



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	453692	19	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	21 NOV. 1976		

**PATENTE DE INVENCION**

32	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
	P 25 53 443.4		28.11.75		República Fede-
	P 26 44 433.7		1.10.76		ral Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA DESTRUCCION SELECTIVA DE PRODUCTOS DE LA P-COPULACION DE LA SERIE 1-NAFTENO.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Erich Krämer.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

En la obtención de colorantes azóicos de la serie l-nafteno se copulan los compuestos diazóicos en la posición o ó p al grupo OH, cuando estas posiciones del núcleo naftaleno no están bloqueadas por otros sustituyentes.

5           En la práctica, poseen los productos de o-copulación de los ácidos l-naftenosulfónicos, ácidos amino-l-naftenosulfónicos y ácidos acilamino-l-naftenosulfónicos, gran importancia, mientras los productos de la p-copulación son, en la mayoría de los casos, indeseados, ya que influyen desfavorablemente la  
10 tonalidad y las solideces del colorante deseado. Si bien es posible inhibir ampliamente el producto de copulación indeseado en casos individuales mediante variación de las condiciones de reacción (Helv. Chim. Acta 40 (1957) 1955 hasta 1978) o por razones estructurales, por ejemplo, por un impedimento estérico,  
15 sólo se presenta en forma subordinada, sin embargo, nunca se puede evitar totalmente y se forma en cantidad considerable en una gran serie de colorantes importantes.

Una separación del producto p del producto o deseado solamente es hasta ahora posible en los casos donde los dos com-  
20 puestos se diferencian drásticamente en su disolubilidad y aquí también sólo a través de un aislamiento del colorante. Este método naturalmente no se puede emplear si, como se exige actualmente por el consumidor, se han de preparar soluciones concentradas de colorantes azóicos donde, por razones económicas, se  
25 ha de prescindir de un aislamiento intermedio del colorante deseado.

Se ha descubierto una manera totalmente nueva para obtener colorantes de la serie l-nafteno, donde el componente diazóico en la posición o está copulada al grupo OH, que están  
30 libres de los correspondientes productos de p-copulación y que

se basa en la idea de transformar los productos de copulación indeseados selectivamente por modificaciones químicas en productos incoloros.

5 El objeto de la invención es un procedimiento para la destrucción selectiva de productos de p-copulación en presencia de productos de o-copulación de la serie 1-nafteno, caracteri-  
zado porque los productos de p-copulación se destruyen reducti-  
vamente con hidrazina, en caso dado en presencia de catalizado-  
res Redox, o con sales del ácido ditiónico o del ácido hidroxim-  
10 metansulfínico.

Las propiedades reductoras de los productos menciona-  
dos se conocen desde hace tiempo y se emplean también para la  
destrucción de colorantes azóicos, por ejemplo, como agente des-  
colorante y también en la estampación por mordiente. Sin embargo,  
15 no era conocida y se ha de considerar destacadamente sorprenden-  
te que los productos de p-copulación y sus derivados reaccionen  
selectivamente junto con los productos de la o-copulación con  
los mencionados agentes de reducción.

Para la destrucción de los productos de la p-copulación  
20 se procede ajustando la mezcla de reacción, obtenida después de  
la copulación, ligeramente ácida ( $\text{pH} > 4$ , preferentemente 4 a  
6) y mezclando con hidrazina o una sal de la hidrazina, con di-  
tionita sódica o hidroximetilsulfinato sódico. Al emplear hidrazi-  
na como agente de reducción, se pueden agregar catalizadores  
25 Redox para acelerar la reacción.

Son eficaces los catalizadores de hidrogenación usua-  
les, tales como níquel Raney o platino y paladio finamente par-  
ticulado. Asimismo se pueden emplear como catalizadores los ele-  
mentos, cuyos iones, o también cuyos iones complejos, que se  
30 presentan en las distintas etapas de oxidación y que en como  
mínimo una de estas etapas de oxidación presentan propiedades

reductoras características, por ejemplo, Fe ( $\text{Fe}^{++}$ ), Cu ( $\text{Cu}^+$ ), S ( $\text{S}^{--}$ ). Los catalizadores se pueden agregar naturalmente también en forma de sales de etapas de oxidación superiores, cuando éstas son reducidas por la hidrazina. La destrucción del colorante indeseado precisa, según el tipo de colorante, de 1 a 10 horas.

