

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case IV.

316967



Memoria Descriptiva

sobre

"Método para la preparación de un colorante
azo premetalizado".

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

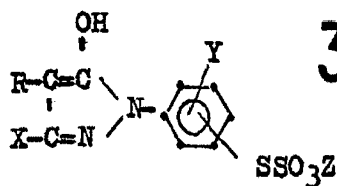
La presente invención se relaciona con compues-
tos de pirazolona y con el método de producción de los
mismos.

Los compuestos de pirazolona de la presente in-
5. vención pueden representarse por la fórmula general



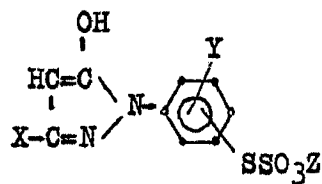
1965

316967



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-insustituido y la porción gamma de un ácido cetónico beta alfa-insustituido; Y es un miembro seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo y el radical de una sulfonamida; 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.

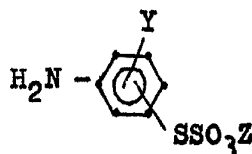
10. Un valioso producto intermedio para la producción de tintes, de fórmula



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



5. 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 consuma. Resulta la correspondiente sal diazónica.

10. La resultante sal diazónica se reacciona con una proporción molecular de un sulfito alcalino, tal como sulfito sódico, sulfito potásico mas un bisulfito que reaccione 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.

15. El resultante fenilhidracinasulfonato metálico alcalino se convierte luego en la correspondiente hidracina 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.

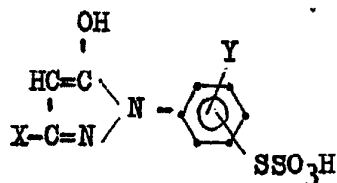
5. La resultante hidracina se condensa luego con una proporción molecular de un éster beta-ceto alfa-in sustituido o ácido beta-ceto alfa-insustituido. Esta condensación puede efectuarse agitando los reactivos a 15-35°C durante 8-48 horas.

10. Los ésteres cetónicos beta alfa-insustituidos 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-insustituido se refiere al hecho de que los hidrógenos del CH_2 están insustituidos; y el $COOR_2$ es la porción carboalcoxila del éster. En estos ésteres cetónicos beta
15. alfa-insustituidos, R_2 es un grupo alquilo y R_1 puede ser carboalcoxilo, alquilo o arilo. Los ácidos cetónicos beta alfa-insustituidos son análogos, con la excepción de que R_2 es H y de que R_1 puede ser también carboxilo.

20. Como resultado de la anterior condensación de la hidrazina y el éster/cetónicos beta alfa-insustituidos, 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 del ácido, permitiendo así un
25. 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.

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

- 5316967



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.

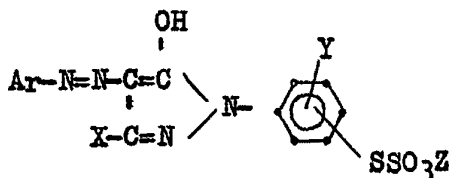
10. Los anteriores intermedios, en la forma ácida (SSO_3H) o forma salina Bunte (SSO_3Na ó SSO_3K ó SSO_3NH_4) pueden acoplarse con una proporción equimolar de una sal diazónica para producir un colorante azo. Este acoplamiento puede efectuarse mediante adición de un agente aglutinante alcalino o ácido 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 cáustico a $80-90^\circ\text{C}$.

25. Los colorantes de pirazolona azos de la presente invención tienen un grupo metalizable en la porción aró



5. mática del compuesto diazo colocado en posición orto respecto al grupo azo, o dos grupos metalizables en la porción aromática del compuesto diazo situados en posición orto entre sí, estos grupos se premetalizan por los métodos convencionales de premetalización de colorantes azo con el fin de mejorar la estabilidad ante la luz. Los resultantes complejos metálicos tienen una relación entre átomos metálicos y moléculas de colorantes de 1:1 ó 1:2.

