

444341

C09B

28 ENE. 1977

CONCEDIDA

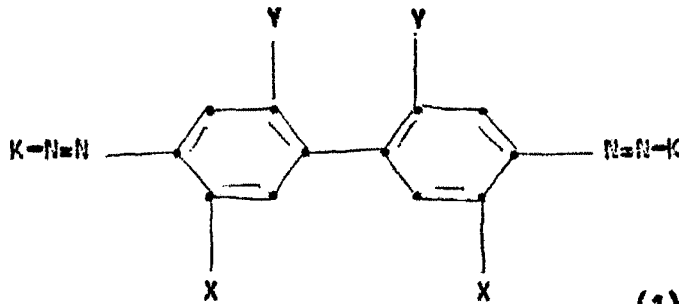
PATENTE DE INVENCION

a favor de

COLOUR-CHEM LIMITED, de nacionalidad India, residente en Ravin  
dra Annexa, Dinshaw Vachha Road, 194 Churchgate Reclamation,  
Bombay 400 020 India, por: " PROCEDIMIENTO PARA FABRICACION DE  
PIGMENTOS DE BENCIDINA".

Memoria Descriptiva

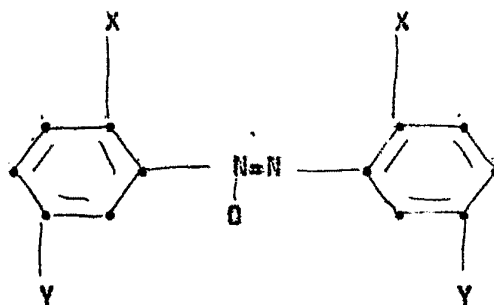
La presente invención proporciona un procedimiento  
para la fabricación de pigmentos de bencidina de la fórmula  
general



POOR  
QUALITY

en la que X representa un átomo de hidrógeno o cloro, o un grupo metilo, metoxi,  $-SO_2H$  ó  $-COOH$ , e Y representa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo metilo, metoxi ó  $-SO_2H$  ó  $-COOH$ , y K representa un radical de un componente de copulación de la serie de pirazolona, acrilida de ácido acético, arilamida 2,3-hidroxinaftoica, en donde el derivado azoxibenzeno de la fórmula general (2)

10



15

en la que X e Y son como se define arriba, se disuelve en agua o en un solvente orgánico miscible en agua, tal como alcohol alifático inferior con 1-4 átomos de carbono, dimetil formamida, sulfóxido de dimetilo, o morfolina o mezclas de los mismos y, se reduce con solución acuosa de hidrosulfuro de sodio técnico que puede contener los productos secundarios, por ejemplo, tiasulfato de sodio y/o sulfuro de sodio, formados normalmente durante el curso de su fabricación y/o almacenamiento, en donde el porcentaje del solvente orgánico miscible en agua puede variar de 0 a 100%, dependiendo de las características de solubilidad del derivado azoxi en la mezcla resultante, a temperaturas entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del solvente usado o de

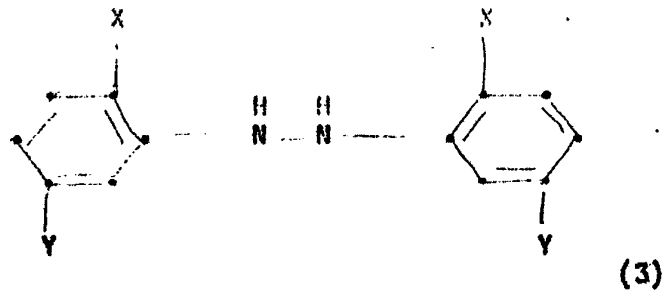
20

25

30

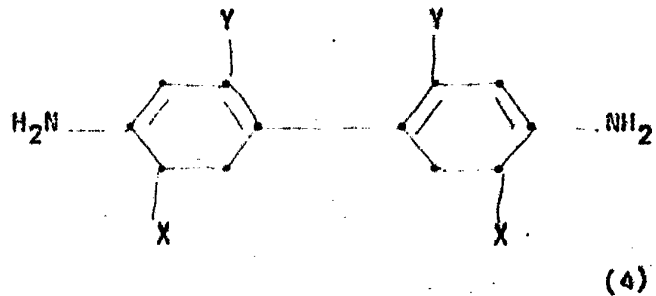
la mezcla de solvente y agua a presión normal o ligeramente elevada, el derivado de hidrazobenceno obtenido de la fórmula general (3)

35



en la que X e Y son como se define en lo que antecede, se separa por filtración y se lava con agua hasta que queda libre de álcali y se readispone subsecuentemente por medio de ácido nítrico, en forma conocida, al derivado bencidino de la fórmula general (4)

40



45

en la que X o Y son como se define en lo que antecede, y el derivado bencidina de la fórmula (4) se tetrazotiza luego y se copula en forma conocida con un componente de copulación de la fórmula general (5)



(5)

en la que K es como se define arriba.

50 Es una particularidad específica del procedimiento  
de la presente invención que los derivados hidrazobenceno de  
la fórmula general (3), preparados de conformidad con la eta  
pa uno, se obtienen en un grado tan elevado de pureza que, des  
pués de separarse por filtración y de lavarse con agua hasta  
que quedan libres de álcali, pueden rediseponerse por medio de  
55 ácido mineral en los derivados bencidina correspondientes en  
la forma conocida y, los últimos pueden convertirse en los  
compuestos tetrazo y éstos en los pigmentos de bencidina va  
riosos finales (mediante copulación) en forma conocida, sin  
la necesidad de que ninguno de los intermediarios en la cada  
60 na reacción tenga que aislarse y purificarse, v. gr., el pro  
cesado de los derivados azoxibenceno de la fórmula (2) en los  
pigmentos de bencidina de la fórmula (1) via las etapas inter  
medias, pueden realizarse en una reacción de una sola etapa,  
efectuando de esta manera ahorros en las operaciones de proce  
65 sado y en las inversiones de capital en equipo, eliminando al  
mismo tiempo la necesidad de extenso manejo de los derivados  
de bencidina.