La solución así obtenida se puede emplear directamente, en caso dado después de una filtración eventualmente necesaria, como solución de colorante concentrada. Si el colorante deseado, obtenido por o-copulación se ha de obtener, sin embargo, en forma sólida, entonces se realiza, a continuación de la destrucción del componente indeseado, el aislamiento usual por precipitación en forma de sal del colorante deseado.

La cantidad de agente de reducción necesaria varía naturalmente con la concentración del producto secundario y se ha de determinar por valores experimentales, ya que la concentración del producto secundario por lo general no se conoce numéricamente con exactitud. Por 1 mol de colorante monoazóico a destruir se precisa 1 mol de hidrazina o bien 2 moles de ditionita sódica o hidroximetilsulfonato sódico; por lo tanto, por 1 mol de colorante disazóico se necesitan 2 o bien 4 moles de agente reductor. Por lo general, transcurre la reducción con ditionita sódica más fácilmente y a temperaturas más bajas que con hidroximetanosulfonato sódico o hidrazina.

Pequeños excesos de agente reductor no molestan por lo general, pero, sin embargo, se deben evitar grandes excesos, ya que en este caso se reduce el rendimiento en producto deseado. La reducción se efectúa normalmente a temperaturas entre 10 y  $100^{\circ}\text{C}$ .

Ejemplos de componentes de copulación de la serie

1-nafteno son el ácido 1-nafteno-3-, -5-, -6-, -7- y -8-sulfónico, ácido 1-nafteno-3,6-, -3,7- y -5,7-disulfónico, ácido 6- y 7-amino-1-nafteno-3-sulfónico, ácido 6- y 7-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico, ácido 6- y 7-benzoilamino-1-nafteno-3-sulfónico, ácido 8-amino-1-nafteno-5-sulfónico, ácido 8-acetilamino-, 8-benzoilamino-, 8-metilsulfonil-amino-, 8-fenilsulfonilamino-1-nafteno-5-sulfónico, ácido 8-amino-, 8-acetilamino-, 8-benzoilamino-1-nafteno-3,6- y -3,5-disulfónico, ácido 8-amino-1-nafteno-5,7-disulfónico, ácido 7-fenilamino-1-nafteno-3-sulfónico y ácido 6-(4-metoxifenilamino)-1-nafteno-3-sulfónico.

Con respecto al componente diazónico no existe ninguna limitación para el procedimiento de la invención. Comprensiblemente, estarán, sin embargo, excluidos del procedimiento de la presente invención aquellos colorantes, que contienen grupos re-ducibles por ditionito sódico o hidroximetansulfonato sódico, por ejemplo, el grupo nitro.

El procedimiento no está limitado a colorantes mono-azónicos. En los colorantes, que contienen más de un puente azónico, se ha de aclarar mediante ensayos previos si todos los grupos azónicos del producto indeseado se destruyen reductivamente antes de ser atacado el producto deseado.

Como sales del ácido ditiónico y del ácido hidroximetansulfónico se emplean por lo general las sales sódicas, pero la naturaleza del catión no es crítica para el procedimiento reivindicado y asimismo son posibles otros cationes, por ejemplo, litio, potasio o amonio.

#### Ejemplo 1

17,3 g de ácido 4-aminobencenosulfónico se agitan a 0°C en 300 cc de agua. Se mezcla con 25 cc de ácido clorhídrico (19,5° Bè) y en el transcurso de 10 minutos se gotea una solu-

ción de 6,9 g de nitrito sódico en 25 cc de agua. Se deja reaccionar durante 15 minutos con un exceso en ácido nitroso y después se destruye el exceso con ácido amidosulfónico. La suspensión obtenida se vierte en una solución de 28,1 g de ácido 6-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico en 300 cc de agua de hielo después de agregar 30 g de sosa. Se obtiene una solución de un colorante copulado en la posición o al grupo OH, en el que por cromatografía de papel se puede demostrar el producto de p-copulación (eluyente: 105 cc de éster acético, 75 cc de piridina, 60 cc de agua). La solución se ajusta con ácido clorhídrico a un pH de 5 y se mezcla con 1,7 g de ditionito sódico. Después de varias horas se ha destruido el producto secundario y el colorante se precipita como sal.

