

406170

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07D//C09D



BOG. 1972

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "METODO DE PREPARACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERIVADOS DEL TRIFENILMETANO"

Memoria Descriptiva

Los derivados del trifenilmetano como los fluoranos y los ftalidos se conocen como materias colorantes y como sustancias cromogénas prácticamente incoloras que reaccionan con sustancias ácidas como los polímeros fenólicos para formar marcas de color en los sistemas formadores de color de los soportes de

28 APR 1972

registro piezosensibles. 406170

Los métodos conocidos de preparación de estos derivados incluyen la reacción de una 2-carboxi-4'-aminobenzofenona con un aminofenol en presencia de ácido sulfúrico concentrado a

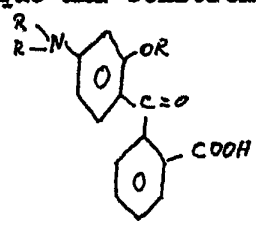
10 temperaturas elevadas durante periodos que oscilan entre las 6 y las 48 horas, y, además de los inconvenientes generales que presentan estas condiciones de la reacción, los métodos conocidos presentan el inconveniente adicional de que tienden a producir porcentajes relativamente bajos de los compuestos que se

15 buscan por causa, aparentemente, de la excesiva sulfonación del fenol.

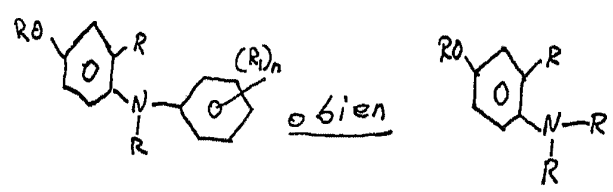
El objeto de la presente invención es facilitar un método de preparación que permita salvar los mencionados inconvenientes

De acuerdo con la presente invención se prevé un método

20 de preparación de ftalidos o fluoranos derivados del trifenilmetano en el que una benzofenona de fórmula general



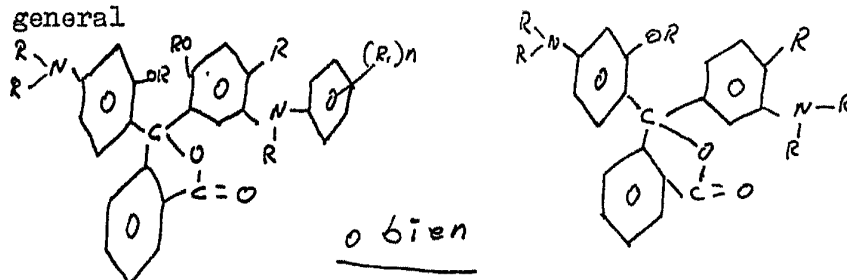
reacciona con un fenol de fórmula general



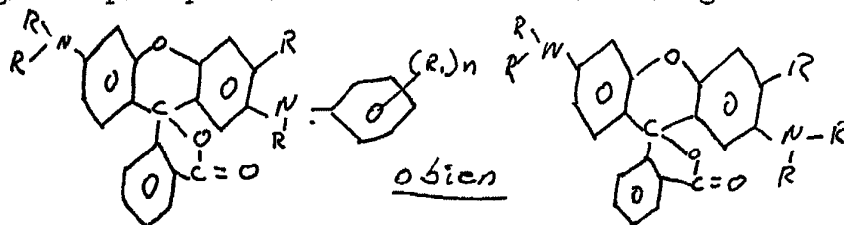


en presencia de ácido sulfúrico concentrado a una temperatura del orden de los 10 a los 30 grados centígrados siendo la proporción en moles de la benzofenona respecto al fenol mayor que 1:1, ajustándose después la mezcla reaccionante a un pH alcalino y continuándose la reacción a una temperatura de 10 a 30 grados centígrados para producir un ftalido de fórmula

la general



o a una temperatura del orden de los 80 a los 100 grados centígrados para producir un fluorano de fórmula general



representando las R hidrógeno o un grupo alquilo,  $R_1$  un grupo alquilo y siendo n cero o un número entero entre 1 y 5.