En cuanto a la etapa (1) que se relaciona con la re  
70 ducción de los derivados azoxibenceno en los derivados hidra  
zobenceno correspondientes, hay varios procedimientos conoci  
dos para la reducción de compuestos azoxi aromáticos en compues  
tos hidrazo aromáticos, tales como la reducción con polvo de

75 zinc en álcali etanólico (N. Khalife, Soc. 1958, 3740; B.T. Newbold, Canad. J. Chem. 42,841, 1964), o el uso de sulfuro de amonio en etanol (J. Meisenheimer 553, 365 (1920), G. Frisbel J. pr. (2) 63. 450 (1901). Los rendimientos de estos procedimientos conocidos se reportan entre 45 al 65 por ciento, mientras que los rendimientos de la presente invención quedan entre aproximadamente 88 y 72 por ciento. Muy recientemente, en la Patente de Estados Unidos No. 2.794,046, (Allied Chem & Bye Corp), se describió el uso de formaldehido en hidróxido de álcali metanólico. En otro procedimiento [A.A. Sayigh; J. Org. Chem. 25,1709 (1960)], la reducción de los compuestos azoxi aromáticos en los compuestos hidrazo aromáticos correspondientes se realiza usando hidróxido de sodio metanólico a temperaturas de reflujo.

80

85

En contraste con el método de reducción conocido que usa sulfuro de amonio y los métodos arriba mencionados que usan formaldehido en hidróxido de metal alcalino metanólico o que usan hidróxido de sodio metanólico, los compuestos hidrazo aromáticos de la fórmula general (3), obtenidos de conformidad con la etapa uno del procedimiento de la presente invención, son de pureza excelente y libres de las contaminaciones usuales de azufre y compuestos de azufre. Estas impurezas usualmente imposibilitan el utilizar los compuestos hidrazobenceno aromáticos directamente para la producción de productos secundarios valiosos. La purificación adicional de los compues

90

95

tos de hidrazobenceno es absolutamente necesaria con el procedimiento conocido mencionado.

100

El método de reducción de la etapa uno de la presente invención puede llevarse a cabo tratando un derivado azoxibenceno de la fórmula general (2), tal como 2,2'-dicloro-, 2,2'-dimetil-, 2,2'-dimetoxi-, 2,2'-dietoxi-, 2,2'-disulfo-, 3,3'-disulfo-, 2,2'-dicarboxi-, 3,3'-dicarboxi-, 2,2', 5,5'- tetracloro-, 2,2'-dimetoxi-5,5'-dicloroazoxibenceno, disuelto en una mezcla de agua y un solvente miscible en agua apropiado, en donde el porcentaje del último puede variar de 0 a 100 por ciento, dependiendo de las características de solubilidad del derivado azoxi, con una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio técnico de 2 a 50 por ciento, de preferencia de 30 a 40 por ciento de resistencia (NANS), con o sin las impurezas normalmente existentes formadas durante la fabricación y/o almacenamiento de hidrosulfuro de sodio. Tal como tiosulfato de sodio al 1-15%.

105

110

115

La reducción se realiza en un medio acuoso, de preferencia conteniendo un solvente orgánico miscible en agua, suficiente para asegurar la solubilidad adecuada del derivado azoxi a la temperatura de reducción, que puede variar entre temperatura ambiente y la temperatura de eflujo de la mezcla de solvente bajo presión normal o ligeramente elevada.

120

Los alcoholes empleados en la práctica de la presente invención son, de preferencia, los alcoholes alifáti-

125      cos inferiores con 1-4 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, o isopropanol o glicol o un alcoxiglicol inferior, la concentración del alcohol en la mezcla de reducción siendo de terminada por su acción solubilizante sobre el derivado amoxi, de preferencia en la escala entre 10 y 80 por ciento en peso.

130      Las reducciones de los derivados azoxi se lleven a cabo en un medio alcalino, de preferencia a un valor de pH entre 8 y 10, ventajosamente a un valor de pH entre 9 y 9.5.

135      Con respecto a la relación molar entre el derivado azoxibenceno que se va a reducir y el agente reductor, es ventajoso emplear hidrosulfuro de sodio, de preferencia en exceso de la cantidad teóricamente requerida. Se ha observado que un empleo de aproximadamente 2 a 3 moles del hidrosulfuro de sodio por mol del azoxibenceno es necesaria para completar el proceso de reducción. Es de ventaja considerable que la reducción del derivado azoxibenceno de conformidad con el procedimiento de la presente invención pueda realizarse con una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio que contiene otros derivados de metal alcalino asociadas, que no interfieren, y estas soluciones de hidrosulfuro de sodio muy frecuentemente son productos secundarios en la fabricación de sales inorgánicas, por ejemplo, la producción de sales de bario a partir de sulfato de bario, vía el intermedio de sulfuro de bario. Una de las impurezas normalmente encontradas en el hidrosulfuro de sodio formado durante la fabricación y/o almacenamiento, es tiosulfa

140

145

150 to de sodio, cuya concentración puede variar de 1 a 20%. Se ha  
descubierto que la eficacia de reducción de estas soluciones  
de hidrosulfuro de sodio, en ninguna forma es inferior a una  
que no tiene dicha impureza. La rediseposición de los derivados de  
hidrazobenceno de la formula (3) en los derivados benclidina co  
rrespondientes de la formula (4), se lleva a cabo en forma co  
nocida por medio de ácidos minerales, tales como ácido clorhi  
155 drico de, por ejemplo, aproximadamente 25 a 33%, de preferencia  
30 por ciento de resistencia, o ácido sulfúrico, por ejemplo  
de resistencia de aproximadamente 45%, en solución acuosa o  
alcohólica acuosa a temperatura ambiente o temperatura modera  
damente elevada, tal como hasta aproximadamente 50°C [ "Methoden  
160 der organischen Chemie" (Houben-Weyl) ] 3<sup>a</sup> cuarta edición (1957),  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vol XI/1, páginas 839 a 848;  
" Unit Processes in Organic Sythesis" por Ph. Greggins, quinta  
edición, McGraw-Hill Company, Inc, New York, Toronto, Londres).

