

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el presente de acuerdo con la Ley de Patentes y el contenido de la solicitud conjunta.

10 ES	11 NUMERO	10-A1
21	480012	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	12 DIC. 1978	

PATENTE DE INVENCION

CADUCADA

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 28 53 822.9	13 de diciembre de 1.978	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	81 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B 11/00	

24 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES BASICOS.

71 SOLICITANTE (ES)
AYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

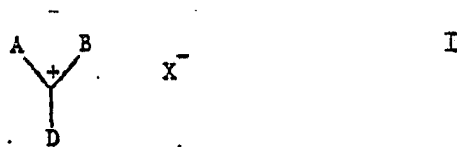
72 INVENTOR (ES)
Karl Heinz Hermann

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

POOR QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de colorantes básicos de fórmula general



donde

5

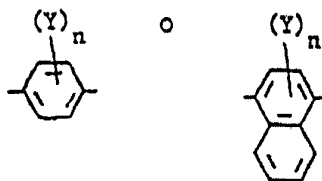
A y B independientes entre sí, significan un resto heteroaromático ó un resto de fórmula general



donde

Ar significa las agrupaciones

10



donde

Y significa hidrógeno ó sustituyentes no iónicos y

n representa los números 1 hasta 4 y

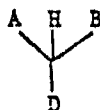
R₁ y R₂ significan hidrógeno ó alquilo, arilo ó aralquilo, en caso

15

dado sustituidos por grupos no iónicos ó grupos ácidos ó

con la posición orto de Ar forman un anillo heterocíclico,

D significa hidrógeno, alquilo, arilo en caso dado sustituido por grupos neutros ó ácidos ó un resto heteroaromático y X^- significa un anión, caracterizado porque compuestos de fórmula general



III

5

donde

A, B y D tienen el significado arriba indicado, se oxidan con oxígeno en presencia de cantidades catalíticas de benzoquinonas sustituidas por halógeno ó ciano, ó fenantrequinonas, sustituidas por nitro, y en presencia de cantidades catalíticas de óxidos de nitrógeno - excepto monóxido de dinitrógeno - ó de sustancias que bajo las condiciones de reacción producen tales óxidos de nitrógeno.

10

En las fórmulas se han de entender bajo restos alquilo especialmente los restos C_1-C_4 -alquilo. Los restos alquilo llevan, por ejemplo, 1 - 3 sustituyentes no iónicos ó ácidos. Como tales son de mencionar halógeno, hidroxí, C_1-C_4 -alquilo, ciano, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alcoxycarbonilo, C_1-C_3 -alquilcarboniloxi, aminocarbonilo, sulfo ó carboxi.

15

Bajo halógeno se ha de entender preferentemente fluor, cloro ó bromo.

20

Restos arilo adecuados son, especialmente, un resto

fenilo ó naftilo, en caso dado sustituido.

Restos aralquilo adecuados son, especialmente, un resto bencilo, α - ó β -feniletilo, α -, β - ó γ -fenilpropilo, en caso dado sustituidos.

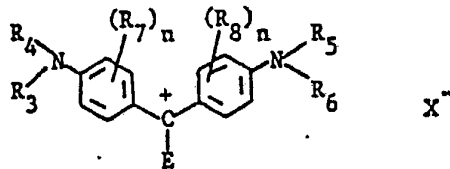
5 Estos isociclos pueden llevar, por ejemplo, 1 - 3 sustituyentes, tales como halógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, sulfo ó carboxilo.

Los restos R_1 y R_2 forman juntos ó con la posición orto de Ar, por ejemplo, anillos de 5 ó de 6 miembros; juntos forman, por ejemplo, un anillo piperidino, pirrolidino, morfolino ó piperazino; con la posición orto de Ar forman juntos, por ejemplo, un anillo tetrahydroquinolino, indolino, julolidino, fenmorfolino, tetrahydroquinoxalino ó carbazol.

15 Como anillos D heteroaromáticos sean mencionados, ante todo, el anillo indolilo-3, pirazolilo-4 y pirazolinon-5-ilo-4. Los anillos heterocíclicos están sustituidos, por ejemplo, por grupos C_1-C_4 -alquilo ó fenilo.