Se ha encontrado, que, con el método que se describe en el párrafo inmediato anterior, el porcentaje obtenido de los derivados que se desean del tifenilmetano es mayor, y se cree

45

406170

28 AGO 1975



que uno de los factores que contribuyen a este mejor rendimiento puede ser que la presencia del exceso de benzofenona tiende a aumentar la probabilidad de que ésta última reaccione con el ácido sulfúrico en vez de hacerlo el fenol.

50           En la reacción entre la benzofenona y el fenol en presencia de ácido sulfúrico concentrado, la concentración preferible de ácido es del 96 al 97%, la temperatura preferible es de 20 a 25 grados centígrados y la duración conveniente de la reacción de 2 a 5 horas, preferiblemente de 3 a 4.5 horas. Para  
55           la obtención del ftalido, la reacción se continúa después a la misma temperatura pero con un pH convenientemente alcalino del orden de 8.0 a 10.5, preferiblemente del 9.5 a 10.0, siendo la duración conveniente de este segundo paso de 1 a 3 horas preferentemente de 2 horas.

60           El ftalido sólido se puede aislar diluyendo en agua y filtrando y lavando preferiblemente con pequeñas cantidades de agua primero y con hexano después y secando al aire o calentando.

            Para la obtención del fluorano, el segundo paso de la síntesis se ejecuta a una temperatura de 80 a 100°C.  
65

406170

28 AGO



70 con pH convenientemente alcalino de 10.0 a 11.5 y durante un periodo de  $1\frac{1}{2}$  a 5 horas. Preferentemente la temperatura es de unos 90 grados centígrados, el pH del orden de 10.5 a 11 y la duración de 4 horas. El fluorano se aísla del mismo modo que el ftalido.

75 El ftalido aislado se puede convertir en el correspondiente fluorano calentando a la temperatura de 80 a 100°C, a un pH de 10.0 a 11.5 durante un tiempo de 3 a 5 horas, o calentando solamente, o en contacto con alúmina o sílice. Preferentemente la temperatura es de unos 90 grados centígrados, el pH es del orden de 10,5 a 11.0 y el tiempo 4 horas. El fluorano se aísla de la misma forma a como se ha explicado anteriormente para el ftalido.

80 Los ftalidos de la fórmula general anteriormente mencionada son útiles por sí mismos como materias colorantes, el 3-(4-dietilamino-2-hidroxi)-3-(5-amilino-2-metoxi-4-metil) ftalido por ejemplo, presenta color amarillo en medios de basicidad fuerte. Ejemplos específicos de los ftalidos que se han preparado con el método de la presente invención son el 85 3-(4-dietilamino-2-hidroxi)-3-(5-amilino-2-metoxi-4 metil)fta

406170

28 AGO



lido, el 3-(4-dietilamino-2-hidroxi)-3-(5-amino-2-metoxi-4-metilfenil)ftalido y el 3-(4-dietilamino-2-hidroxi)-3-(5-amino-2-hexoxifenil) ftalido. Los fluoranos se han descrito ya en la solicitud de Patente española nº 375.702.

90 Los ajustes del pH se realizan preferentemente mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico al 25% y el proceso se ejecuta preferentemente en su totalidad a la presión atmosférica, aunque esto no es absolutamente necesario.

La proporción en moles de la benzofenona respecto al  
95 aminofenol es preferentemente de 1:1 a 2:1, siendo conveniente la de 1.3:1.

La proporción en moles del ácido sulfúrico y la benzofenona puede variar bastante siendo preferible la de 18:1, disolviéndose preferentemente la benzofenona en el ácido sulfúrico de antemano, calentando, si se desea, hasta 50 grados centí-  
100 grados para facilitar la solución.

a la mezcla reaccionante fría se añade poco a poco la amina fenólica durante un período de tiempo.

En los siguientes ejemplos se describen con más detalle  
105 algunas realizaciones de la presente invención.

