

1774542

Int Cl: CO9B 17/02

~~CO9B~~

28 ENL. 1977
CONCEDIDA

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

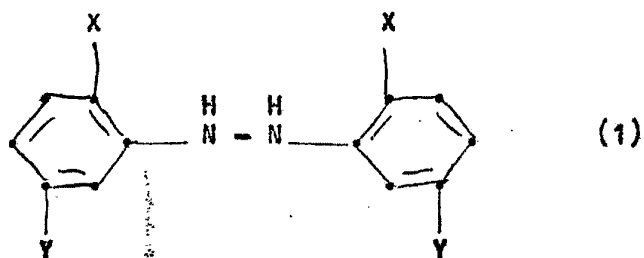
a favor de

COLOUR-CHEM LIMITED, de nacionalidad india, residente en
Ravindra Annexe, Dineshaw Vachha Road, 194 Churchgate Recla-
mation, Bombay 400 020 India, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA
FABRICACION DE DERIVADOS DE HIDRAZOBENCENO".

Memoria descriptiva

La presente invención proporciona un procedimiento
para la fabricación de derivados de hidrazobenceno de la fór-
mula general (1)

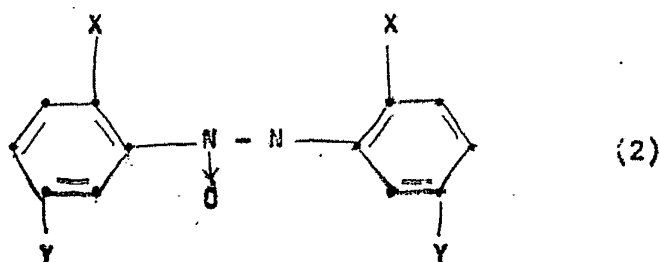
5



10

en la que X represente un átomo de hidrógeno o cloro, o un grupo metilo, metoxi, etoxi, $-SO_3H$ ó $-COOH$, e Y represente un átomo de hidrógeno o cloro o un grupo metilo, metoxi, SO_3H ó $-COOH$, en donde el derivado azoxibenceno de la fórmula general (2)

15



20

en la que X o Y son como se define arriba, se disuelve en agua o 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, por ejemplo, tiosulfato de sodio y/o sulfuro de sodio, formados normalmente

durante el curso de su fabricación y/o almacenamiento, en
25 donde el porcentaje de solvente orgánico miscible en agua
puede variar de 0 a 100 por ciento, dependiendo de las
características de solubilidad del derivado azoxi en la
mezcla resultante, a temperaturas entre la temperatura am-
biente y la temperatura de reflujo del solvente usado o de
30 la mezcla de solvente y agua a presión normal o ligeramen-
te alavada.

Se conocen varios procedimientos para la reducción
de compuestos azoxi aromáticos en compuestos hidrazo aromá-
ticos, tales como la reducción con polvo de zinc en álcali
etanólico (N. Khalifa, Soc. 1958, 3740; D.T. Nebold, Canad.
35 J. Chem. 42.841, 1964), o el uso de sulfuro de amonio en
etanol [J. Meisenheimer 853, 365 (1920), G. Friebe J. pr.
(2) 63, 450 (1901)].

Los rendimientos de estos procedimientos conoci-
40 dos se reportan entre 45 a 65 por ciento, mientras que los
rendimientos de la presente invención quedan entre aproxi-
madamente 88 y 72 por ciento. Muy recientemente, en la Pa-
tente de Estados Unidos No. 2.794.046 (Allian Chem. & Dye

45 Corp.) se describió el uso de formaldehído en hidróxido de álcali metanólico. En otro procedimiento [R.A. Sayigh, J. Org. Chem. 25, 1709 (1960)] la reducción de compuestos azoxi aromáticos en el hidrazo aromático correspondiente, se realiza usando hidróxido de sodio metanólico a temperatura de reflujo.