165 La diazotización de los derivados de benclidina de la  
formula (4) y la copulación de los compuestos tetrazo correspon  
dientes, se lleva a cabo en forma usual y conocida [ "Farbenche  
170 gie" por H.E. Fierz-David y L. Blangley, quinta edición (1943),  
Springer Verlag Wien, páginas 230 a 250, particularmente pági  
nas 249/250 (diazotización), y páginas 250 a 281, particularmen  
te las páginas 270 a 281 (copulación ) ].

Como componentes de copulación pueden usarse aquellos

175 de la serie de acetoacetarilida, pirazolona y arilamida 2,3-  
hidroxinaftoica, aplicados usualmente en la fabricación de  
pigmentos de bencidina, tales como, por ejemplo, acetoacetila  
minobenceno, acetoacetilamino-2-metilbenceno, acetoacetilamino  
2,4-dimetilbenceno, acetoacetilamino-4-metilbenceno, acetoace  
tilamino-4-cloro-2-metilbenceno, acetoacetilamino-2-metoxiben  
180 ceno, acetoacetilamino-2,4-dimetoxibenceno, acetoacetilamino-  
2,5-dimetoxibenceno, acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-cloroben  
ceno, acetoacetilamino-2-clorobenceno, 1-fenil-3-metil-5-pira  
zolona, 1-(4'-metil)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-clorofenil-  
-3-metil-5-pirazolona, 1-metoxifenil-3-metil-5-pirazolona,  
1-fenil-3-carboxi-5-pirazolona, anilida 2,3 -hidroxinaftoica  
185 y o-anisidida 2,3-hidroxinaftoica.

Los pigmentos de bencidina se obtienen de conformidad  
con el procedimiento de la presente invención, en un rendimient  
to de aproximadamente 86 a 90 por ciento del teórico; con refer  
rencia al compuesto hidrazobenceno.

190 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invenci  
ción, pero no se pretende que limitan la misma, las partes estan  
do en peso.

Ejemplo 1:

195 Se añadieron 85 partes de una solución acuosa de  
hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35 por ciento de  
NaHS, 12 por ciento de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) a una mezcla que comprende 53,4  
partes de 2,2'-dicloroazobenceno en 133.5 partes de metanol

**POOR  
QUALITY**

a temperatura ambiente, dentro de 90 minutos. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo de 70-75°C durante un período de 2-1/2 horas. El pH se mantuvo constante de 9 a 9.4. Después de este período, una prueba analítica mostró la ausencia del material de partida. Luego la mezcla de reacción se enfrió a 0-5°C, se separó por filtración y se lavó con agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 40,5 partes de 2,2'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 85°C a 87°C, representando ésto un rendimiento del 80% del teórico.

Se logra el mismo resultado si se aplica una cantidad correspondiente de isopropanol en lugar de metanol.

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tiosulfato de sodio y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un exceso molar de 2.0 a 3.0 moles por mol de 2,2'-dicloroazobenceno y, la reacción se lleva a cabo de otra forma distinta a la descrita en este Ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2'-diclorohidrazobenceno.

40 partes del 2,2'-diclorohidrazobenceno obtenido de esta manera, se añadieron a 400 partes de ácido clorhídrico de resistencia al 30 por ciento, a una temperatura de 0°C a 5°C en 4 horas y luego se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La temperatura de la solución se elevó luego a 50°C en 5

225 horas y la solución se agitó durante otros 30 minutos a esta temperatura. La prueba analítica mostró que se completó la ra disposición a 3,3'-diclorobencidina, subsecuentemente, la mez cía de reacción se enfrió con 2000 partes de agua de hielo hasta de 0°C a 5°C y se diazotizó con 20,5 partes de nitrito de sodio. Después de que se añadieron 4 partes de carbón al líquido diazótico así preparado, la solución se clarificó. Por otra parte, 230 una solución de 52,5 partes de acetoacetilaminobenceno en 230 partes de agua y 30 partes de hidróxido de sodio, se cargó con 56 partes de ácido acético y de esta manera se ajustó a pH de 5 a 6. La solución se enfrió a 0°C a 5°C y se cargó con el líquido diazótico clarificado antes mencionado, mientras que la 235 solución se neutralizó con solución acuosa de acetato de sodio. La copulación se efectuó a pH de 4 a 5. Después de terminar la reacción, el pigmento se filtró, se lavó con agua y se secó a menos de 70°C. Se obtuvieron 88,5 partes de pigmento amarillo 12 (C.I.21090) representando 89 por ciento del teórico, denomi 240 nado como el compuesto de hidrazobenceno, como un polvo amarillo verdoso con excelentes propiedades de aplicación.