10. Así, un compuesto metálico complejo del colorante de pirazolona azo de fórmula general



15. en la que X es un miembro seleccionado del grupo consistente en la porción gamma de un éster cetónico beta alfa-insustituido y la porción gamma de un ácido cetónico beta alfa-insustituido, Y es un miembro seleccionado del grupo consistente en H, halógeno, alquilo, alcoxilo y el radical de una sulfonamida; Z es un miembro seleccionado del grupo consistente en H, Na, K y NH₄; Ar es un miembro seleccionado del grupo consistente en la porción ar

20. mática de una amina diazotizada que tenga un grupo metalizable colocado en posición orto respecto al grupo azo, y la porción aromática de una amina diazotizada que tenga dos grupos metalizables colocados en posición orto entre si; y el grupo SSO₃Z está colocado en posición meta

- 7 - 316967



30 AGO. 1965

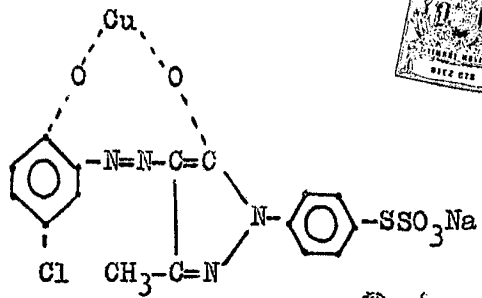
- o para respecto al N fijado al núcleo bencénico, puede prepararse reaccionando una proporción molecular de dicho colorante de pirazolona azo con 0,5 ó 1 proporciones atómicas de un metal tal como Cu, Cr, Co, Ni, ó Fe.
5. La reacción de premetalización puede efectuarse disolviendo el colorante para su premetalización en agua y calentando con una solución de la sal metálica durante una a dos horas. Los grupos metalizables, tales como hidroxilo y carboxilo, son bien conocidos en la química
10. de los colorantes.

Tal como aquí se emplea, la expresión "porción aromática de una amina diazotizada" se define como la porción Ar de una sal diazónica de fórmula general Ar-N=NCl, en la que Ar es un grupo aromático.

15. Así, la reacción de premetalización puede ocurrir entre un átomo metálico y dos grupos metalizables, cuyos dos grupos metalizables están en posición orto entre sí y situados en la anterior porción Ar; o bien, la reacción de premetalización puede ocurrir entre el sustitutivo hidroxilo metalizable del grupo pirazonilo y un grupo metalizable de la anterior porción Ar que esté situado en
20. posición orto respecto al grupo azo; o bien, pueden conectarse entre sí dos moléculas del compuesto de pirazolona a través de un átomo de metal, por ejemplo una relación
25. de 1:2 entre átomos metálicos y moléculas de colorante.

EJEMPLO 1

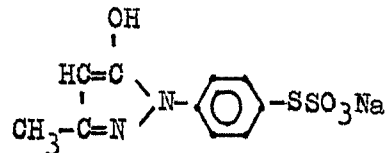
El compuesto de pirazolona de fórmula



316967

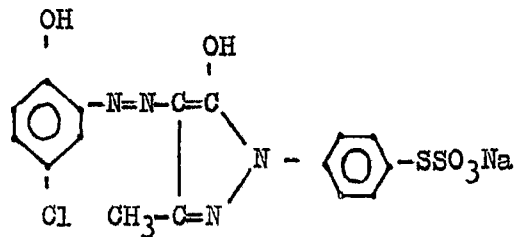
puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de 4-cloro-2-amino-fenol diazotizado con una molécula-gramo del producto de fórmula



5.

para formar un colorante no metalizado de fórmula



10.

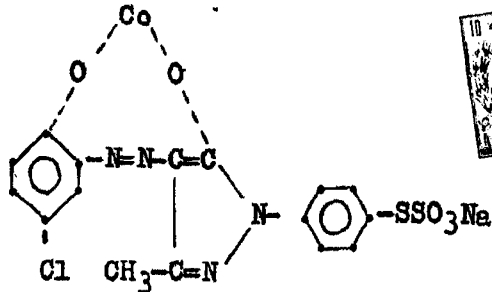
que se añade a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añade una solución de sulfato de cobre que ha sido preparada disolviendo 249,71 gramos de sulfato de cobre pentahidrato en 3 litros de agua a 90°C, enfriando a 25°C y volviendo a disolver con 1.000 gramos de amoníaco acuoso al 28%. El resultado se calienta a 80°C durante 2 horas y el colorante bronceado metalizado se separa tras su salificación con ClNa.