De entre los colorantes arriba descritos se pueden preparar especialmente bién aquellos de fórmula general IV

20



IV

donde independientes entre sí

R_3 y R_5 significan hidrógeno, C_1 - hasta C_4 -alquilo, hidroxialquilo,

con 2 y 3 átomos de carbono, cianetilo, alcoxiálquilo con un total de tres hasta 5 átomos de carbono, alcoxycarbonilálquilo con un total de tres hasta ocho átomos de carbono, alquylcarboniloxiálquilo con un total de tres hasta ocho átomos de carbono, C₁- hasta C₄-halogenoálquilo, sulfoálquilo con dos hasta cuatro átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo, fenetilo, fenilo sustituido por halógeno, C₁- hasta C₄-álquilo ó -alcoxi, ó sulfobencilo,

5

R₄ y R₆ significan hidrógeno, C₁- hasta C₄-álquilo, hidroxialálquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, cianetilo, C₁ hasta C₄-halogenoálquilo, alcoxiálquilo con un total de 3 hasta 5 átomos de carbono, alcoxycarbonilálquilo con un total de 3 hasta 8 átomos de carbono, alquylcarboniloxiálquilo con un total de 3 hasta 8 átomos de carbono, bencilo ó fenilo, ó

10

R₃ y R₄ y/ó R₅ y R₆ juntos forman un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino ó piperazino, en caso dado sustituido por C₁-C₄-álquilo, ó

15

R₃, R₄, R₅ y/ó R₆ junto con la posición orto del anillo fenilo forman un anillo tetrahydroquinolino, indolino, julolidino, fenmorfolino, tetrahydroquinoxalino ó carbazol, en caso dado sustituido por C₁-C₄-álquilo, fenilo ó bencilo,

20

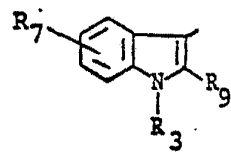
R₇ y R₈ significan hidrógeno, C₁- hasta C₄-álquilo, C₁- hasta C₄-alcoxi, ácido carboxílico ó halógeno,

25

n representa un número entero entre 1 y 4 y

E significa fenilo, fenilo mono- ó disustituido por halógeno, C₁- hasta C₄-alquilo, C₁- hasta C₄-alcoxi, nitro, el grupo carboxilo ó el grupo ácido sulfónico ó naftilo ó un resto heterocíclico de fórmula general

5



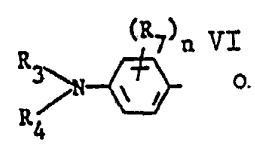
V

donde

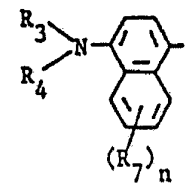
R₉ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, fenilo, carboxilato de C₁- ó C₂-alquilo, carboxilamida en caso dado N-sustituido por C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₄-alcoxi,

10

un resto de las fórmulas generales



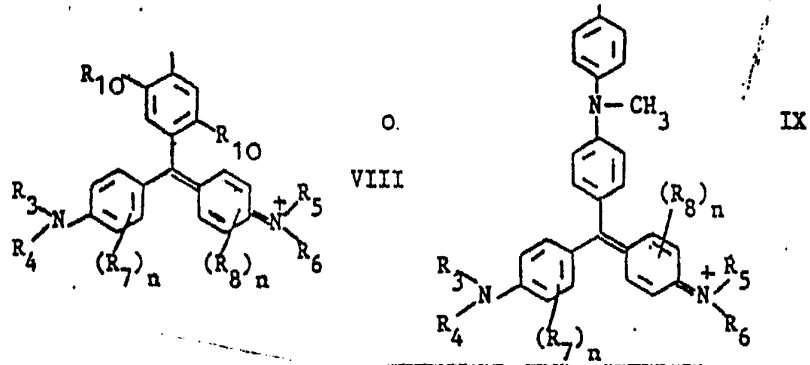
VI



VII

donde

n, R₃, R₄ y R₇ tienen el significado arriba indicado, ó un resto de las fórmulas generales

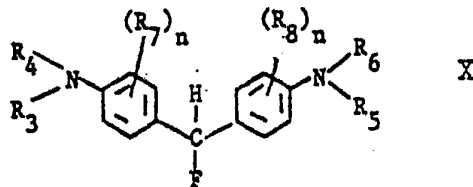


donde

R_{10} significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo ó halógeno, especialmente cloro ó bromo y

5 $n, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 tienen el significado arriba indicado y X^- significa un anión.

