

AÑO 1958

Expediente núm.



245853

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

J. . . GEIGY, A.G., de nacionalidad

s u i z a domiciliado en Basilea (Suiza),

calle de núm.

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ISOINDOLINONAS",

Nº 10271

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



2 45853

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ISOINDOLINONAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., domiciliada en BASILEA, (Suiza).

.
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a productos intermedios que son apropiados para la síntesis de los colorantes de azometina de la serie de las isoindolinonas, y a procedimiento para su preparación.

5. Los colorantes de azometina que formalmente se derivan de 2 moléculas de ftalimida y de una diamina aromática, a cuyo efecto cada átomo de oxígeno carbonílico de la ftalimida está substituído por un grupo imido que pertenece al radical diamino, son colorantes de pigmento amarillos, anaranjados hasta rojos. Al efecto, son particularmente valiosos, en virtud
- 10.

2 45 853



- de su mayor intensidad de color y eminente solidez a la luz y a la migración en materias artificiales orgánicas, los colorantes derivados de las tri- y tetrahalogenoftalimidas, entre ellos particularmente aquéllos que contienen el radical de diaminas aromáticas cuyos grupos amino están en sitios unidos por enlaces dobles conjugados. Estos colorantes de azometina son preparados por condensación de los compuestos diamínicos con tales derivados de la ftalimida que contienen, en lugar de uno de los oxígenos carbonílicos un radical bivalente más lábil, por ejemplo un átomo de azufre o un grupo imino, o bien con formas tautoméras de estos compuestos. Un método para la preparación de tales derivados de ftalimida condensables consiste en la fusión de urea y de las ftalimidas en presencia de catalitos de molibdeno, como el molibdato de amonio, a cuyo efecto se forma ftalamidinas que pueden ser denominadas también como 3-imino-isoindolin-1-onas. Este procedimiento, no obstante, falla con las ftalimidas substituidas negativamente, particularmente con las substituidas por halógeno en mayor grado, porque se originan productos secundarios que son preponderantemente difíciles de eliminar y que producen tales impurezas en los productos finales que resultan inservibles.

- Ahora bien, se ha encontrado que se obtiene productos intermedios para la síntesis de los colorantes de azometina en la serie de las isoindolinonas, de gran pureza y en muy buenos rendimientos, haciendo reaccionar con una 1,3,3-trihalogeno-isoindolenina, de preferencia substituída de modo negativo, convenientemente en solución orgánica inerte y bajo condiciones moderadas, acaso la cantidad equimolecular de un compuesto hidroxílico no metálico R OH en el que R significa hidrógeno, un radical alkilo, aralkilo, cicloalkilo, o carbacilo, a cuyo

2 45 853



.3.

efecto se originan las 3,3-dihalogeno-isoindolin-1-onas con formación de R-halógeno.

5. Como substituyentes de anillo negativos, las 1,3,3-trihalogeno-isoindoleninas aquí utilizadas pueden contener por ejemplo grupos nitro, grupos trifluoesmetilo, grupos alquil- o aril-sulfonilo, pero particularmente varios halógenos, como flúor, cloro y bromo. Materias de partida, de particular importancia técnica, son las 1,3,3-tricloro-isoindoleninas substituídas en el radical benzo por 3 o 4 átomos de halógeno, y preferentemente de cloro. Estas son obtenidas, como asimismo las 1,3,3-trihalogeno-isoindoleninas ulteriores, utilizables según la invención, según un procedimiento conocido mediante transposición de ftalimidias substituídas de manera respectiva, con dos moles de penta-halogenuro de fósforo en solución orgánica inerte.

15. Como disolventes y diluentes orgánicos inertes se puede utilizar en el procedimiento según la invención, por ejemplo hidrocarburos, como ligroína o fracciones de petróleo de punto de ebullición más elevado con puntos de ebullición de 150-250°C, ciclohexano, tetrahidronaftalina, decahidronaftalina, hidrocarburos halogenados, como cloroformo, tetracloroetileno, o-diclorobenceno, hidrocarburos nitrados, como nitrobenceno, nitrotolueno, nitroxileno y éteres como éter dibutílico, éteres etilenglicol-dimetílico, -dietílico, o -dibutílico, dioxano. Se selecciona las temperaturas reaccionales lo más bajas posible, estando situadas, preferentemente, a temperatura ambiente. Según la aptitud reaccional de los componentes, no obstante, pueden ser indicadas asimismo temperaturas reaccionales más altas, por ejemplo, en el caso de alcoholes terciarios, las de 50 hasta 100°C.