EJEMPLO 2

15.

El compuesto de pirazolona de fórmula

30 AGO. 1965

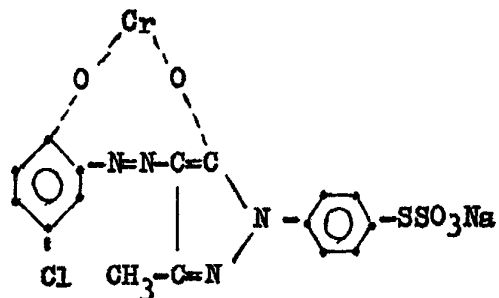


puede prepararse como sigue.

- Se añade una molécula-gramo del colorante no metalizado del ejemplo 1 anterior a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. Se añade a esto 281,1 gramos de SO₄Co.7H₂O disueltos en 3 litros de agua y el producto resultante se calienta a 80°C durante 2 horas. El colorante metalizado de color bronceado se separa al salificar con ClNa.
- 5.

EJEMPLO 3

10. El compuesto de pirazolona de fórmula



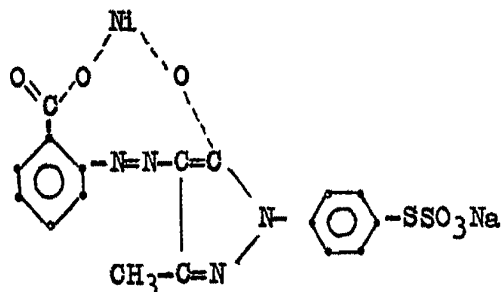
puede prepararse como sigue.



- Se añade una molécula-gramo del colorante no metalizado del ejemplo 1 a 10 litros de agua a 60°C. A esto se añaden 594 gramos de una solución acuosa al 50% de acetato de cromo monohidrato; y la composición se calienta a 80°C durante 2 horas mientras se mantiene a un pH de 7. El colorante metalizado rojo se separa al salificarse con ClNa.
- 5.

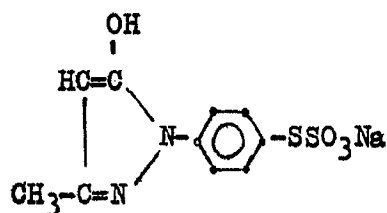
EJEMPLO 4

El compuesto de pirazolona de fórmula



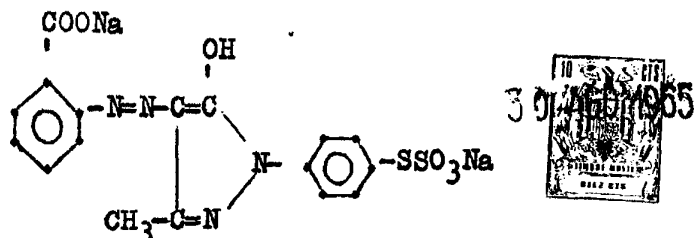
10. puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula gramo de ácido o-aminobenzoico diazotado con una molécula gramo del producto intermedio de fórmula



para formar un colorante de pirazolona no metalizado,

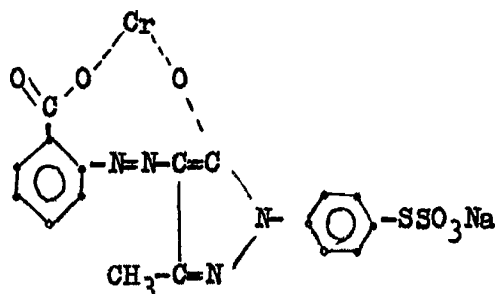
15. de fórmula



5. y se añade una molécula-gramo del mismo a 10 litros de agua, calentándose a 80°C. A esto se añaden 262,85 gramos de SO₄Ni.6H₂O disueltos en 3 litros de agua. Se calienta la composición a 80°C durante dos horas. El colorante metalizado amarillo se separa al salificar con ClNa.