#### Ejemplo 2

17,3 g de ácido 4-aminobencenosulfónico se diazotan como en el ejemplo 1 y se mezcla con 34,3 g de ácido 6-benzoil-amino-1-nafteno-3-sulfónico en 300 cc de agua de hielo. A la solución se le gotea trietanolamina hasta que se ajuste un pH constante de 5. Terminada la copulación se mezcla con 1,7 g de ditionito sódico. Después de 5 horas no se puede demostrar en el eluyente mencionado en el ejemplo 1 ningún producto de p-copulación, que se podía demostrar en la solución de colorante obtenida después de la copulación.

#### Ejemplo 3

Procediendo como en el ejemplo 2, mezclando, sin embargo, con 3,4 g de hidroximetansulfonato sódico y agitando durante 5 horas, se obtiene una solución que está libre del producto de la p-copulación.

Análogo al ejemplo 1, 2 ó 3, se pueden destruir las

proporciones de producto de p-copulación, que se obtienen en la obtención de los colorantes en presencia de las bases de copulación mencionadas bajo empleo de hidroximetansulfonato sódico o ditionita sódica a un pH de 5.

5	Componente diazónico	Componente de copulación	Base de copulación
	Acido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico	ácido 6-benzoilamino-1-nafteno-3-sulfónico	Sosa
10	Acido anilin-4-sulfónico	ácido 8-acetilamino-1-nafteno-3,6-disulfónico	Sosa
	Acido anilin-4-sulfónico	ácido 8-benzoilamino-1-nafteno-3,6-disulfónico	Trietanolamina
15	Acido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico	ácido 1-nafteno-3-sulfónico	Trietanolamina
	Acido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico	ácido 1-nafteno-3-sulfónico	Trietanolamina
20	Acido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico	ácido 6-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico	Sosa
25	Acido 6-metil-2-(4-amino-fenil)-benzotiazol-7-sulfónico	ácido 1-nafteno-3-sulfónico	Sosa
	Acido 6-metil-2-(4-amino-fenil)-benzotiazol-7-sulfónico	ácido 7-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico	Sosa
30	Acido 6-metil-2-(4-aminofenil)-benzotiazol-7-sulfónico	ácido 8-acetilamino-1-nafteno-3,6-disulfónico	Sosa
	Acido 6-metil-2-(4-aminofenil)benzotiazol-7-sulfónico	ácido 8-acetilamino-1-nafteno-3,5-disulfónico	Sosa
	3,3'-dicarboximetoxidiaminobifenilo	ácido 1-hidroxi-6-(4-metoxifenilamino)-naftalin-3-sulfónico	Sosa

Ejemplo 4

70 g de ácido 6-amino-1-nafteno-3-sulfónico (ácido 1) se agitan en 310 cc de agua y se neutraliza con lejía sódica al 40 %. A continuación se gotean en el transcurso de 15 minutos 35 g de anhídrido de ácido acético. Terminado de acetilar el grupo amino se ajusta con trietanolamina a un pH de 5,5 y mediante adición de hielo se enfría a 15°C. En la mezcla se introduce y agita la pasta húmeda aislada de la diazotación de 80,4 g de ácido 4'-aminoazobenceno-4-sulfónico obtenida en la forma usual. Mediante introducción de hielo se mantiene la temperatura en 20°C. Simultáneamente se gotea una mezcla de trietanolamina/agua 50 : 50, de manera que el pH se mantenga constante entre 4 y 4,5. La reacción ha terminado después de unos 40 minutos. En el cromatograma con el eluyente mencionado en el ejemplo 1 se puede demostrar el producto de p-copulación. Mediante agitación con 5 g de ditionita sódica durante 5 horas se destruye el producto de p-copulación. Se obtienen 950 hasta 1000 g de una solución de colorante concentrada, que se emplea para teñir papel en tonalidad roja según procedimientos usuales.