30. Como compuestos hidroxílicos no-metálicos entran en

921358

- consideración en el procedimiento según el invento, en primera línea, alcoholes alifáticos, pero también aralifáticos o alicíclicos, por ejemplo metanol, etanol, butanol, octanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, etilenglicol, metoxi- o etoxietanol.
5. Se puede utilizar, asimismo, ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, a cuyo efecto son formados los cloruros de ácido correspondientes. Se puede utilizar por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido cloroacético, ácido benzoico, ácidos clorobenzoicos. En disolventes y diluentes orgánicos, hidrófilos, como dioxano, se puede hidrolizar también con agua. Por
10. mol de 1,3,3-tricloroisoindolenina siempre es necesario un mol de compuesto hidroxílico; sin embargo puede ser utilizado sin perjuicio asimismo un pequeño exceso.

- La formación de las 3,3-dihalogeno-isoindolin-1-onas en las condiciones según el invento es sorprendente, ya que de las 1,3,3-tricloro-isoindoleninas utilizadas se sabía que son descompuestas por el agua en ftalimidas, debido a que todos los tres halógenos del heteroanillo son muy lábiles. En la
15. substitución escalonada de halógeno, de la cual no se sabía, ni se podía prever, que podía ser llevada a cabo, podía esperarse con la misma probabilidad la substitución de un átomo de halógeno en posición 3 por hidroxilo y, seguidamente con
20. disociación de halogenuro de hidrógeno ulterior, la formación de las 1-halogeno-isoindol-3-onas en parte conocidas y que desde luego no son apropiadas para la síntesis deseada de azometina.
25. tina.

- Las 3,3-dihalogeno-isoindolin-1-onas obtenibles según el procedimiento con arreglo a la invención pueden ser transpuestas, ya sea directamente con poliaminas aromáticas en los
30. pigmentos azometínicos correspondientes, ya sea, a menudo venta-

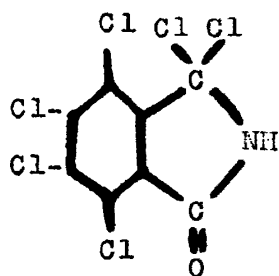


- josamente, primero con amoníaco o con aminas orgánicas primarias, que son utilizadas en forma seca y en exceso, en las 3-imino-isoindolin-1-onas respectivas, transponiendo éstas con las poliaminas aromáticas bajo disociación de amoníaco o amina orgánica en los pigmentos azometínicos deseado. Desde el punto de vista técnico es digno de mencionar la circunstancia de que se puede operar, gracias a las condiciones reaccionales moderadas, en la substitución según el invento del halógeno en la 1,3,3-trihalogeno-isoindolenina, en presencia de las poliaminas aromáticas, de modo que resulta posible preparar los valiosos pigmentos de azometina en una composición sin aislamiento de fases intermedias.

- La preparación de los colorantes de azometina a base de 3,3-dihalogeno-, o bien 3-imino-isoindolin-1-onas que contienen en el radical benzo 3 o 4 átomos de halógeno, forma el objeto inventivo de la patente española nº 236 792.

- Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos, en tanto que no se mencione expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.



: 3,3,4,5,6,7-hexacloro-isoindolin-1-ona

A una solución de 35.8 partes de 1,3,3,4,5,6,7-hepta-



- cloroisindolenina en 200 partes de dioxano se adiciona a gotas, a 20-25°, una mezcla de 1.8 partes de agua con 10 partes de dioxano dentro de 10 minutos. Después de una agitación durante 10 horas se ha formado un precipitado blanco de 3,3,4,5,6,7-hexa-
5. cloroisindolin-1-ona que forma, después de aislamiento y recristalización de benceno, cristales blancos de punto de fusión 210° bajo descomposición.

$C_8H_0NCl_6$	Cl	calculado	62.6%	encontrado	62.06%
	N	calculado	4.10%	encontrado	4.32%

EJEMPLO 2.