Ejemplo 2:

245 Se agregaron 80,4 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35% de NaHS, 8% de  $Na_2S_2O_3$ ) a una mezcla que comprende 53,4 partes de 2,2'-diclorozoxibenceno en 130 partes de etanol a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se llevó a 65°C dentro de

1 hora y se sometió adicionalmente a reflujo de 75-78°C durante 3 horas adicionales. Durante este período, el pH mantuvo constante de 9 a 9.4, la mezcla de reacción se enfrió luego a 0-5°C, se filtró y se lavó con agua hasta que quedó libre de alcali. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 37,3 partes de 2,2'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 86°C, representando 74% del teórico.

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tiosulfato de sodio y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un exceso molar de 2,0 a 3,0 moles por mol de 2,2'-dicloroazobenceno y la reacción se lleva a cabo en forma distinta a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2'-diclorohidrazobenceno.

Se añadieron 50.6 partes del 2,2'-diclorohidrazobenceno así obtenido a 190 partes de ácido clorhídrico de resistencia del 30%, a una temperatura de 0°C a 5°C en 4 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante otras 4 horas y luego la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Subsecuentemente, la temperatura de la solución se elevó a 50°C en 5 horas y se agitó durante otras 30 minutos a esta temperatura. Una prueba analítica mostró que se completó la redistribución a 3,3'-diclorobencidina. La mezcla de reacción se enfrió luego con 3000 partes de agua de hielo a 0-5°C y se dia-

275 zotizó con 26,2 partes de nitrito de sodio. Después de la adición de 2 partes de carbón al líquido diazódico así obtenido, la solución se clarificó.

280 Por otra parte, una solución de 70,1 partes de acetoacet-o-toluiduro en 700 partes de agua y 25 partes de hidróxido de sodio, se cargó con 40 partes de ácido acético. El pH se ajustó luego a 5 a 6 con una solución de 160 partes de hidróxido de sodio y 370 partes de ácido acético glacial en 500 partes de agua. La solución se enfrió a 0-5°C y se cargo al líquido diazódico clarificado antes mencionado. El valor de pH durante la copulación se mantuvo a 4 a 5 por medio de acetato de sodio. Después de terminar la copulación, la mezcla de reacción se 285 hirvió durante 1 a 1/2 horas, despues se filtró, se lavó con agua y finalmente se secó a menos de 70°C. Pudieron obtenerse 115.6 partes de Pigmento amarillo 14 (C.I. 21095) como un polvo amarillo con excelentes propiedades de aplicación, representando ésto un rendimiento del 88 por ciento del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno. 290

Si en lugar del acetoacet-o-toluiduro usado en el ejemplo anterior se usa acetoacet-p-toluiduro, se obtiene pigmento amarillo 55 (C.I. 21096) en un rendimiento del 86% del teórico.

295 Ejemplo 3:

Se añadieron 50.6 partes del 2,2'-diclorohidrazobenceno, obtenido de conformidad con el ejemplo 1, a 200 partes

300 acido clorhídrico de resistencia del 30%, a una temperatura de 0-5°C en 5 horas , la redistribución a 3,3'-diclorobencidina se completo agitando la solución a temperatura ambiente durante la noche y durante 5 horas a 50°C. La mezcla de reacción se enfrió luego con agua de hielo a 0-5°C y se diazotizó con 26,5 partes de nitrito de sodio. Después de la adición de 2 partes de carbón, se clarificó el líquido diazónico.

305 Por otra parte, se cargó una solución de 78 partes de acetoacet-o-cloroanilida en 280 partes de agua y 24 partes de sosa cáustica, con 37 partes de ácido acético y el pH se ajustó a 5 a 6 añadiendo una solución acuosa de acetato de sodio. La mezcla de reacción se enfrió a 0-5°C y se cargó al líquido diazónico clarificado antes mencionado. Durante la copu-  
310 lación, se mantuvo a un valor de pH de 4 a 5. Después de terminar la copulación, el líquido se puso a ebullición durante 1 hora, el pigmento formado se filtró, se lavó con agua y se secó a menos de 70°C. Se obtuvieron 124.5 partes de pigmento amarillo 63 (C.I. 21091 ) como un polvo amarillo, representando esto un rendimiento del 89% del teórico, denominado como el  
315 compuesto de hidrazobenceno.

De manera semejante, usando en lugar de la acetoacet-o-cloroanilida arriba utilizada, cantidades equivalentes de acetoaceto-o-anisiduro o acetoacetilamino-4-cloro-2,5-dimetoxibenceno, se obtiene pigmento amarillo 17 (C.I. 21105), o pigmento amarillo 83 respectivamente. También pueden emplearse  
320 cantidades equivalentes de acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-

benceno en lugar de acetoacet-p-cloroanilida arriba utilizada, para obtener un pigmento amarillo de muy buenos rendimientos.

325 Ejemplo 4:

30.6 partes de 2,2'-diclorohidrazobenceno preparado como se describe en el ejemplo 1, se redispusieron a 3,3'-diclorobencidina y luego se diazotizaron de conformidad con el ejemplo 1, obteniéndose 2000 partes de un líquido diazótico. Simultáneamente, una solución de 67.8 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona se disolvió en 250 partes de agua y 16.5 partes de hidróxido de sodio. La solución se enfrió a 0-5°C y luego se cargó al líquido diazótico clarificado antes mencionado. Después de terminar la copulación, el pigmento se filtró, se lavó con agua y finalmente se secó a menos de 70°C. Se obtuvieron, como un polvo rojizo, 108.4 partes de pigmento naranja 13(C.I.21110) igual al 87% del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno. El pigmento tuvo excelentes propiedades de aplicación, igual que el pigmento obtenido usando como material de partida la 3,3'-diclorobencidina comercialmente disponible.

Usando cantidades equivalentes de 1-fenil-3-carbetoxi-5-pirazolona en lugar de la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona usada en el ejemplo anterior, se obtiene un pigmento rojo 38 (C.I.21120) con rendimiento del 89%.