EJEMPLO 5

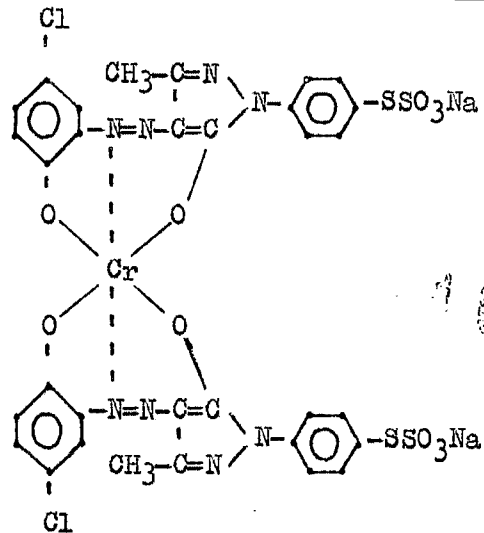
El compuesto de pirazolona de fórmula



10. puede prepararse como sigue. Se añade una molécula-gramo del tinte no metalizado del ejemplo 4 anterior a 10 litros de agua y se calienta a 60°C. A esto se añaden 594,32 gramos de una solución acuosa al 50% de acetato de cromo monohidrato. Se calienta la composición a 80°C durante dos horas. El colorante metalizado amarillo se separa al salificarse con ClNa.
- 15.

EJEMPLO 6

El compuesto de fórmula



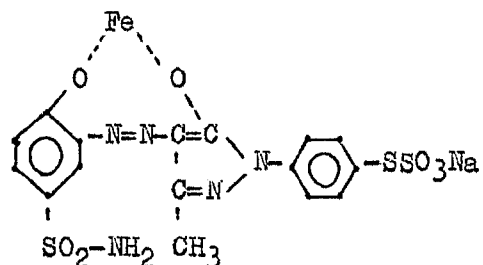
puede prepararse como sigue.

Se añaden dos moléculas-gramo del colorante no metalizado del ejemplo 1 anterior a 20 litros de agua a 60°C. A esto se añaden 594,32 gramos de una solución acuosa al 50% de acetato de cromo y se calienta la composición a 80°C durante dos horas, mientras se mantiene un pH de 7. El colorante metalizado rojo se separa al salificar con ClNa.

10.

EJEMPLO 7

El compuesto de pirazolona de fórmula



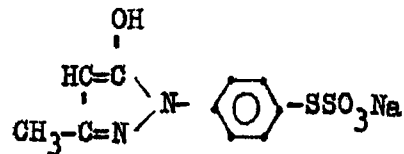
316967

- 13 -

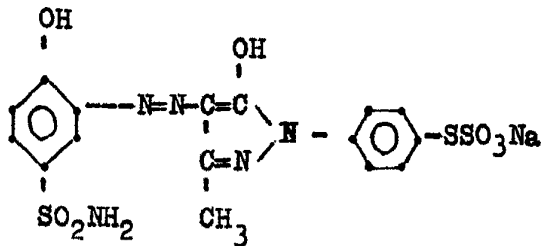


puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de 2-aminofenol-4-sulfonamida diazotizada con una molécula-gramo del producto intermedio de fórmula



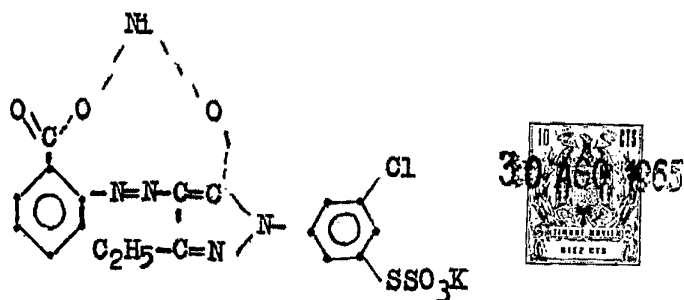
5. para producir un colorante no metalizado de fórmula



Se premetaliza una molécula-gramo de este colorante añadiéndole 10 litros de agua y también 162,21 gramos de Cl_3Fe disueltos en 3 litros de agua; se calienta a 80°C y se mantiene a dicha temperatura durante 2 horas mientras se mantiene un pH de 7 mediante adición de sosa cáustica en la medida necesaria. El resultante colorante oliva se separa al salificarse con ClNa .