3,3,4,5,6,7-hexacloro-isindolin-1-ona

10. A una solución de 35.8 partes de 1,3,3,4,5,6,7-heptacloroisindolenina en 200 partes de o-diclorobenceno, son adicionadas a gotas, a 20-25°, 4.6 partes de alcohol etílico absoluto mezclado con 20 partes de o-diclorobenceno, durante 10 minutos. Pronto se manifiesta una precipitación blanca, después de
15. una agitación durante 20 horas, el precipitado es filtrado y lavado con éter de petróleo. El producto blanco es idéntico al del ejemplo 1 y funde bajo descomposición a 210°. Con bencidina da en o-diclorobenceno, igualmente un pigmento anaranjado difícilmente soluble.
20. Se obtiene los mismos buenos resultados, si en este ejemplo el alcohol etílico es substituído por 3.2 partes de alcohol metílico, 13 partes de alcohol n-octílico, 10.4 partes de alcohol bencílico, o 6 partes de alcohol isopropílico.

EJEMPLO 3.

25. 3,3,4,5,6,7-hexacloro-isindolin-1-ona

142 partes de 1,3,3,4,5,6,7-heptacloroisindolenina finamente pulverizada son dispersadas en 500 partes de una fracción de petróleo de punto de ebullición 180-250°. A esta



suspensión se añade a gotas una solución de 40 partes de ciclohexanol en 80 partes de la misma fracción de petróleo, dentro de 30 minutos, a 20-23° y bajo agitación. Después de una agitación durante 20 horas a 20-23° el precipitado blanco es

5. filtrado, lavado con éter de petróleo y secado durante un breve tiempo a 50° bajo 20 mm de Hg. Así se obtiene 126 partes de 3,3,4,5,6,7-hexacloroisoindolin-1-ona pura.

Esta materia es obtenida en los mismos buenos rendimientos y pureza, si se substituye en este ejemplo el ciclohexanol por 52 partes de alcohol n-octílico o 108 partes de alcohol estearílico.

10.

EJEMPLO 4.

3,3,4,5,6,7-hexacloro-isoindolin-1-ona

15.

A una suspensión de 35.8 partes de 1,3,3,4,5,6,7-heptacloroisoindolenina en 200 partes de una fracción de petróleo de punto de ebullición 180-250° son adicionadas 7.4 partes de alcohol butílico terciario. Entonces se agita durante 24 horas a 50° y durante 12 horas a 70°. Después del enfriamiento a 20° son aisladas por filtración 20 partes de 3,3,4,5,6,7-hexacloroisoindolin-1-ona pura. La solución de petróleo aún contiene heptacloroisoindolenina.

20.

Si se substituye en este ejemplo el alcohol butílico terciario por 8.8 partes de alcohol amílico terciario, entonces se obtiene el mismo resultado.

25.

EJEMPLO 5.

3,3,4,5,6,7-hexacloro-isoindolin-1-ona

A una solución de 17.9 partes de 1,3,3,4,5,6,7-heptacloroisoindolenina en 100 partes de o-diclorobenceno se adiciona 3 partes de ácido acético. Después de una agitación durante 20 horas a temperatura ambiente es filtrado el precipitado

30.



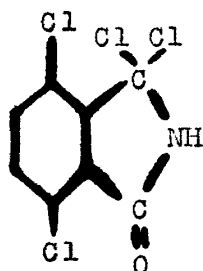
blanco y lavado con éter de petróleo. Funde bajo descomposición a 210° y es 3,3,4,5,6,7-hexacloroisoindolin-1-ona pura.

E J E M P L O 6.

3,3,4,5,6,7-hexacloro-isoindolin-1-ona

5. A una suspensión de 18 partes de 1,3,3,4,5,6,7-heptacloroisoindolenina en 200 partes de ligroína es adicionada una solución de 6.1 partes de ácido benzoico en 200 partes de ligroína. Después de una agitación durante 100 horas a $25-30^{\circ}$ son aisladas por filtración 10.2 partes de 3,3,4,5,6,7-hexacloroisoindolin-1-ona pura.
- 10.

E J E M P L O 7.



3,3,4,7-tetrachloroisoindolin-
-1-ona

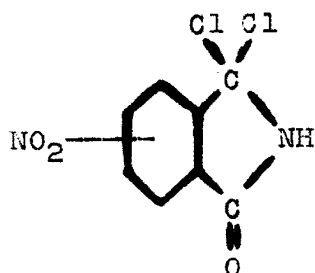
- Se adiciona a gotas a una solución de 2.9 partes de 1,3,3,4,7-pentachloroisoindolenina en 100 partes de ciclohexano una mezcla de 1 parte de ciclohexanol y 5 partes de ciclohexano a 20° . Después de una agitación durante 20 horas a $20-23^{\circ}$ el precipitado blanco formado es filtrado y lavado con éter de petróleo. Después de un breve secado el producto obtenido funde bajo descomposición a $160-170^{\circ}$. Por recristalización de una mezcla de ciclohexano y clorobenceno son obtenidos cristales blancos de punto de fusión $172-173^{\circ}$ bajo descomposición. Según análisis y comportamiento químico el producto es 3,3,4,7-tetrachloroisoindolin-1-ona. Con 1,4-diaminobenceno o con 4,4'-diaminodifenilo, calentado en nitrobenzenceno, da pigmentos amarillos.
- 15.
- 20.