50 En contraste con el método de reducción conocido que usa sulfuro de amonio y los métodos arriba mencionados que usan formaldehído en hidróxido de metal alcalino metanólico o que usan hidróxido de sodio metanólico, los compuestos hidrazo aromáticos obtenidos de conformidad con el procedimiento de la presente invención son de pureza excelente y están libres de las contaminaciones usuales de azufre y compuestos de azufre. Estas impurezas usualmente imposibilitan el uso de los compuestos aromáticos de hidrazobenceno directamente para la producción de productos secundarios valiosos. Una purificación adicional de los compuestos de hidrazobenceno es absolutamente necesaria con los procedimientos conocidos mencionados.

55

60

Los derivados de hidrazobenceno obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención, en lo que se refiere a procesado adicional, por ejemplo, pueden arreglarse sin una purificación precedente en ácidos minerales de conformidad con los procedimientos conocidos, en bencidinas.

65

minada por su acción de solubilidad en el derivado azoxi,
95 de preferencia en la escala entre 10 y 80 % en peso.

La reducción de los derivados azoxi se lleva 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.

Con relación a la relación molar entre el derivado
100 de 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 es necesario un empleo de 2 a 3 moles del hidrosulfuro
de sodio por mol de azoxibenceno para completar el procedi
105 miento de reducción. Es de ventaja considerable que la reduc
ción del derivado de azoxibenceno de conformidad con el
precedimiento de la presente invención, pueda realizarse con
una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio que contenga
otros derivados de metal alcalino asociados, no interferentes,
110 y estas soluciones de hidrosulfuro de sodio muy frecuentemente
son productos secundarios en la fabricación de sales inorg
ánicas, por ejemplo, la producción de sales de bario a partir
de sulfato de bario, a través del intermediario de sulfuro
de bario. Una de las impurezas normalmente encontradas en
115 el hidrosulfuro de sodio formado durante la fabricación o al
macenamiento es tiosulfato de sodio, cuya concentración puede
variar de 1-20 %. Se ha descubierto que la eficacia de reducción
de estas soluciones de hidrosulfuro de sodio no es, en

forma alguna, inferior a una que no tenga dicha impureza.

120 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la in
vención, pero no pretenden limitarla, siendo las partes en
pesos:

Ejemplo 1

125 85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro
de sodio/tiosulfato de sodio (35 % de NaHS, 12 % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
se agregaron a una mezcla que comprende 53,4 partes de 2,2'-
diclorooxibenceno en 133,5 partes de metanol, a temperatu_
re ambiente, dentro de 90 minutos. Subsecuentemente, la mez_
cla de reacción se sometió a reflujo a 70 - 75° C durante un
130 periodo de 2-1/2 horas. El pH se mantuvo constante a 9 a 9,4.
Después de este periodo, una prueba analítica mostró la ausen_
cia del material de partida. Luego se enfrió la mezcla de
reacción a 0 - 5° C, se separó por filtración y se lavó con
agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a me_
135 nos de 70° C, se obtuvieron 40,3 partes de 2,2'-dicloro-hidra_
zobenceno de un punto de fusión de 65 a 87° C, representando
ésto un rendimiento del 80 % del teórico.

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

140 Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de so_
dio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tiosul_
fato de sodio y, el hidrosulfuro de sodio se aplica en un ex_
ceso molar de 2,0 a 3,0 moles por mol de 2,2'-diclorooxiben_

145 ceno y la reacción se lleva a cabo en forma distinta a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuanto al rendimiento y a la pureza del 2,2'-dicloro-hidrazobenceno.

Ejemplo 2

150 80,4 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35 % de NaHS, 8 % de Na₂S₂O₃) se añadieron a una mezcla que comprende 53,4 partes de 2,2'-dicloroazoxibenceno en 130 partes de etanol a temperatura ambiente. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se llevó a 65° C dentro de 1 hora y se sometió adicionalmente a refluj
155 jo a 75 - 78° C durante 3 horas más. Durante este período, el pH se mantuvo constante a 9 a 9,4. La mezcla de reacción se enfrió luego 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 37,3 partes de 2,2'-
160 diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 86° C, representando ésto un rendimiento del 74 % del teórico.