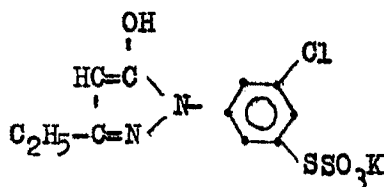
EJEMPLO 8

15. El compuesto de pirazolona de fórmula

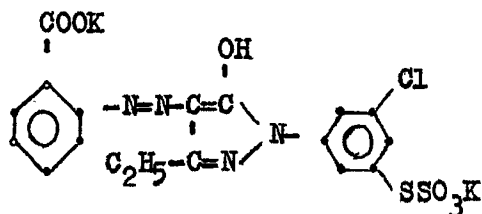


puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de ácido o-aminobenzoico diazotizado con una molécula-gramo de



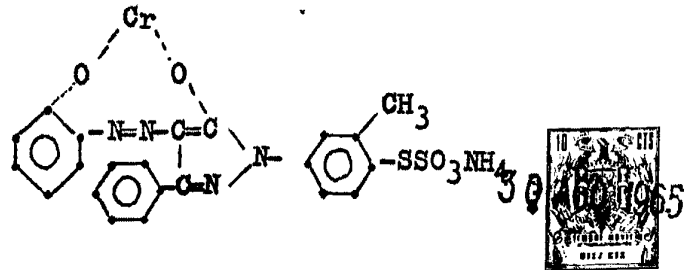
para formar un tinte no metalizado de fórmula



5. y se reacciona una molécula gramo del mismo con 262,85 gramos de $SO_4NH_4 \cdot 6H_2O$ de la manera descrita en el ejemplo anterior 7. El colorante metalizado amarillo, resulta al evaporarse hasta el secamiento.

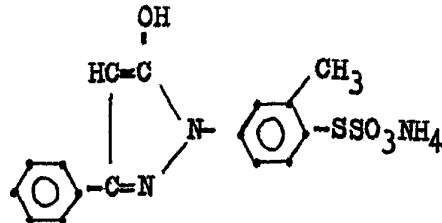
EJEMPLO 9

10. El compuesto de pirazolona de fórmula

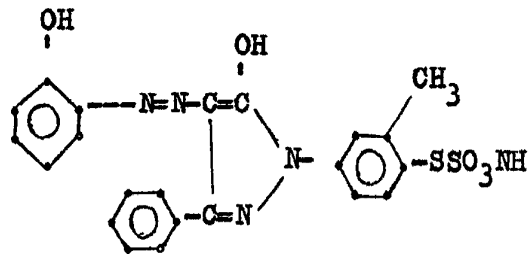


puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de 2-aminofenol diazotizado con una molécula gramo de



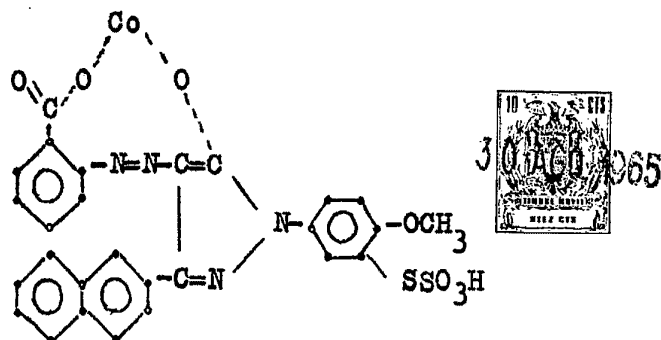
para formar un colorante no metalizado de fórmula



5. y se reacciona una molécula-gramo del mismo con 594 gramos de una solución al 50% de acetato de cromo de la manera descrita en el ejemplo 5 anterior. El colorante metalizado naranja resulta al evaporarse hasta el secamiento.