Ejemplo 5

100 g de ácido 6-benzoilamino-1-nafteno-3-sulfónico se agitan en 250 cc de agua y con tris- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxi)etilo-amina se ajusta a un pH de 4. Se introduce la pasta húmeda aislada de la diazotación de 80,4 g de ácido 4'-aminoazobenceno-4-sulfónico, como descrito en el ejemplo 4, y simultáneamente se gotea una mezcla de tris- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxi)etilo-amina y agua (50 : 50), de manera que se mantenga el pH de 4. Cuando la temperatura supere 20°C se enfría mediante introducción de hielo. Terminada la reacción se puede demostrar cromatográficamente con el eluyente indicado en el ejemplo 1 el producto de p-copulación. Agitando durante 5 horas con 5 g de ditionita sódica se

puede retirar el producto secundario. Se obtienen unos 1000 g de una solución de colorante concentrada, que se emplea en el teñido de algodón y papel para lograr un rojo tirando a azul.

#### Ejemplo 6

5 . Agitando la solución de copulación concentrada obtenida según el ejemplo 5 con 9 g de hidroximetansulfonato sódico se obtiene después de 5 horas una solución asimismo libre de producto de p-copulación.

#### Ejemplo 7

10 Se disuelven como en el ejemplo 5 100 g de ácido 6-benzoilamino-1-nafteno-3-sulfónico en 250 cc de agua de hielo, y con lejía sódica se ajusta a un pH de 10. Después de mezclar con la diazotación húmeda aislada obtenida de 80,4 g de ácido 4'-aminoazobenceno-4-sulfónico se mantiene mediante goteado de  
15 lejía sódica un pH de 10 y mediante adición de ácido se enfría a 0-5°C.

La solución de colorante obtenida presenta según la comparación cromatográfica con el eluyente mencionado en el ejemplo 1, aproximadamente un 10 % de productos de p-copulación.  
20 Según esto contiene la mezcla de reacción aproximadamente 0,26 moles de producto de o-copulación y aproximadamente 0,03 moles de producto de p-copulación. Para la destrucción de este último se necesitan 0,12 moles = 21 g de ditionita sódica. La mezcla de reacción se calienta a 50°C y en períodos de 5 minutos se  
25 agregan 10 porciones, cada una de 3 g de ditionita sódica. Antes de cada adición de ulterior agente reductor se toma una muestra. Terminado el ensayo se diluyen las muestras en forma igualada y se cromatografían una al lado de la otra en el eluyente arriba mencionado. Se aprecia que después de agregar la cantidad

estoequiométrica (21 g) de ditionita ha desaparecido el producto de p-copulación.

#### Ejemplo 8

5 En una solución de colorante, preparada como en el ejemplo 7 y que contiene unos 0,03 moles de producto de p-copulación se precisan 18,5 g de hidroximetansulfonato sódico . 2 H<sub>2</sub>O para su destrucción. Si el agente de reducción se introduce en porciones bajo las condiciones del ejemplo 7 en la solución, se puede seguir cromatográficamente por el procedimiento descrito en el ejemplo 7 la destrucción del producto de p-copulación.

#### Ejemplo 9

15 104 g (0,29 moles) de ácido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico se agitan en 1000 cc de agua y 40 cc de ácido clorhídrico (19,5° Bé). Se gotean 20 g de nitrito sódico disueltos en 70 cc de agua. Hacia finales de la reacción se sigue agitando durante media hora con un exceso de ácido nitroso y éste se destruye entonces con ácido amidosulfónico. Se mezcla con hielo hasta una temperatura de 0°C y se agrega solución de sosa al 20 % hasta un pH de 5. A continuación se agrega una solución de 84,3 g (0,3 moles) de ácido 6-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico en 350 cc de agua y a un pH de 5 se tampona durante la duración de la reacción de copulación. Mediante ulterior adición de hielo se mantiene una temperatura de 0-5°C.