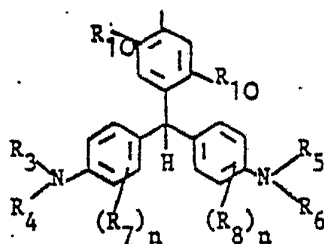
Como productos de partida para la obtención de los colorantes de fórmula general IV se emplean compuestos de fórmula general



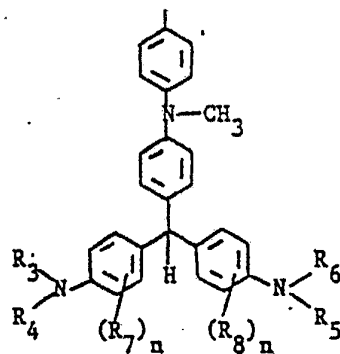
10

donde

n y R_3 hasta R_8 tienen los significados arriba indicados y F es igual a E ó significa un resto de las fórmulas generales



XI



XII

donde

n, R₃ hasta R₈ y R₁₀ tienen el significado arriba mencionado.

5

Tienen especial preferencia aquellos colorantes de fórmula general IV, donde independientes entre sí

R₃ y R₅ significan hidrógeno, metilo, etilo, oxetilo, propilo ó butilo,

R₄ y R₆ significan metilo, etilo, sulfobencilo ó sulfoetilo,

10

R₇ y R₈ significan hidrógeno, metilo, metoxi ó cloro,

E significa fenilo, fenilo sustituido por cloro, metoxi ó el grupo ácido sulfónico, p-dimetilaminofenilo, p-dietilaminofenilo, p-bisoxietilaminofenilo ó el resto de fórmula general V, donde

15

R₉ significa hidrógeno, metilo ó fenilo y

R₃ significa metilo y fenilo.

Los aniones se derivan de ácidos inorgánicos ú orgánicos y están por lo general dados por el procedimiento de obtención y la purificación del colorante en bruto en caso dado realizada.

5 Por lo general se presentan los colorantes como sales dobles de cloruro de zinc, acetatos, metosulfatos, etosulfatos ó como haluros (especialmente como cloruros ó bromuros). Los aniones se pueden intercambiar en forma conocida por otros aniones.

10 Las quinonas empleadas como agentes de oxidación pueden ser: Tetracloro-, tetrabromo-, tetrafluor-, tetraciano-, di-cianodichloro-1,4-benzoquinona, tetracloro- ó tetrabromo-1,2-benzoquinona, 2-nitro-, 2,7-dinitro- ó 4,5-dinitrofenantrenquinona. Tienen preferencia la tetracloro- ó tetrabromo-1,4-benzoquinona. Las quinonas se emplean en una cantidad de 10⁻³ hasta 10⁻¹ moles referido a la cantidad molar del compuesto III. En lugar de las quinonas se pueden emplear también las correspondientes hidroquinonas.

Catalizadores adecuados son:

15 Oxido de nitrógeno ó dióxido de nitrógeno ó las sustancias que bajo las condiciones de liberación, ante todo en disolventes ácidos, liberan óxidos de nitrógeno bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, nitrato de hierro-III ó nitrito sódico. Los catalizadores se emplean en concentraciones de 1 hasta 20 moles-%, referido al sustrato.

25 El nuevo procedimiento se realiza disolviendo ó suspendiendo en un disolvente neutro ó ácido, acuoso ú orgánico, los

compuestos de fórmula III a temperaturas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 20 y 70°C, agregando 10^{-3} hasta 10^{-1} moles-de quinona, referido a la cantidad molar del compuesto III, mezclando la solución de reacción intensamente con oxígeno alimentado, normalmente oxígeno puro ó aire, y agregando en el transcurso de la reacción bien 1 hasta 20 moles-% de nitratos ó nitritos ó dosificando en total: uno hasta 20 moles-% de óxidos de nitrógeno. La dosificación se puede realizar bien con la corriente de oxígeno ó desde un dispositivo de dosificación independiente. Para alcanzar una alta velocidad de reacción es necesaria una mezcla intensa entre el gas y el líquido. También es posible trabajar bajo presión.