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio en lugar de la citada 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'-di-
165 cloroazoxibenceno, y la reacción se lleva a cabo en forma distinta a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resultado en cuanto al rendimiento y pureza del 2,2'-

dicloro-hidrazobenceno.

170 Ejemplo 3

90 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35 % de NaHS, 4 % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) se añadieron a una mezcla que comprende 51,6 partes de 2,2'-dimetoxiazobenceno en 1550 partes de metanol a temperatura ambiente durante 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 periodo, una prueba analítica mostró la ausencia del material de partida y la mezcla de reacción se enfrió hasta 0-5° C, luego 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 35 partes de 2,2'-dimetoxihidrazobenceno de un punto de fusión de 100-102° C, representando ésto un rendimiento del 72 % del teórico.

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

Si se usare 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'-dimetoxiazobenceno y la reacción se lleva a cabo de otra manera a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo re

190

195 resultado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2'-dimetoxihidrazobenceno.

Ejemplo 4

85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35 % de NaHS, 6,5 % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) se agregaron a una mezcla que comprende 67,2 partes de 2,2', 200 5,5'-tetracloroazoxibenceno en 226 partes de metanol, a temperatura ambiente. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo a 70-75º C durante 2 horas, durante las cuales el pH se mantuvo constante a 9,0. La mezcla de reacción se enfrió luego gradualmente a 2-5º C, se separó por 205 filtración y se lavó con agua hasta que quedó libre de álcali. Después de secar a menos de 70º C, se obtuvieron 48 partes de 2,2',5,5'-tetraclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 123-125º C, representando ésto un rendimiento del 75 % del teórico.

210 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',5,5'-tetracloroazoxibenceno, y la reacción se lleva a cabo en forma distinta a la descrita en este ejemplo, se logra prácticamente el 215 mismo resultado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2',5,5'-tetraclorohidrazobenceno.

Ejemplo 5

220 85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro
de sodio/tiosulfato de sodio (35 % de NaHS, 9 % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
se añadieron a una mezcla que comprende 65,4 partes de 2,2'-
dimetoxi-5,5'-dicloroazobenceno en 196 partes de metanol a
temperatura ambiente, durante 90 minutos. La mezcla de reac-
ción se sometió luego a refluxo a 70-75° C durante un perio-
do de 5 horas. El pH se mantuvo constante a 9 a 9,4. Después
225 de este periodo, una prueba analítica mostró la ausencia del
material de partida. 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 obtu-
vieron 48 partes de 2,2'-dimetoxi-5,5'-diclorohidrazobenceno
230 de un punto de fusión de 116° C, representando ésto un rendi-
miento del 76 % del teórico.

La reducción puede realizarse prácticamente con el
mismo resultado, si se aplica una cantidad correspondiente
235 de etoxiglicol en lugar del metanol.

Si se usa una solución acuosa de hidrosulfuro de
sodio en lugar de la solución de hidrosulfuro de sodio y tio-
sulfato 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'-
240 dicloroazobenceno y, la reacción se lleva a cabo de otra
manera 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.

Ejemplo 6

245 90 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio/tiosulfato de sodio (35 % de NaHS, 10 % de Na₂S₂O₃) se agregaron a una mezcla de 45,2 partes de 2,2'-dimetilazoxibenceno en 150 partes de metanol a 70-75 ° C. Subsecuente-
mente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo a 74° C duran-
te 4 horas. El pH se mantuvo constante a 9 a 9,4. A continue-
ción, la mezcla de reacción se enfrió a 90-50 ° 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 obtu-
vieron 32 partes de 2,2'-dimetilhidrazobenceno de un punto de fusión de 162-164° C, representando ésto un rendimiento del 75 % 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'-dimetilazoxi-
benceno, y la reacción se efectúa en forma distinta a la des-
crita en este ejemplo, se logra prácticamente el mismo resul-
tado en cuanto a rendimiento y pureza del 2,2'-dimetilhidra-
zobenceno.