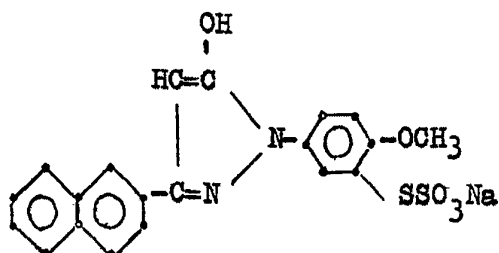
EJEMPLO 10

El compuesto de pirazolona de fórmula



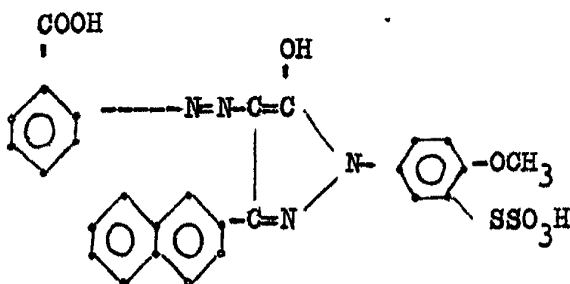
puede prepararse como sigue.

5. Se acopla una molécula-gramo de ácido o-amino-benzoico diazotizado con una molécula gramo de



y el producto resultante se acidifica ligeramente con ClH al 10% a 25°C para precipitar un tinte no metalizado de fórmula

315967 AGO. 1965

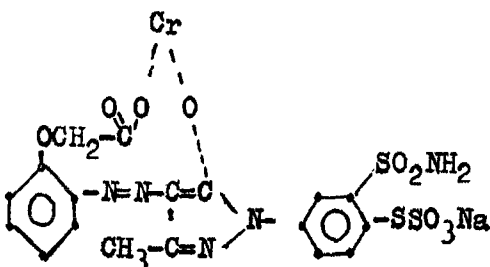


y se reacciona una molécula-gramo del mismo con 281,1 gramos de $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de la manera descrita en el ejemplo 2. El tinte metalizado amarillo se aísla mediante evaporación hasta el secamiento.

5.

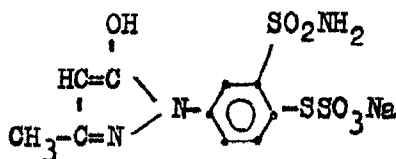
EJEMPLO 11

El compuesto de pirazolona de fórmula

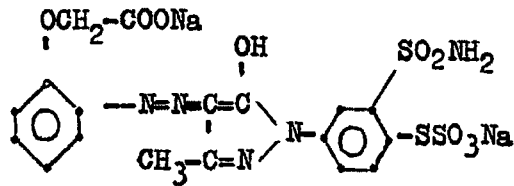


puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de ácido 2-aminofenoxiacético diazotizado con una molécula-gramo de



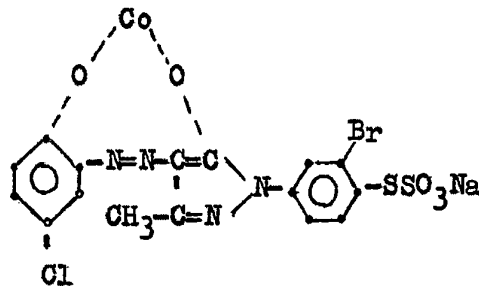
Para formar el tinte no metalizado de fórmula



5. Y se reacciona una molécula-gramo del mismo con 594 gramos de acetato de cromo monohidrato al 50%, de la manera descrita en el ejemplo 5. El colorante metalizado amarillo se separa al salificar con ClNa.

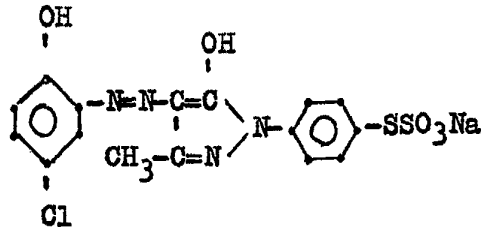
EJEMPLO 12

El compuesto de pirazolona de fórmula



puede prepararse como sigue.

10. Este ejemplo es igual que el ejemplo 2 anterior, con la excepción de emplearse una molécula gramo de



316967



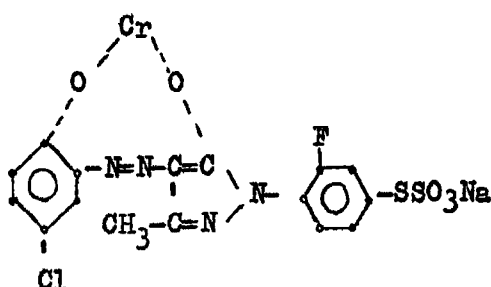
- 19 -

en lugar del colorante no metalizado empleado en dicho ejemplo.