25 Cuando el pH ya no baje, se mezcla con lejía sódica hasta un pH de 10 y después de 5 minutos se introducen 5 g de ditionito sódico. Goteando ulterior lejía sódica se mantiene constante el pH de 10. Inmediatamente después de la adición de la ditionita se aclara la solución, lo que indica la destrucción del producto de p-copulación. Cuando ya no baje más el pH 10

(unos 3 minutos) se introducen otros 5 g de ditionita sódica bajo iguales condiciones. Cuando el pH se mantenga constante sin ulterior adición de lejía sódica, se agrega una tercera cantidad de 5 g de ditionita sódica. Después de esto ha desaparecido totalmente el producto de p-copulación (demostrado por cromatografía de papel, eluyente: 160 cc de solución al 2,5 % de citrato sódico y 40 cc de amoníaco concentrado). El tiempo de reacción total asciende a 10 minutos. El producto de o-copulación puro se aísla a continuación en la forma usual.

10 Ejemplo 10

Una mezcla de copulación obtenida según el ejemplo 9 se reparte en 5 partes iguales. Cada parte se mezcla con 0,3 g de hidrato de hidrazina (pH 9) y con 0,1 g de los siguientes catalizadores: 1. níquel Raney, 2. sulfato de cobre, 3. sulfato de hierro, 4. sulfuro sódico, 5. -

Se calienta a 50°C y cada 30 minutos se toman muestras que se cromatografían una al lado de otra sobre papel (eluyente: 160 cc de solución al 2,5 % de citrato sódico y 40 cc de amoníaco concentrado). Se aprecia que el producto de p-copulación en la mezcla de reacción desaparece primeramente con níquel Raney (aproximadamente 1 hora) seguido de la mezcla con sulfato de cobre, sulfato de hierro y sulfuro sódico.

Después de unas 2 horas se ha destruído también el producto de p-copulación en la mezcla de reacción libre de catalizador. Las mezclas de reacción se mezclan con un 5 % de sal común. El colorante aislado a continuación está libre de producto de p-copulación. La destrucción selectiva del producto de p-copulación se puede lograr en la mitad del tiempo si la reducción se efectúa a unos 60 hasta 70°C.