265 Ejemplo 7

82 partes de una solución acuosa de 35 % de hidro- sulfuro de sodio, libre de tiosulfato de sodio, se añadieron a una mezcla que comprende 53,4 partes de 2,2'-dicloroazoxi- benceno en 99 partes de dimetilformamida a 60-65° C, dentro

270 de 1 hora. Subsecuentemente, 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 au-
sencia del material de partida. Luego la mezcla de reacción
275 se enfrió a 0° C, el producto separado se separó por filtra-
ción y se lavó con agua hasta que quedó libre de álcali. Des-
pués de secar a menos de 70° C, se obtuvieron 44,6 partes de
2,2'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de 85-87° C,
representando éste un rendimiento del 88 % del teórico.

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

Si se usa, en lugar del 2,2'-dicloroazoxibenceno,
una cantidad equivalente de los otros derivados de azoxiben-
285 ceno descritos en los ejemplos anteriores, y las reacciones
se efectúan de manera distinta a la descrita en este ejemplo,
se obtienen los derivados de hidrazobenceno correspondientes
con buenas purezas en un rendimiento del 70-80% del teórico.

Ejemplo 8

290 84 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro
de sodio, libre de tiosulfato de sodio, se añadieron a una
mezcla que comprende 53,4 partes de 2,2'-dicloroazoxibenceno
en 140 partes de morfina a 60-65° C, durante 90 minutos.
Subsecuentemente, la temperatura de reacción se elevó a 75° C

295 y se mantuvo a esta temperatura durante 2 y 1/2 horas. A con-
tinuación, la temperatura se elevó adicionalmente a 90° C y
se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. El pH de la mez-
cla de reacción varió entre 9,5 y 10. Después de este perio-
do, una prueba analítica mostró la ausencia del material de
300 partida. Luego la mezcla de reacción se enfrió a 20° C y se
neutralizó cuidadosamente con 400 partes de ácido clorhídri-
co de resistencia al 15 %, a una temperatura inferior a 20° C.
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 cloru-
305 ro. Después de secar a menos de 70° C, se obtuvieron 40,1 par-
tes de 2,2'-diclorohidrazobenceno de un punto de fusión de
85° C, representando de esta manera un rendimiento del 79 %
del teórico.

Si se usaran cantidades equivalentes de 2,2'-dime-
310 toxibenceno ó 2,2',5,5'-tetracloroazoxibenceno ó 2,2'-dicloro-
5,5'-dinetoxiazoxibenceno o 2,2'-dimetilazoxibenceno, en lu-
gar del 2,2'-dicloroazoxibenceno usado en el ejemplo anterior
y la reacción se llevara a cabo en forma distinta a la descri-
ta en este ejemplo, se obtiene un hidrazobenceno correspondien-
te en un rendimiento del 72 al 88% del teórico.

315

Ejemplo 9

85 partes de una solución acuosa de 36 % de hidro-
sulfuro de sodio, conteniendo 1 % de tiosulfato de sodio, se
añadieron a una mezcla que comprende 51,6 partes de 2,2'-dime-

320 toxiaroxibenceno en 100 partes de sulfóxido de dimetilo a
00° C dentro de 1 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
325 mantuvo entre 9,5 y 10. Después de este período, una prueba
analítica mostró la ausencia del material de partida. Luego
se enfrió la mezcla de reacción a 0° C, el producto separa-
do se filtró y se lavó con agua hasta que quedó libre de ál-
cali. Después de secar a menos de 70° C, se obtuvieron 43,0
330 partes de 2,2'-dimetoxihidrazobenceno de un punto de fusión
de 100-102° C, representando ésto un rendimiento del 88 %
del teórico.