El resultante tinte metalizado es naranja.

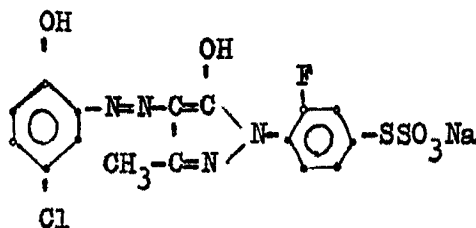
EJEMPLO 13

5. El compuesto de pirazolona de fórmula



puede prepararse como sigue.

Este ejemplo es igual que el ejemplo 3 anterior, con la excepción de emplearse una molécula-gramo de fórmula

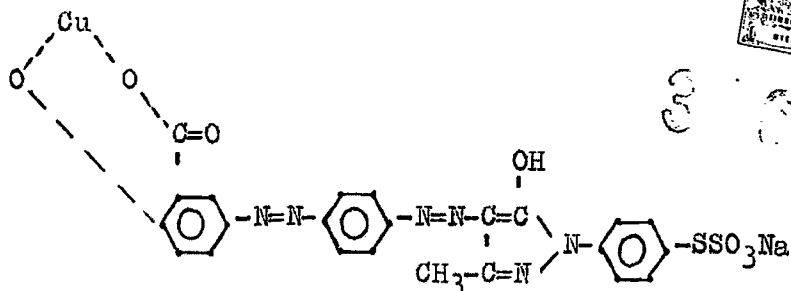


10. en lugar del colorante no metalizado usado en dicho ejemplo.

El resultante tinte metalizado es naranja.

EJEMPLO 14

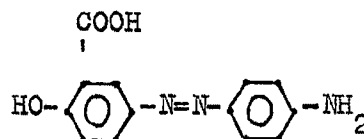
El colorante de fórmula



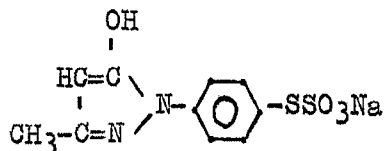
puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de ácido salicílico con una molécula-gramo de p-nitroanilina diazotizada y el producto resultante se reduce con 2,1 moléculas gramo de Na_2S para formar

5.



y se diazotiza una molécula-gramo del mismo a 20°C y se acopla el compuesto diazo con una molécula-gramo de



para formar un colorante no metalizado.

10.

El colorante no metalizado se disuelve en 10 litros de agua a 50°C y un ligero exceso superior a una molécula-gramo de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en un litro de agua, así como 300 gramos de acetato sódico, se añaden

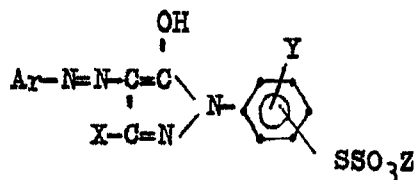


seguidamente. Se calienta la composición a 60°C durante una hora, precipitando el tinte metalizado pardo, que puede recuperarse por filtración.

NOTA

5. 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.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 16 de julio de 1964, n.º 383.259; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituya la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre "METODO PARA LA PREPARACION DE UN COLORANTE AZO PREMETALIZADO"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- "Método para la preparación de un colorante azo premetalizado" que comprende la reacción de una
20. proporción molecular de un colorante azo de fórmula



donde Ar significa el residuo aromático de una amina diazotada que tiene un radical metalizable situado en

316967

- 22 -



5. orto con relación al grupo azo y dos radicales situados en orto entre sí, X es un miembro seleccionado del grupo compuesto de la porción gama 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 compuesto de H, halógeno, alquilo, alcoxi y el radical de una sulfonamida, Z es un miembro seleccionado del grupo consistente en H, Na, K y NH_4 y el grupo SSO_3Z está en posición meta o para con relación al N ligado al núcleo bencénico, con 0,5 o 1 proporción atómica de Cu, Cr, Co, Ni o Fe.
- 10.

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

15. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

30460.1965

MARTIN-MARIETTA CORPORATION

J. GOMEZ AGUIRRE Y BODET
p. p. Firmador: GARCIA BRAVO