Disolventes adecuados para la oxidación son, por

ejemplo:

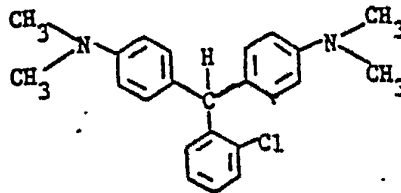
Cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno, diclorobenceno, benceno, tolueno, xileno, cumol, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, dicloroetano, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, glicol, metilglicol, dimetilglicol, tetrahidrofurano, dioxano, éster acético, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, acetona ó mezclas de los mismos. También se puede trabajar en solución ó suspensión acuosa ó en una mezcla de agua y un disolvente miscible con agua. El pH de la solución de reacción debiera encontrarse, según el colorante, en la zona neutra hasta ácida. Tiene preferencia la zona de pH ácida entre un pH 1 y pH 4. Los siguientes ejemplos explican la invención. Las partes se refieren, siempre que no se indique otra cosa, al peso.

Ejemplo 1

99 partes de verde de leucomalaquita, 6 partes de
cloranilo y 600 partes de ácido acético glacial se tratan intensa-
mente con aire a 30°C. En el transcurso de la reacción - duración
5 de la reacción unas 12 horas - se dosifican igualadamente en total
1,2 partes de una mezcla de monoóxido de nitrógeno y dióxido de ni-
trógeno generado por tratamiento de nitrito sódico con ácido sul-
fúrico. Al final de la reacción se han transformado un 95 % del
verde de leucomalaquita empleado en verde malaquita. El colorante
10 se trata después de separar por evaporación el ácido acético gla-
cial con lejía sódica y se precipita como base de carbinol. Des-
pués de calentar la base de carbinol con ácido oxálico a 70°C y
filtrar se precipita al enfriar un oxalato de verde de malaquita
cristalino, muy puro. Resultados similarmente buenos se obtienen
15 si durante la oxidación con aire en lugar de los óxidos de nitró-
geno se agregan igualadamente bien 2,5 partes de nitrito sódico
ó bien 2,5 partes de nitrato de hierro-III.

Ejemplo 2

Una mezcla de 109,5 partes del compuesto de fórmula



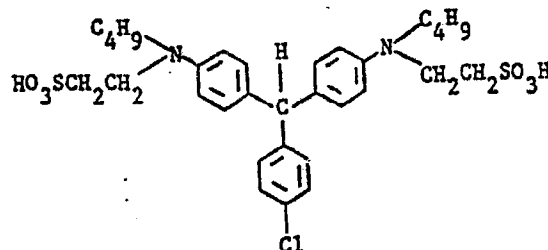
300 partes de ácido acético glacial, 300 partes de clorobenceno y 6 partes de cloranilo se gasifican a 50°C fuertemente con aire. Durante la reacción se dosifican en forma continua en total 1,2 partes de una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno.

5 Terminada la reacción se separa por evaporación en vacío el clorobenceno y una parte del ácido acético glacial, el residuo se recoge en H₂O caliente, se acidifica con ácido clorhídrico diluido, se filtra en caliente y se precipita con cloruro sódico. Se obtiene el colorante en un rendimiento del 90 %. Resultados similares se obtienen si como catalizadores se emplean, en lugar de los óxidos de nitrógeno el nitrito sódico ó el nitrato de hierro-III.

10

Ejemplo 3

Una suspensión de 31,8 partes del compuesto de fórmula



15

1 parte de cloranilo y 450 partes de agua, se tratan bajo fuerte agitación a 70°C con oxígeno. Durante la reacción se dosifican en forma continua en total 0,5 partes de una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Al final de la reacción se han oxidado al colorante un 88 % del compuesto de partida empleado. El colorante se puede aislar por tratamiento de la solución de reacción con cloruro sódico. Resultados similares se obtienen si en lugar de los óxidos de nitrógeno, se emplean nitrito sódico ó nitrato de hierro-III como catalizadores.

10

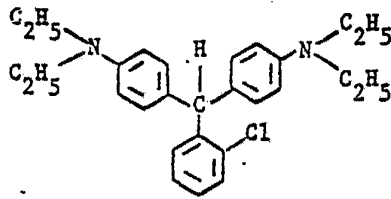
Ejemplo 4

15

107 partes de verde de leucodiamante y 6 partes de cloranilo se disuelven en 60 partes de ácido acético glacial y 500 partes de cloroformo. Esta solución se gasifica a 30°C intensamente con aire. En el transcurso de la reacción se dosifican en total 1,2 partes de una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Terminada la reacción contiene la solución de reacción verde diamante en un rendimiento del 92 %.