345 Ejemplo 5:

50.6 partes del 2,2'-diclorohidrazobenceno, preparado como se describe en el ejemplo 1, se redispusieron en 3,3'-

diclorobencidina y luego se diazotizaron como se describe en el ejemplo 1, obteniendose 2000 partes de un líquido diazótico.

350

Al mismo tiempo, se disolvieron 72,7 partes de 1-p-tolil-3-metil-5-pirazolona en 300 partes de agua y 20 partes de sosa cáustica. Se añadieron 5 partes de carbón activado y la solución se clarificó. A continuación se añadieron 32 partes de ácido acético glacial a la solución y el líquido resultante se cargó el líquido diazótico mencionado, manteniendo una temperatura entre 5°C a 10°C. El valor de pH al final de la copulación debe ser ácido a rojo congo.

355

360

Después de completar la copulación, la mezcla de reacción se hirvió durante 1 hora y el pigmento formado se filtró y lavó hasta que se hizo neutro con agua. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 114.5 partes de pigmento naranja 34 (C.I. 21115). Este representa un rendimiento del 88% del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno.

Ejemplo 6:

365

Se agregaron 90 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35% de NaHS, 4% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), a una mezcla que comprende 51.6 partes de 2,2'-dimetaxiazoxibenceno en 155 partes de metanol a temperatura ambiente, dentro de 5 horas. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo a 70-75°C durante 2-1/2 horas. El pH se mantuvo entre 8,5 y 9,4. Después de este período, una prueba analítica mostró la ausencia del material de partida y la mezcla de reacción

370

se enfrió a 0-5°C, luego se separó por filtración y se lavó con  
375 agua hasta que quedó libre de álcali. Después de seca e menos de  
70°C, se obtuvieron 35 partes de 2,2'-dimetoxihidrazobenceno de  
un punto de fusión de 100°C a 102°C, representando éste un ren-  
dimiento del 72% del teórico.

Se logra prácticamente el mismo resultado si se usa una  
cantidad correspondiente de glicol en lugar de metanol.

380 Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de so-  
dio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tiosulfa-  
to de sodio y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un exceso  
molar de 2,0 a 3,0 moles por mol de 2,2'-dimetoxiazobenceno y,  
la reacción se lleva a cabo en forma distinta a la descrita en  
385 este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuan-  
to al rendimiento y pureza del 2,2'-dimetoxihidrazobenceno.

50 partes del 2,2'-dimetoxihidrazobenceno obtenido de  
esta manera, se añadieron a 400 partes de ácido clorhídrico de  
resistencia del 30% y se redispusieron a 3,3'-dimetoxibencidina  
390 agitando 18 horas a temperatura ambiente y 5 horas a 50°C. La  
mezcla de reacción se enfrió con 1000 partes de agua de hielo y  
se diazotizó con 25,8 partes de nitrito de sodio. Después de la  
adición de 2 partes de carbón, el líquido diazótico se clarificó.

Simultáneamente, se preparó una solución que compren-  
395 de 69.0 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 48 partes de sosa  
cáustica y 250 partes de agua, y esta solución se vertió en el  
líquido diazótico antes mencionado. Después de completar la copu-

lación, la mezcla de reacción se hirvió durante 1 hora, el pigmento se filtró y lavó hasta que se hizo neutral con agua. Después  
400 de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 109.5 partes, igual al 87% del teórico, de pigmento rojo 41 (C.I. 21200), denominado como el compuesto de hidrazobenceno, como un polvo rojizo.

Usando cantidades equivalentes de 1-p-tolil-3-metil-5-pirazolona ó 1-fenil-3-carboxi-5-pirazolona, en lugar de la  
405 1-fenil-3-metil-5-pirazolona utilizada en el Ejemplo anterior, se obtiene pigmento rojo 37 o pigmento rojo 42, respectivamente, en rendimientos excelentes.

Ejemplo 7:

Se añadieron 85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35% de NaHS, 6.5 % de  
410  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), a una mezcla que comprenda 67.2 partes de 2,2',5,5'-tetracloroazobenceno en 226 partes de metanol a temperatura ambiente. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo de 70-75°C durante 2 horas, durante las cuales el pH se  
415 mantuvo constante a 9.0. La mezcla de reacción se enfrió luego gradualmente a 2-5°C, se separó por filtración y se lavó con agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 48 partes de 2,2',5,5'-tetraclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 123°C a 125°C, representando ésto un  
420 rendimiento del 75% del teórico.

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio en lugar de la citada solución de hidrosulfuro de sodio y tio-

**POOR  
QUALITY**

425 sulfato de sodio y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un exce  
so molar de 2.0 a 3.0 moles por mol de 2,2',5',5',-tetracloroazo  
xibenceno y, la reacción se lleva a cabo de otra manera que la  
descrita en este Ejemplo, se logra prácticamente el mismo resulta  
tado en cuanto al rendimiento y pureza del 2,2',5',5'tetraclorohi  
drazobenceno.

430 64.4 partes de 2,2',5',5'-tetraclorohidrazobenceno se  
añadieron a 640 partes de ácido clorhídrico de resistencia al 30%.  
La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 7 a 8 horas,  
se dejó enfriar a temperatura ambiente y se enfrió adicionalmente  
a 0°C a 5°C añadiendo 1000 partes de agua de hielo. A esta so  
lución, se agregaron 83,2 partes de una solución acuosa de nitrit  
435 to de sodio de resistencia al 30%. Después de terminar la diazo  
tización y la adición de 5 partes de carbón, se clarificó el lí  
quido diazónico.