EJEMPLO 1

Se disuelven a 40-50 grados centígrados 3.44 gramos (0.011 moléculas-gramo) de 2'-carboxi-4-dietilamino-2-hidroxi-benzofenona(A) en 8.0ml(0.147 moléculas-gramo) de ácido sulfúrico concentrado. La solución se enfría hasta 20 grados centígrados y, durante un periodo de 70 minutos, se añaden alternativamente las siguientes adiciones de 4-metoxi-2-metildefenilamina(P)(0.0095 moléculas-gramo) y benzofenona (A)(0.002 moléculas-gramo):

<u>Tiempo</u>	<u>(P)</u>	<u>(A)</u>
0-20 minutos	1.03 g.	0
20-25 minutos	0	0.31 g.
25-45 minutos	0.60 g.	0
45-50 minutos	0	0.31 g.
50-70 minutos	0.40 g.	0

Después de reaccionar durante otras 2.5 horas suplementarias a 20-25 grados centígrados, la solución (que es muy viscosa) se vierte en una mezcla bien agitada de 35g. de hielo y 25 ml de agua. A la suspensión del precipitado rosa claro se añaden 50 ml de NaOH al 25%(0.3 moléculas-gramo) y 30 ml de acetona. El pH se ajusta y mantiene después entre 10.5 y 11.0 y se continúa la reacción elevando la temperatura hasta

406170

28 AGO



90 grados centígrados durante un periodo de 1.5 horas.

130 Cuando se ha eliminado prácticamente toda la acetona, se deja enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente, y se filtra. Se lava la sustancia sólida con agua a 25 grados centígrados (hasta que el filtrado pierda el color rosa) y después con 15ml de agua a 60 grados centígrados y 10 ml de hexano.

135 El 2'-anilino-6'-dietilamino-3'-metilfluorano sólido se seca al aire y en un horno (durante 1 hora a 100 grados centígrados). El producto son 3.87g. (85% en peso) con un punto de fusión de 186-188 grados centígrados.

De los filtrados acuosos combinados se recupera el 94% en peso de benzofenona (A) sin utilizar.

140 Y no solamente es muy elevado el rendimiento en derivado de fluorano, sino que además la duración de la reacción es de 5 horas y 10 minutos nada más.

#### EJEMPLO 2

La 2'-carboxi-4-dietilamino-2-hidroxi-benzofenona(A) y la 4-metoxi-2-metildifenilamina(P) reaccionan esta vez bajo las siguientes condiciones:

145 A 17 ml. de ácido sulfúrico concentrado que se mantiene

406170

28 AGO



en los 10-12 grados centígrados se añaden 3.13 g. (0.01 moléculas-gramo) de (A). Para evitar la formación de grumos que se disuelven lentamente, la adición se hace durante un periodo de 30 minutos. A la temperatura mencionada y agitando continuamente, se añaden 2.13 g. de (P) (0.01 moléculas-gramo) durante un periodo de 1.5 horas, dividiéndose (P) en porciones que contienen el 50%, el 30% y el 20% del total y añadiéndose cada porción en periodos de 0.5 horas.

150

155

160

165

Después de 3 horas adicionales de agitación a 10-12 grados centígrados, la solución se vierte en una mezcla bien agitada de 30 g. de hielo y 50 ml. de agua. El resultado es un precipitado casi blanco. Mientras se mantiene la temperatura por debajo de los 15 grados centígrados, se sube el pH hasta un valor bastante constante de 8.0 (utilizando una solución de 97 mil. de NaOH al 25%). El producto se aísla por filtración y se lava con 1 parte de 50 ml y 3 partes de 25ml de agua fría. Después de 1.5 horas de secado a 70 grados centígrados y a presión reducida, quedan 5.53g. de un residuo de punto de fusión de 150-160 grados centígrados a partir del cual se obtiene, repitiendo el lavado, el 3-(4-dietilamino-2-hidroxi)-3-(5-anilino-

406170 28 A30.1972



-2- metoxi-4-metil)ftalido, siendo el rendimiento final prácticamente el 100% teórico.

E J E M P L O 3

170

Se realiza una reacción con los mismos reactivos que en el Ejemplo 1, excepto que la proporción en moles de (A) y (P) es de 1:1.