Ejemplo 5

118 partes del compuesto de fórmula



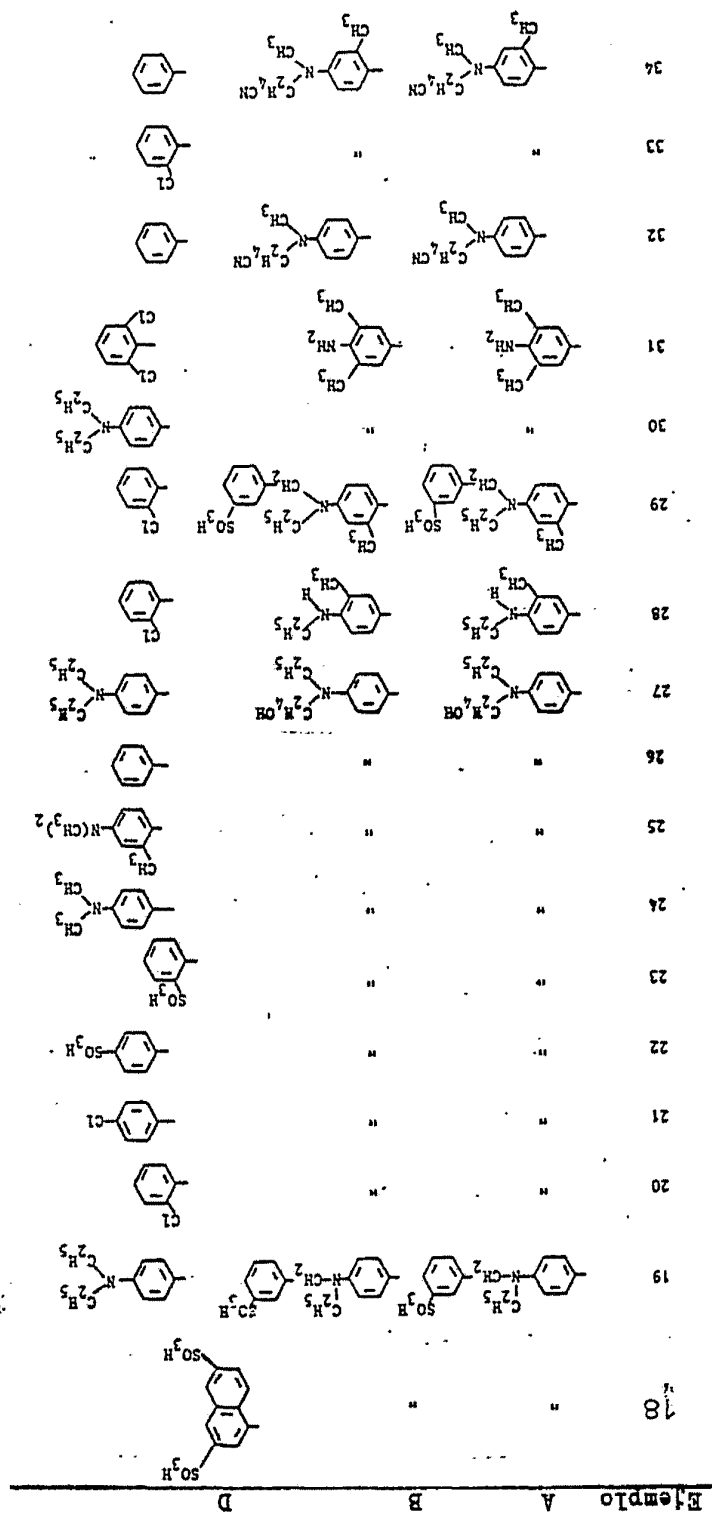
5 y 6 partes de cloranilo se disuelven en 60 partes de ácido acético glacial y 500 partes de cloroformo. A 50°C se introduce en ésta solución aire bajo intensa agitación. Simultáneamente con la corriente de aire se dosifican en total 1,2 partes de una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Terminada la reacción se evapora el cloroformo en vacío, el residuo se recoge en agua caliente, se filtra y se sala con solución de cloruro sódico. Se obtiene el colorante en un rendimiento del 87 %.

10

Según el procedimiento de la presente invención se pueden oxidar asimismo en buén rendimiento los siguientes compuestos leuco.