440 Al mismo tiempo, se disolvieron 74.0 partes de acetoa  
cet- $\alpha$ -xiliduro en 700 partes de agua y 25 partes de sosa cáusti  
ca. La solución se enfrió a 0°C agregando hielo, se cargó con  
50.6 partes de ácido acético y el pH se ajustó con acetato de  
sodio nuevo a 5 a 6. La mezcla de reacción se cargó ahora al lí  
quido diazónico antes mencionado. Durante la copulación, se mantu  
445 vo un valor de pH de 4 a 5.

Después de completar la copulación, la solución se hirvi  
vió durante 1 hora y se filtró. La torta de prensa resultante  
se lavó hasta que se hizo neutra con agua. Después de secar a me  
nos de 70°C, se obtuvieron 129.5 partes de pigmento amarillo 81,

representando 86% del teórico, denominado como el compuesto de  
450 hidrazobenceno, como un polvo amarillo verdoso. El pigmento obtenido de esta manera tuvo las mismas excelentes propiedades de aplicación que el pigmento preparado de una 3,3',6,6'-tetraclorobencidina pura comercial.

De manera semejante, empleando una cantidad equivalente  
455 de acetoacet-4-cloro-2-metil-anilida en lugar de acetoacet-aniliduro, se puede obtener pigmento amarillo 113 en rendimiento del 88%.

Ejemplo B:

Se añadieron 85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35% de Na HS, 9% de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a una mezcla que comprende 65,4 partes de 2,2'-dicetoxi-5,5'-diclorozobenceno en 195 partes de metanol a temperatura ambiente, durante 90 minutos. La mezcla de reacción se sometió luego  
460 a reflujo a 70-75°C durante un periodo de 5 horas. El pH se mantuvo constante a 9 a 9.4. Después de este periodo, una prueba analítica mostró la ausencia del material de partida. La mezcla de reacción se enfrió a 0°C a 5°C, se separó por filtración y se lavó  
465 con agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 48 partes de 2,2'-dicetoxi-5,5'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 116°C, representando esto  
470 un rendimiento del 76% del teórico.

La reducción puede realizarse prácticamente con el mismo resultado si se aplica una cantidad correspondiente de stoxi-

glicol en lugar de metanol.

475

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tiosulfato de sodio y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un exceso molar de 2.0 a 3.0 moles por mol de 2,2-dimetoxi-5,5'-dicloroazobenceno y, la reacción se lleva a cabo de otra manera distinta a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2'-dimetoxi-5,5'-diclorohidrazobenceno.

480

64,4 partes de 2,2'-dimetoxi-5,5'-diclorohidrazobenceno obtenido de esta manera, se añadieron a 640 partes de ácido clorhídrico de resistencia del 30% y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 8 horas. Una prueba analítica mostró que la reacción a 3,3'-dimetoxi-6,6'-diclorobencidina estaba completa. La mezcla de reacción se enfrió luego con agua de hielo a 0-5°C y luego se diazotó con 90 partes de una solución acuosa de nitrito de sodio de resistencia del 30%. Después de la adición de 5 partes de carbón, el líquido diazoico se clarificó.

485

490

Al mismo tiempo, 76,8 partes de acetacet-*m*-xiliduro se disolvieron en 760 partes de agua y 20 partes de sosa cáustica. La solución se enfrió a 0°C, se cargó con 51.6 partes de ácido acético glacial y el valor de pH se ajustó a 5 a 6 añadiendo una solución acuosa de acetato de sodio. A esta solución se añadió el líquido diazoico anterior, manteniendo un valor de pH de 4 a 5. Después de la copulación, la masa de reacción se agitó durante otros 30 minutos y se hirvió durante 1 a 1 y 1/2 horas.

495

500 El pigmento se filtró y se lavó hasta que quedó neutro con agua. Después de secar a 70°C, se obtuvieron como un polvo amarillo, 131,5 partes de pigmento amarillo 15 (C.I. 21220) igual a 86% del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno.

Ejemplo 9:

505 90 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35% de NaHS, 10% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), se añadieron a una mezcla de 45,2 partes de 2,2'-dimetilazoxibenceno en 150 partes de metanol a 70-75°C. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo a 75°C durante 4 horas. El pH se  
510 mantuvo constante a 9 a 9,4. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 0-50°C, se separó, por filtración y se lavó con agua hasta que quedó libre de álcali. La torta de prensa se secó a menos de 70°C. Se obtuvieron 35,6 partes de 2,2'-dimetohidrazo benceno de un punto de fusión de 162-164°C, representando ésto  
515 un rendimiento del 84% del teórico.

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tiosulfato de sodio, y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un exceso molar de 2,0 a 3,0 moles por mol de 2,2'-dimetilazoxibenceno y, la reacción  
520 se lleva a cabo de una forma distinta a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2'-dimetilhidrazobenceno.

Se añadieron 48 partes de 2,2'-dimetilhidrazobenceno obtenido de esta manera a 350 partes de ácido clorhídrico de resistencia del 30% a 0-5°C. La mezcla de reacción se enfrió luego  
525

añadiendo 2000 partes de agua de hielo y se diazotó con 30 partes de nitrito de sodio. Después de la adición de 4 partes de carbón al líquido diazótico, la solución se clarificó.

530 Por otra parte, una solución de 72,3 partes de acetoacetanilida en 500 partes de agua y 27,5 partes de sosa cáustica, se cargó con 40 partes de ácido acético glacial. La solución se enfrió a 0-5°C y el pH se ajustó a 5 a 6 añadiendo una solución acuosa de acetato de sodio. El líquido diazótico clarificado antes mencionado se cargó ahora y se mantuvo un pH de 4 a 5. Después  
535 de terminar la copulación, la mezcla de reacción se hirvió durante 1 y 1/2 horas, se filtró y se lavó hasta que se hizo neutra con agua. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 117,0 partes de pigmento naranja 15 (C.I.21130) igual al 88% del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno, como  
540 un polvo rojizo.