7901
24515

La 1,3,3,4,7-pentacloroisindolenina (punto de ebullición₁₀ 185-186°), utilizada en este ejemplo, es obtenida por transposición de 3,6-dicloroftalimida con 2 moles de pentacloruro de fósforo.

5. EJEMPLO 8.

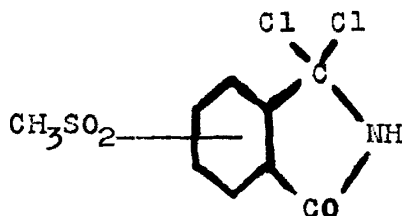


5- o bien 6-nitro-3,3-dicloro-
-isoindolin-1-ona

10. Se adiciona a gotas a una solución de 13,3 partes de una mezcla de 5 nitro- y 6-nitro-1,3,3-tricloroisindolenina en 250 partes de ligroína a 20-25° una mezcla de 5 partes de ciclohexanol y 20 partes de ligroína. Después de una agitación durante 10 horas a temperatura ambiente, el precipitado que se forma es filtrado y triturado con éter de petróleo. El producto de coloración gris funde bajo descomposición a 115-116° y es, según análisis y comportamiento químico, la 5- o bien 6-nitro-3,3-dicloroisindolin-1-ona.

15. Se obtiene el mismo producto, si se substituye en este ejemplo el ciclohexanol por 7,9 partes de alcohol n-decílico.

En o-diclorobenceno, calentado con 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenilo, la 5- o bien 6-nitro-3,3-dicloroisindolin-1-ona da un pigmento rojo.

E J E M P L O 9.**2 4 5 8 5 3**5- o bien 6-metilsulfonil-3,3-
-dicloroisindolin-1-ona

A una solución de 29.85 partes de 5- o bien 6-metilsul-
fonil-1,3,3-tricloroisindolenina en 150 partes de o-dicloroben-
ceno son adicionadas a 20-25° 10 partes de ciclohexanol. Al ca-
5. bo de 10 minutos se origina un precipitado blanco que después
de una agitación durante 20 horas es filtrado y lavado con éter
de petróleo. Son aisladas de esta manera 20 partes de un produc-
to blanco que se descompone al calentar, a partir de 160°, y
que, calentado en o-diclorobenceno con 4,4'-diaminodifenilo,
10. da un pigmento amarillo y con 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidife-
nilo un pigmento anaranjado.

La 5- o bien 6-metilsulfonil-1,3,3-tricloroisindoleni-
na utilizada en este caso es preparada por calentamiento duran-
te 5 horas a 110-115° de 4-metilsulfonilftalimida (punto de fu-
15. sión 263-264) con 2,2 moles de pentacloruro de fósforo en
o-diclorobenceno.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser de-
sarrollada en otras formas de realización que difieran en deta-
lle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará
20. igualmente la protección que se recaba. podrá, pues, realizar-
se con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo
ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



2 45853

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza núm. 53 584 depositada el día 10 de Diciembre de 1.957:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de isoindolinonas, caracterizado porque se convierte 1,3,3-trihalogeno-isoindoleninas, convenientemente en disolventes orgánicos inertes, con la cantidad aproximadamente equimolecular de un compuesto hidrofílico no-metálico R-OH en el que R significa hidrógeno, un radical alquilo, aralkilo, cicloalquilo, o carbacilo, por transposición bajo condiciones moderadas en las correspondientes 3,3-dihalogeno-isoindolin-1-onas.
- 10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de una 1,3,3-trihalogeno-isoindolenina, cuyo anillo bencénico está substituído negativamente.
- 15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de una 1,3,3-trihalogeno-isoindolenina, cuyo anillo bencénico contiene 3 hasta 4 halogenosubstituyentes.
- 20. 4. Procedimiento para la preparación de isoindolinonas. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de once páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Diciembre de 1.958.

p. a.

ENCUENTRO