175

En 30ml de ácido sulfúrico concentrado a 45°C se disuelvent 6.27g. (0.02 moléculas-gramos) de (A) y a 20 grados centígrados se añaden durante un periodo de 2.5 horas 4.27g. (0.02 moléculas-gramo) de (P). Después de un total de 8 horas a 20 grados centígrados se vierte la solución en una mezcla de agua y hielo. Se separa el sólido por filtración y se trata durante 30 minutos con 95ml de una solución de NaOH al 25% a la temperatura ambiente.

180

Después de lavar con agua y 50 ml del 10% de benceno en hexano, se obtienen 8.15 g. de una sustancia sólida de punto de fusión de 187.5-189 grados centígrados. El filtrado acuoso ácido inicial de la anterior reacción se trata de la misma forma y se obtienen 0.60g. adicionales de una sustancia con el mismo punto de fusión. El análisis del producto demuestra

185



que éste es fluorano derivado, como antes, siendo esta vez el rendimiento del 52%, considerablemente inferior al de los Ejemplos 1 y 2, en los que se utiliza un exceso de (A) sobre (P).

#### E J E M P L O 4

190 Se realiza una reacción empleando una proporción en moléculas-gramo de (A) respecto a (P) inferior a 1:1

A una mezcla de 0.5 moléculas-gramo de 4-dietilamino-2-hidroxi-2'-carboxibenzofenona y 74ml de ácido sulfúrico concentrado se añaden 16.1 g. de 4-metoxi-2-metildifenilamina

195 (0.075 moléculas-gramo) y se mantiene la temperatura a 0-10 grados centígrados mediante un baño de hielo. Se deja que la temperatura de la mezcla suba hasta la temperatura ambiente y se agita durante 72 horas. Después se vierte la mezcla en 700g. de hielo y 300 ml de agua y se basifica añadiendo 170ml

200 de una solución de hidróxido sódico al 50%. La mezcla acuosa se extrae con 600 ml de benceno primero y con 250 ml de benceno después, y los extractos combinados de benceno se lavan con 200 ml de hidróxido sódico al 10% y 6 porciones de 250ml de agua. El benceno se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y concentra por evaporación.

205 La recristalización del residuo produce 14.2 gramos

406170 28 AGO.



de material, lo que solamente representa un rendimiento del 53%. La repetida recristalización con benceno o tolueno produce 3,3-(4-dietilamino-2-hidroxi((5-anilino-2-metoxi-4-metil)ftalido que se funde a 200.0-200.5 grados centígrados.

210

N O T A

La Patente de Invención que por veinte años se solicita deberá resar sobre las siguientes:

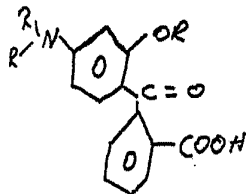
REIVINDICACIONES

1º.-"METODO DE PREPARACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERI-

215

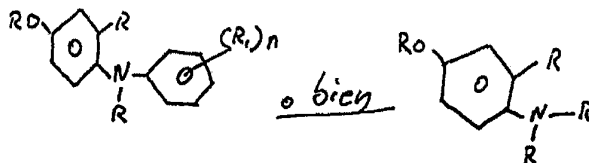
VADOS DEL TRIFENILMETANO! que se caracteriza porque una benzo-

fenona fórmula general:



220

reacciona con un fenol de fórmula general



en presencia de ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de orden de los 10 a los 30 grados centígrados, siendo la pro-

