes. Los nombres químicos y fórmulas estructurales de tales bases azoicas se indican en *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, de Lubs, páginas 196-207, 1955, editado por Reinhold Publishing Corp., Nueva York.

5.

30





Tonalidad

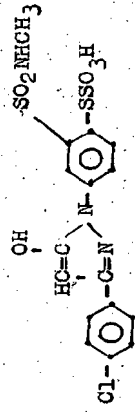
pirazolona

Colorante de

Ejemplo Amina diazo
Nº tizable.

2	Red KB			Amarillo
3	Red RC			Amarillo
4	Scarlet G			Amarillo
5	Scarlet R			Amarillo
6	Red FG			Amarillo rojizo

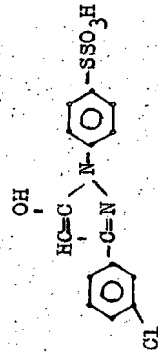
7 Red FR



Amarillo

316965

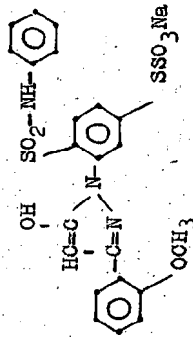
8 Red PDC



Amarillo

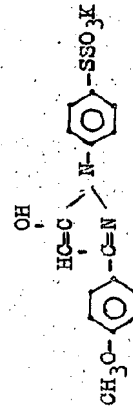
316965

9 Black K



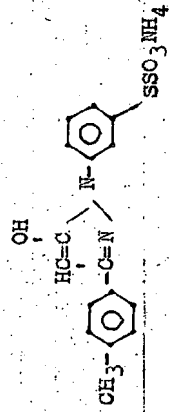
Naranja

10 Variamine Blue B

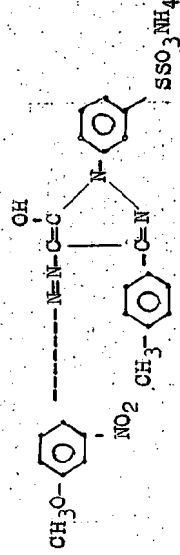
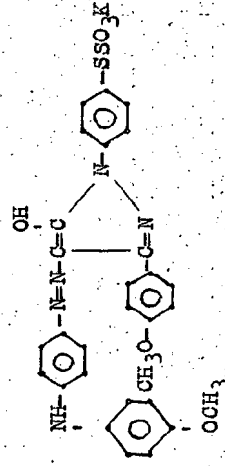
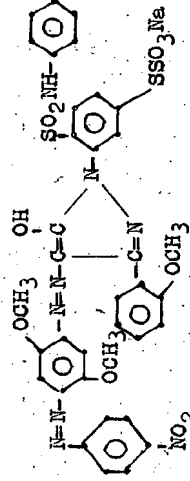
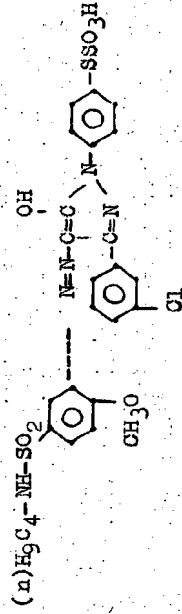


Rojo azulado

11 Bordeaux GF



Amarillo



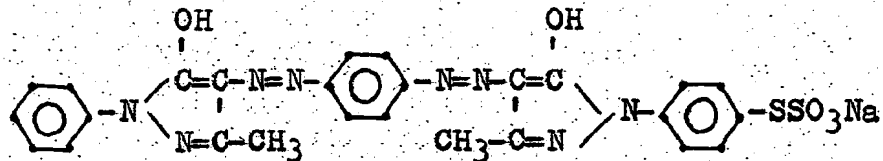


Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la premetalización de colorantes de pirazolona azos de la presente invención

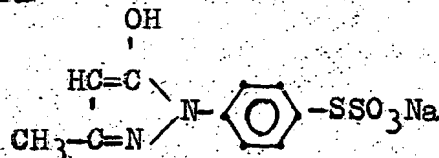
316965

EJEMPLO 17

El compuesto de pirazolona de fórmula



puede prepararse acoplando una molécula-gramo de p-nitroanilina diazotizada con una molécula-gramo de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, reduciendo el grupo nitro del resultante producto a una amina con 210 gramos de una solución acuosa al 40 % de sulfhidrato sódico, diazotizando la amina y acoplando una molécula-gramo de la resultante sal diazónica con una molécula-gramo del producto de fórmula

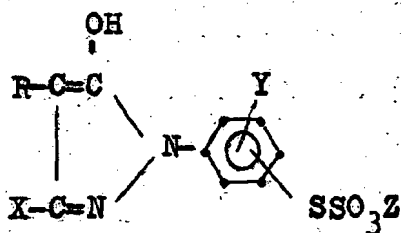


mediante adición del diazo a 0°C a una solución de la pirazolona a 5°C conteniendo 300 gramos de bicarbonato sódico, para neutralizar el ácido liberado durante el acoplamiento, y manteniendo la temperatura a 20°C durante 24 horas.

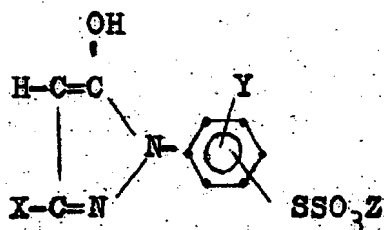
El resultante colorante es escarlata.

Los tintes salinos Bunte de la presente invención pueden aplicarse a tejido de algodón aplicado con almohadilla sobre el tejido a una solución colorante que consta de 20 partes de tinte, 100 partes

316965



que comprende la operación de copular cantidades equimoleculares de un compuesto de fórmula



5.

y de una sal diazónica, donde R significa el radical de compuesto diazo conectado al carbono adyacente por una unión azo de dicho compuesto diazo, X significa un miembro seleccionado del grupo compuesto de la porción gamma de un éster cetónico beta alfa-insustituído y la porción gamma de un ácido cetónico beta alfa-insustituído, Y es un miembro seleccionado del grupo com

10.

puesto de H, halógeno, alquilo, alcoxi y el radical de una sulfonamida, Z es un miembro seleccionado del grupo compuesto de H, Na, K y NH₄ y el grupo SSO₃Z está situado en una posición seleccionada del grupo consistente en meta y para respecto al N fijado en el núcleo bencénico

15.

316965



2ª.- "Método para la preparación de un colorante azo" tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5.

30 AGO. 1965

Madrid

MARTIN-MARLETTA CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: A. GARCIA BRAYO