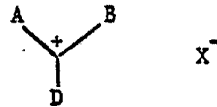
Ejemplo	A	B	D
6			
7	"	"	
8	"	"	
9	"	"	
10	"	"	
11	"	"	
12			
13	"	"	
14	"	"	
15	"	"	
16			
17	"	"	



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de rearlizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes básicos de fórmula general



5

donde

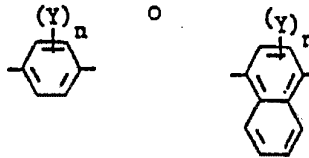
A y B independientes entre sí, significa un resto heteroaromático ó un resto de fórmula general



donde

10

Ar significa las agrupaciones



donde

Y significa hidrógeno ó sustituyentes no iónicos y

n representa los números 1 hasta 4 y

15

R₁ y R₂ significan hidrógeno ó alquilo, arilo ó aralquilo, en caso

dado sustituidos por grupos no iónicos ó grupos ácidos ó
 con la posición orto de Ar forman un anillo heterocíclico,
 D significa hidrógeno, alquilo, arilo, en caso dado sustitui-
 do por grupos neutros ó ácidos ó un resto heteroaromático

5

y

X^- significa un anión,
 caracterizado porque compuestos de fórmula general



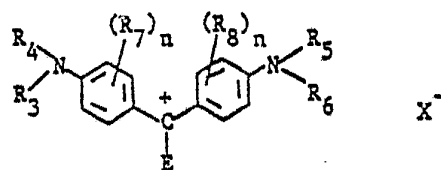
donde

10

A, B y D tienen el significado arriba indicado,
 se oxidan con oxígeno en presencia de cantidades catalíticas de
 benzoquinonas sustituidas por halógeno ó ciano, ó por fenantren-
 quinonas sustituidas por nitro y en presencia de cantidades catalí-
 ticas de óxidos de nitrógeno - excepto monoóxido de dinitrógeno -
 ó de sustancias, que bajo las condiciones de reacción generen ta-
 les óxidos de nitrógeno.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la
 obtención de los compuestos de fórmula general:



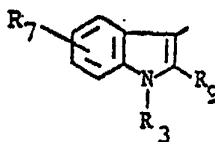
donde independientes entre sí

R_3 y R_5 significan hidrógeno, C_1 - hasta C_4 -alquilo, hidroxialquilo, con 2 y 3 átomos de carbono, cianetilo, alcoxialquilo con un total de 3 hasta 5 átomos de carbono, alcoxycarbonilalquilo con un total de 3 hasta 8 átomos de carbono, alquilcarboniloxialquilo con un total de 3 hasta 8 átomos de carbono, C_1 - hasta C_4 -halógenoalquilo, sulfocalquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo, fenetilo, fenilo sustituido por halógeno, C_1 - hasta C_4 -alquilo ó -alcoxi, ó sulfobencilo,

R_4 y R_6 significan hidrógeno, C_1 - hasta C_4 -alquilo, hidroxialquilo con 2 hasta 3 átomos de carbono, cianetilo, C_1 - hasta C_4 -halógenoalquilo, alcoxialquilo con un total de 3 hasta 5 átomos de carbono, alcoxycarbonilalquilo con un total de 3 hasta 8 átomos de carbono, alquilcarboniloxialquilo con un total de 3 hasta 8 átomos de carbono, bencilo ó fenilo, ó

R_3 y R_4 y/ó R_5 y R_6 juntos forman un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino ó piperazino, en caso dado

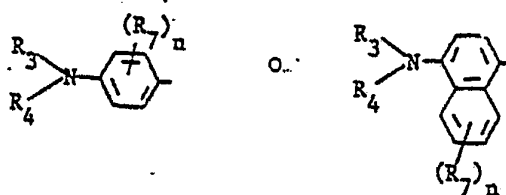
- 5 R_3, R_4, R_5 y/o R_6 sustituido por C_1-C_4 -alquilo, ó junto con la posición orto del anillo fenilo forman un anillo tetrahydroquinolino, indolino, julolidino, fenmorfolino, tetrahydroquinoxalino ó carbaxol, en caso dado sustituido por C_1-C_4 -alquilo, fenilo ó bencilo,
- R_7 y R_8 significan hidrógeno, C_1 - hasta C_4 -alquilo, C_1 - hasta C_4 -alcoxi, ácido carboxílico ó halógeno,
- 10 n representa un número entero entre 1 y 4 y
- E significa fenilo, fenilo mono- ó disustituido por halógeno, C_1 - hasta C_4 -alquilo, C_1 - hasta C_4 -alcoxi, nitro, el grupo carboxilo ó el grupo ácido sulfónico ó naftilo ó un resto heterocíclico de fórmula general
- 15