De manera semejante, usando una cantidad equivalente de acetoacet-m-xiliduro en lugar de la acetoacetanilida usada en el ejemplo anterior, se obtiene un pigmento amarillo en rendimiento del 87%.

545 Ejemplo 10:

Se añadieron 82 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio al 35%, libre de tiosulfato de sodio, a una mezcla que comprende 53.4 partes de 2,2'-dicloroazobenceno en 99 partes de dimetilformamida a 60-65°C dentro de una hora. Sub  
550 secuentemente, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 75°C y se mantuvo a 70-75°C durante 3 horas. El pH de la

mezcla de reacción fue entre 9.5 y 10.0. Después de este periodo, una prueba analítica mostró la ausencia del material de partida. Luego la mezcla de reacción se enfrió a 0°C, el producto separado se filtró y lavo con agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 44.6 partes de 2,2'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 85°C, representando ésto un rendimiento del 88% del teórico.

555

Se logra un resultado semejante si se emplea la misma cantidad de sulfóxido de dimetilo en lugar de la dimetilformamida en el ejemplo arriba descrito.

560

Cuando se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para hacer pigmento amarillo 12 (C.I.21090) con el 2,2'-diclorohidrazobenceno, preparado como se describe arriba, ya sea con dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo como solvente miscible en agua, se obtiene el pigmento deseado en rendimientos de 86-89% del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno.

565

Si se desea en lugar del 2,2'-dicloroazobenceno, cantidades equivalentes de otros derivados de azobenceno, descritos en los ejemplos anteriores y las reacciones se llevan a cabo en forma distinta a la descrita en este ejemplo, se obtienen los derivados de hidrazobenceno correspondientes en un rendimiento del 70-80% del teórico, en purezas suficientemente buenas para la conversión directa a los pigmentos apropiados.

570

Ejemplo 11:

575

Se añadieron 84 partes de una solución acuosa de hidro

sulfuro de sodio, libre de tiosulfato de sodio, a una mezcla que comprende 53,4 partes de 2,2'-dicloroazoxibenceno en 140 partes de morfolina a 60-65°C dentro de 90 minutos. Subsecuente-  
mente, la temperatura de reacción se elevó a 75°C y se mantu-  
vo a esa temperatura durante 2-1/2 horas. A continuación la  
580 temperatura se elevó adicionalmente a 90°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. El pH de la mezcla de reacción va-  
rió entre 9.5 y 12. Después de este período, una prueba analíti-  
ca mostró la ausencia del material de partida. Luego la mezcla  
585 de reacción se enfrió a 20°C y se neutralizó cuidadosamente en 400 partes de ácido clorhídrico de resistencia del 15%, a una temperatura inferior a 20°C. Luego la mezcla de reacción se enfrió  
a de 0°C a 5°C, se separó por filtración y se lavó con agua has-  
ta que quedó libre de cloruro. Después de secar a menos de 70°C,  
590 se obtuvieron 40.1 partes de 2,2'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 85°C a 87°C, representando ésto un rendimien-  
to del 79% del teórico.

El hidrazobenceno obtenido como se describe arriba es suficientemente puro para conversión en pigmentos como se  
595 describe en cualquiera de los ejemplos 1 a 5 anteriores.

Si se usan cantidades equivalentes de 2,2'-dimetoxia-  
zoxibenceno ó 2,2',5,5'-tetracloroazoxibenceno ó 2,2'-dicloro-  
5,5'-dimetoxiazoxibenceno ó 2,2'-diastilazoxibenceno en lugar del  
2,2'-dicloroazoxibenceno usado en el ejemplo anterior y la reac-  
600 ción se lleva a cabo en forma distinta a la descrita en este

ejemplo, se obtiene el hidrazobenceno correspondiente en un rendimiento del 72-88% del teórico.

605 Los derivados de hidrazobenceno obtenidos de esta manera son suficientemente puros para la conversión en los pigmentos apropiados, de conformidad con los procedimientos como se describen en los ejemplos 1 a 9.

Ejemplo 12:

610 Se añadieron 85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio al 36%, conteniendo 1% de tiosulfato de sodio, a una mezcla que comprende 51,6 partes de 2,2'-dimetoxiazobenceno en 100 partes de sulfóxido de dimetilo a 60°C dentro de una hora. Subsecuentemente, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 75°C y se mantuvo a 70-75°C durante 2 y 1/2 horas. El pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 9.5 y 10.0.

615 Después de este periodo, una prueba analítica mostró la ausencia del material de partida. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 0°C, el producto separado se filtró y se lavó con agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 43.0 partes de 2,2'-dimetoxihidrazobenceno de un punto de fusión de 100-102°C, representando

620 ésto un rendimiento del 88% del teórico.

Se obtiene prácticamente el mismo resultado si se usa la misma cantidad de dimetilformamida en lugar del sulfóxido de dimetilo del ejemplo arriba descrito.

625 El 2,2'-dimetoxihidrazobenceno obtenido en cualquiera

de los dos métodos anteriores puede convertirse en pigmento rojo 37,41 y 42 de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 6, en rendimientos del 87-90%.

Ejemplo 13:

630                   50 partes de 2,2'-dimetoxihidrazobenceno, preparado como se describe en el ejemplo 6, se redispusieron a 3,3'-dimetoxibencidina y luego se diazotaron como se describe en el ejemplo 6 y se clarificaron para preparar una solución diazoica clarificada.