225

porción en moles de la benzofenona respecto al fenol superior

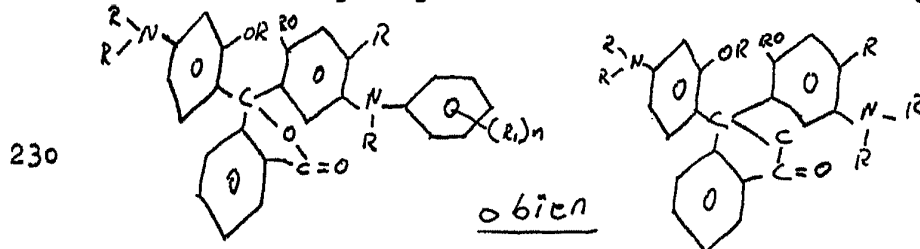
*ky*



a 1:1 y ajustándose la mezcla reaccionante a un pH alcalino

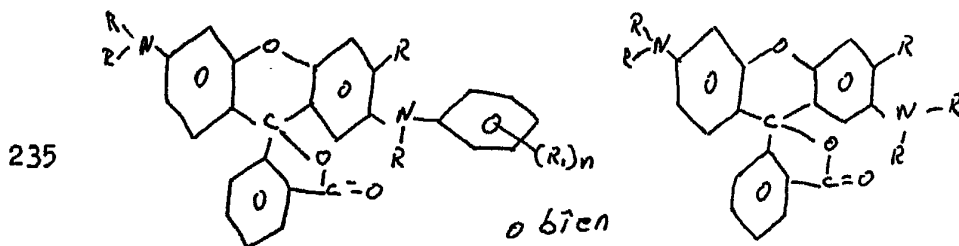
y continuándose la reacción a una temperatura de orden de los

10 a los 30°C para producir un ftalido de fórmula general



o a una temperatura comprendida entre los 80 y los 100°C para

producir un fluorano de fórmula general



representando cada R hidrógeno o un grupo alquilo, cada R<sub>1</sub> un grupo alquilo y siendo n cero o un número entero entre 1 y 5.

22.- "METODO DE PREPARACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERI-

240 VADOS DEL TRIFENILMETANO," de acuerdo con la reivindicación 1,

que se caracteriza porque la reacción en presencia de ácido sul-

fúrico concentrado se mantiene durante un periodo de 2 a 5 ho-

ras y, después del ajuste del pH se continúa durante 1 a 3 horas

con un pH del orden de 8.0 a 10.5 para producir el ftalido, o du-

245 rante 1 a 5 horas con un pH de 10.0 a 11.5 para producir el

Pg

406170 8 AGO

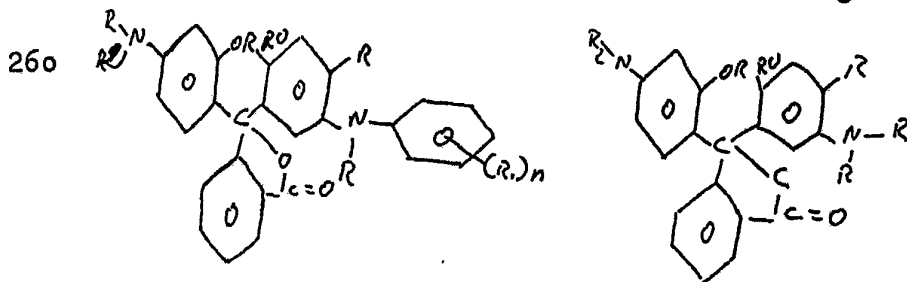


fluorano.

3º.-"METODO DE PREPARACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERIVADOS DEL TRIFENILMETANO" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque la proporción en moles de la benzofenona con respecto al fenol está comprendida entre 1,1:1 y 2:1.

4º.-"METODO DE PREPARACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERIVADOS DEL TRIFENILMETANO" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque el ftalido o el fluorano se aislan diluyendo la mezcla reaccionante con agua y filtrando y lavando después.

5º.-"METODO DE PREPARACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERIVADOS DEL TRIFENILMETANO" que se caracteriza porque el ftalido derivado del trifenilmetano tiene la fórmula general



donde cada R representa hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y n es cero o un número entero de 1 a 5.

265 6º.-"METODO DE FABRICACION DE FTALIDOS O FLUORANOS DERIVADOS DEL TRIFENILMETANO"

*Handwritten signature or initials.*

406170

28 AGO. 1972



VADOS DEL TRIFENILMETANO".

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 15 hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid a 28 AGO. 1972

*Carlos Palenzuela*

*Rz*