V

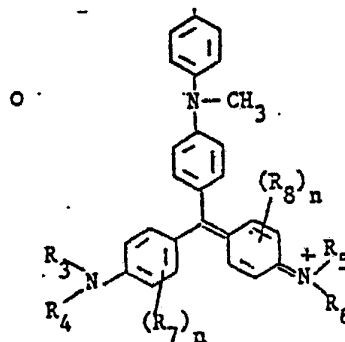
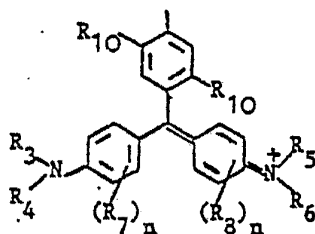
donde

- 20 R_9 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, fenilo, carboxilato de C_1 - ó C_2 -alquilo, carboxilamida, en caso dado N-sustituido por C_1-C_4 -alquilo ó C_1-C_4 -alcoxi, un resto de las fórmulas generales



donde:

n , R_3 , R_4 y R_7 tienen el significado arriba indicado,
ó un resto de las fórmulas generales

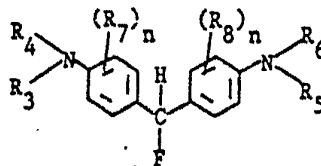


donde

R_{10} significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo ó halógeno, especialmente cloro ó bromo y

n , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 y X^- tienen los significados arriba indicados,

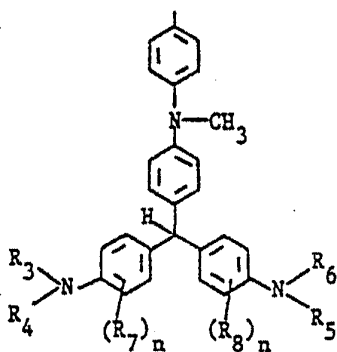
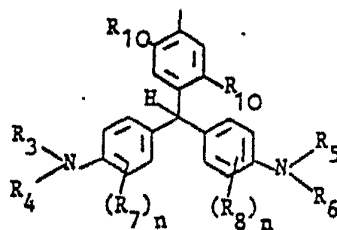
caracterizados porque se oxidan compuestos de fórmula general



donde

n y R_3 hasta R_8 tienen los significados arriba indicados y F es igual a E ó significa un resto de las fórmulas generales

5



donde

n , R_3 hasta R_8 y R_{10} tienen los significados arriba indicados con oxígeno en presencia de cantidades catalíticas de monoóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, nitrito sódico ó nitrato de hierro-III.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la obtención de los compuestos de la fórmula según la reivindicación 2, donde

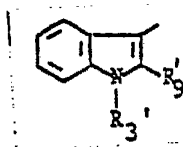
R_3 y R_5 significan hidrógeno, metilo, etilo, oxetilo, propilo, cianetilo ó butilo,

R_4 y R_6 significan metilo, etilo, sulfobencilo ó sulfoetilo

R_7 y R_8 significan hidrógeno, metilo, metoxi ó cloro,

E significa fenilo, fenilo sustituido por cloro, metoxi ó el grupo ácido sulfónico, p-dimetilaminofenilo,

p-dietilaminofenilo, p-bisoxietilaminofenilo ó el resto de la fórmula general



donde

R'_2 significa hidrógeno, metilo ó fenilo y

R'_9 significa metilo ó fenilo y

n y X^- tienen el significado indicado en la reivindicación 2, caracterizado porque se oxidan los correspondientes derivados de t triarilmetano con oxígeno en presencia de cantidades catalíticas de tetracloro ó tetrabromo-1,4-benzoquinona y cantidades catalíticas de monóxido de nitrógeno y/o dióxido de nitrógeno.

4.- Procedimiento para la obtención de colorantes básicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 12 DIC. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUNZO

D. P. Firmado: J. Suarez Diaz