635                   Al mismo tiempo, se disolvieron 96.8 partes de anilida 2,3-hidrazonaftoica en 1000 partes de agua y 76 partes de sosa cáustica. Se añadieron 3 partes de carbón activado y la solución se clarificó. Esta solución se pasó hacia una mezcla de 400 partes de agua y 120 partes de ácido acético y suficiente hielo, de modo que la precipitación ocurrió a 0-5°C y el pH se ajustó a 5 a 6 añadiendo, si es necesario, una solución acuosa de acetato de sodio. A esta solución, resultante, se añadió el líquido diazoico antes mencionado en dos horas, manteniendo un valor de pH de 4,5 a 5.5. Después de la copulación, la masa de reacción se agita durante otra hora., se filtró y el producto se lavó hasta que quedó neutro con agua. Después de secar a menos de 70°C, se obtuvieron 146 partes de pigmento azul 25 (C.I. 21180), igual al 89.5% del teórico, denominado como el compuesto de hidrazobenceno.

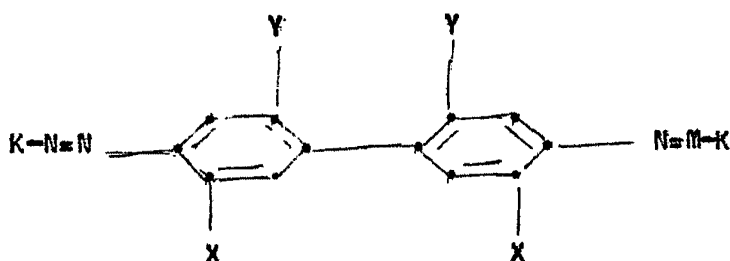
650                   De manera semejante, usando una cantidad equivalente

de 2,3-hidroxinaftoic-o-anisiduro en lugar de la anilida 2,3-hidro  
xinaftoica en el ejemplo anterior, se obtiene pigmento azul 26  
(C.I. 21185) en rendimiento del 87%.

REIVINDICACIONES  
\*\*\*\*\*

655

1.- Procedimiento para la fabricación de pigmentos de  
bencidina de la fórmula general (1).

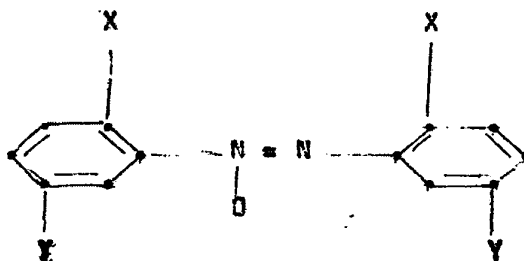


(1)

660

en la que X representa un átomo de hidrógeno o de cloro o un gru  
po metilo, metoxi, atoxi, -SO<sub>3</sub>H ó -COOH, e Y representa a un áto  
mo de hidrógeno o de cloro o un grupo metilo, metoxi ó -COOH, -  
SO<sub>3</sub>H, y K representa un radical de un componente de copulación  
de la serie de pirazolona, arilido de ácido acetoacético, o acrí  
lamida 2,3-hidroxinaftoica, caracterizada porque en una reacción  
de una etapa, un derivado de azoxibenceno de la fórmula general  
(2).

665

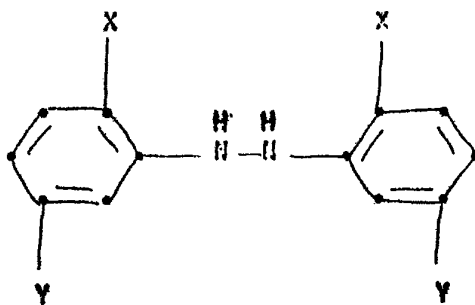


670

(2)

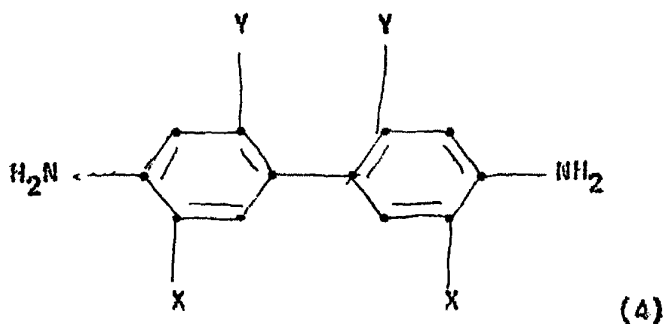
En la que X e Y son como se define arriba, se disuelve en agua o un solvente orgánico miscible en agua, tal como alcohol alifático inferior con 1-4 átomos de carbono, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo o morfolina, o mezclas de los mismos y se reduce con solución acuosa de hidrosulfuro de sodio técnico, que puede contener los productos secundarios formados normalmente durante el curso de su preparación y/o almacenamiento, pudiendo el porcentaje del solvente orgánico miscible en agua variar de 0 a 100%, dependiendo de las características de solubilidad del derivado azoxi en la mezcla resultante, a temperatura entre temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del solvente usado o mezcla de solvente y agua a presión normal o ligeramente elevada, separando por filtración el derivado de hidrazobenceno obtenido de la fórmula general.

(3)



( 3 )

en la que X e Y se definen como en lo que antecede, y lavándose con agua hasta que queda libre de álcali y, subsecuentemente rediseñándose por medio de ácido mineral, en forma conocida, en el derivado de bondidina de la fórmula general (4)



en la que X e Y son como se define arriba, y tetraazotándose luego los derivados de bencidina de la fórmula (4) y copulándose en forma conocida con un componente de copulación de la fórmula general (5)



en la que K se define en lo que antecede

2.- " PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIGMENTOS DE BENCIDINA".

Esta memoria, consta de 30 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Enero de 1976