Ejemplo 11

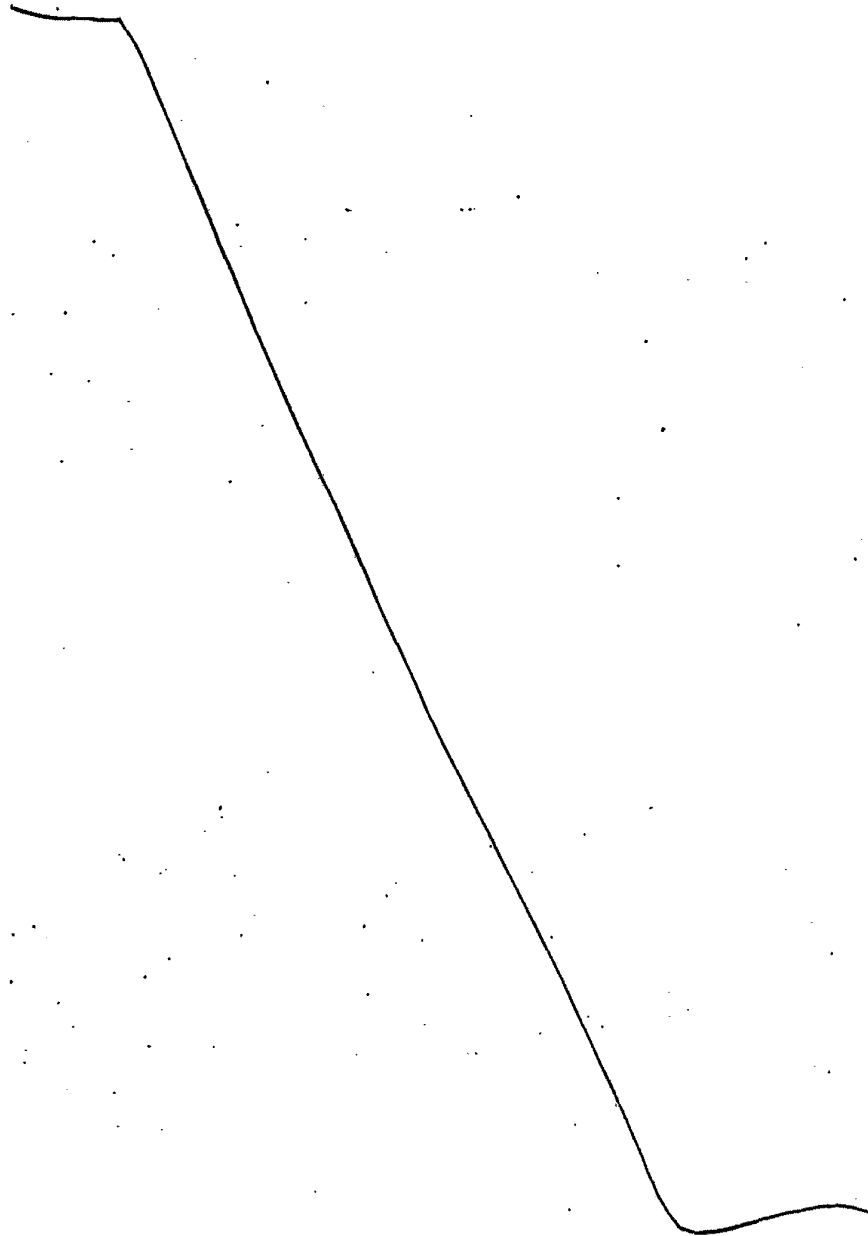
Copulando el ácido 6-metil-2-(4-aminofenil)-benzotiazol-7-sulfónico (32 g) diazotado en la forma usual con 40,5 g de ácido 8-acetilamino-1-nafteno-3,6-disulfónico a 0 hasta 5°C en solución alcalina de sosa, se puede demostrar en el cromatograma de papel (eluyente: 80 cc de n-butanol, 100 cc de piridina, 80 cc de agua, 20 cc de amoníaco concentrado) el producto de p-copulación. Después de calentar a 50°C se mezcla con 0,5 cc de hidrato de hidrazina y 1 g de níquel Raney. Después de aproximadamente 1 hora a 50°C no se puede demostrar cromatográficamente ningún producto de p-copulación más.

Análogo al ejemplo 11, se pueden eliminar las partes de producto de p-copulación de las mezclas de copulación de los colorantes mencionados en la tabla. Además de níquel Raney se pueden emplear como catalizadores sales de hierro y de cobre. Al emplear hidrazina sin catalizador, el tiempo de reacción es el doble.

	<u>Componente diazótico</u>	<u>Componente de copulación</u>
20	Acido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico	Acido 6-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico
	"	Acido 6-benzoilamino-1-nafteno-3-sulfónico
	Acido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico	"
25	Acido anilin-2,5-disulfónico	"
	"	Acido 1-nafteno-3-sulfónico
	Acido 6-metil-2-(3-sulfo-4-aminofenil)-benzotiazol-7-sulfónico	Acido 8-benzoilamino-1-nafteno-3,6-disulfónico
30	Acido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico	Acido 7-acetilamino-1-nafteno-3-sulfónico
	"	Acido 6-fenilamino-1-nafteno-3-sulfónico

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.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la destrucción selectiva de productos de la p-copulación de la serie 1-nafteno en presencia de productos de o-copulación, caracterizado porque los productos de p-copulación se destruyen reductivamente con hidrazina, en caso dado en presencia de catalizadores Redox, o con sales del ácido ditiónico o del ácido hidroximetansulfínico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a un pH de  $> 4$ , preferentemente 4 a 6.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja entre 10 y 100°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por 1 mol del colorante azóico a destruir multiplicado por el número de sus grupos azóicos se emplean aproximadamente un mol de hidrazina ó 2 moles de ditionita sódica o 15 hidroximetansulfinato sódico.

5.- Procedimiento para la destrucción selectiva de productos de la p-copulación de la serie 1-nafteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 NOV. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. HERNANDEZ RUIZ y otros  
P. de Firmados La Casa Compañía

ME