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

335 Ejemplo 10

85 partes de una solución acuosa de hidrosulfuro
de sodio/tiosulfato de sodio (36 % de NaHS, 2 % de Na₂S₂O₃)
se añadieron a una mezcla que comprende 80,4 partes de sal
disódica de 3,3'-disulfoaroxibenceno en 245 partes de metanol
340 a 60-65° C durante 90 minutos. Subsecuentemente, la mezcla
de reacción se sometió a reflujo a 70° C - 75° C durante un
período de 2 y 1/2 horas. El pH se mantuvo constante a 8,5 a
9. Después de este período, una prueba analítica mostró la au-
sencia del material de partida. Luego se enfrió la mezcla de

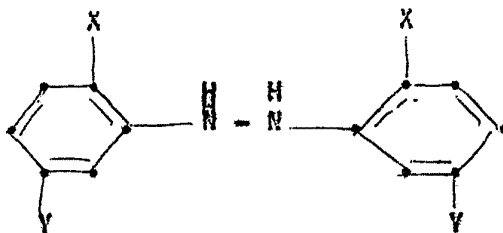
345 reacción a 0-50 C, se separó por filtración y se secó por succión. Después de secar a menos de 700 C, se obtuvieron 66,5 partes de sal disódica de 3,3'-disulfhidrazobenceno, representando de esta manera un rendimiento del 88 % del teórico.

350 Se obtienen resultados prácticamente semejantes si se usan cantidades correspondientes de dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo en lugar del metanol usado en el ejemplo anterior.

De manera semejante, la preparación anterior puede llevarse a cabo en medio puramente acuoso a 90-1000 C, reemplazando el metanol usado en el ejemplo anterior con agua.

REIVINDICACIONES

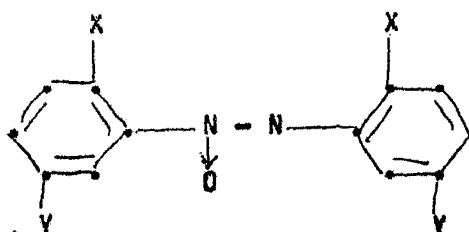
355 1) Procedimiento para la fabricación de derivados de hidrazobenceno de la fórmula general (1)



365 en la que X representa un átomo de hidrógeno o cloro, o un grupo metilo, metoxi, etoxi, $-SO_3H$ ó $-COOH$, e Y representa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo metilo, metoxi, $-SO_3H$ ó $-COOH$, caracterizado porque un derivado azoxibenceno

de la fórmula general (2)

370



375

en la que X e Y son como se define arriba, se disuelve en agua o un solvente orgánico miscible en agua o mezclas de los mismos, y se reduce con hidrosulfuro de sodio que puede contener los productos secundarios formados normalmente durante el curso de su fabricación y/o almacenamiento, pudiendo variar el porcentaje del solvente orgánico miscible en agua de 0 a 100%, dependiendo de las características de solubilidad del derivado azoxi en la mezcla resultante, a temperaturas entre temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del solvente o de la mezcla de solvente y agua usada, a presión normal o ligeramente elevada

380

385

2.) Procedimiento de conformidad con la reivindicación caracterizado porque la reducción se lleva a cabo con una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio de grado técnico, de resistencia del 2-50%, que puede contener 1-15% de tiosulfato de sodio como producto secundario.

390

3.) Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reducción se lleva a cabo en una solución alcohólica acuosa, siendo la concentración del componente alcohólico de la escala de entre

10 y 80 % en peso.

395

4).- Procedimiento de conformidad con las reivin_
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque como componente alco
hólico de la solución alcohólica acuosa, se usa un alcohol
alifático inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
glicol o un alcoxiglicol inferior.

400

5).- Procedimiento de conformidad con las reivin_
dicaciones 1 y 2, caracterizado porque como solvente misci_
ble en agua, se usa dimetilformamida, o bien sulfóxido de
dimetilo, morfolina o piridina.

405

6).- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERI_
VADOS DE HIDRAZOBENCENOS".

Esta memoria consta de 10 hojas foliadas y mecanog
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Enero de 1.976

