

259052



259052

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

por "PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENACION", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

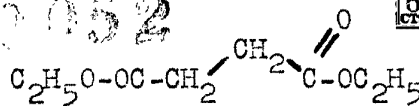
Es conocido que la llamada quinacridona lineal que ha llegado a obtener importancia como valioso pigmento rojo orgánico puede ser preparada, partiendo de ésteres succínicos con ayuda de un procedimiento de varias fases que conduce sobre las siguientes fases intermedias:

5.



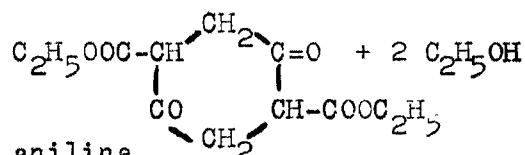
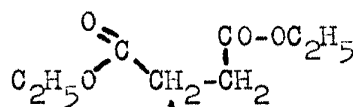
Dietiléster succínico

(2 moles)

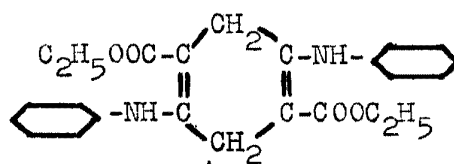


éster succinilosuc-  
cínico

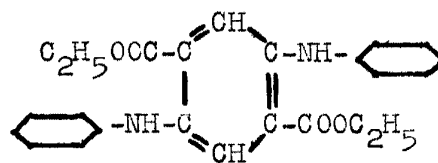
condensación con  
etilato sódico



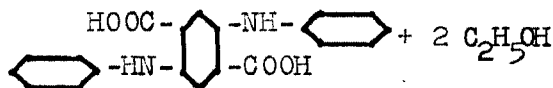
reacción con anilina



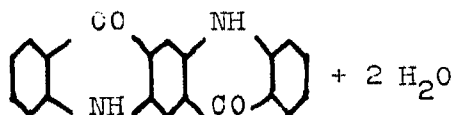
deshidrogenación



saponificación



cierre de anillo



ácido 2,5-dianilido-  
tereftálico



quinacridona

tal como se desprende por ejemplo de Annalen Tomo 404, pág. 272, y Annalen Tomo 518, pág. 245.

259052



Para la tercera fase del orden reaccional anterior, la deshidrogenación u oxidación del éster 3,6-dihidro-2,5-dianilidotereftálico, ya ha sido propuesto utilizar el oxígeno atmosférico como medio de deshidrogenación, calentando ya sea el propio dihidrocompuesto, ya sea diluído con alcohol, bajo tratamiento con aire. Pero, al operar sin diluentes se manifiestan dificultades tan pronto como son elaboradas cantidades mayores de aproximadamente 10 g de substancia a la vez, y al operar con alcohol los rendimientos no resultan particularmente grandes.

Ahora bien, se ha encontrado que la deshidratación de ésteres 3,6-dihidro-2,5-dianilidotereftálicos en los correspondientes ésteres 2,5-dianilidotereftálicos mediante aire puede ser llevada a cabo de un modo particularmente favorable y rápido, operando en presencia de una cantidad ponderal tal, de una amina aromática como diluyente, que corresponde por lo menos a la cantidad ponderal de la substancia a deshidratar, a cuyo efecto se puede utilizar, eventualmente, aún diluentes ulteriores, si bien la cantidad ponderal de los mismos a lo sumo debe ser tan grande que la cantidad ponderal de la amina aromática.

Los ésteres 3,6-dihidro-2,5-dianilidotereftálicos que en el presente procedimiento sirven como substancias de partida, pueden presentar como componentes alcohólicos radicales de alcoholes alifáticos con cadena recta o ramificada, y representar por ejemplo éteres metílico, etílico, butílico, isopropílico, o isobutílico. Puesto que el alcohol respectivo de todos modos es otra vez dissociado en el transcurso del procedimiento ulterior, pueden ser utilizados convenientemente ésteres con alcoholes sencillos y, por consiguiente baratos,



209 052

a pesar de que el procedimiento puede ser llevado a cabo también con radicales de alcohol de peso molecular más elevado. Las sustancias de partida pueden presentar substituyentes, particularmente en los radicales anilido que son deseados en el producto final, como por ejemplo grupos alkilo, grupos alcoxi, átomos de halógeno, y grupos ciano.

5.

Como aminas aromáticas que asumen la función de un diluyente, entran en consideración, por ejemplo aminas primarias, como anilina, toluidinas, así como asimismo aminas secundarias y terciarias, como metil- y dimetil-anilina, piridina, picolinas y sus homólogos, así como compuestos ulteriormente substituídos. Como sea que en la mayoría de los casos la propia anilina proporciona ya resultados excelentes, normalmente resulte supérfluo el empleo de aminas complicadas.

10.

15.

Los ésteres 2,5-dianilido-3,6-dihidrotereftálicos pueden ser obtenidos por condensación de ésteres succinilosuccínicos con anilinas. Al efecto no es necesario aislar de la mezcla reaccional los ésteres 2,5-dianilido-3,6-dihidrotereftálicos obtenidos. más bien es conveniente llevar a cabo la condensación del éster succinilosuccínico con la anilina y la deshidrogenación subsiguiente en el mismo recipiente, es decir se calienta el éster succinilosuccínico con un exceso de la anilina, introduciendo después aire en la mezcla reaccional. Ventajosamente se utilice la misma amina aromática de la que se deriva el ácido 2,5-dianilido-3,6-dihidro-tereftálico.

20.

25.

La reacción está en marcha ya a temperatura ambiente. Convenientemente se opera a temperatura aumentada, por ejemplo a 50 - 100°C. A temperaturas más altas aún, por ejemplo a 150°C se logra rendimientos ligeramente disminuídos, de ma-

30.



259052

nera que en el presente caso una subida de temperatura esencialmente más allá de los  $100^{\circ}\text{C}$  no ofrece ningunas ventajas. A temperaturas más bajas que unos  $50^{\circ}\text{C}$  la reacción transcurre esencialmente más lentamente. La conducción de aire a su

5. través puede efectuarse en equipos de aparatos normales, apropiados para esta finalidad.

La elaboración final de la mezcla reaccional obtenida puede llevarse a cabo de manera sencilla de tal forma que se elimina por destilación la amina aromática después de terminada la deshidrogenación preferentemente a presión reducida, juntamente con componentes líquidos de la mezcla reaccional, eventualmente aún presentes por lo demás.

10.

Si se somete el producto seco así obtenido a una operación de saponificación usual, por ejemplo con ayuda de hidróxido alcalino en presencia de agua y en caso deseado de un poco de alcohol, entonces la solución de la sal alcalina del ácido dianilidotereftálico, después de la separación por filtración de impurezas insolubles, puede ser mezclada con un ácido apropiado, por ejemplo con un ácido mineral, pudiendo ser precipitado el ácido dianilidotereftálico precipitado en forma prácticamente pura.

15.

20.

En los ejemplos siguientes las partes, en tanto que no se indique otra cosa, significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius,

25.

E J E M P L O 1.

20 partes de dietiléster succinilosuccínico, 200 partes de anilina y 0,2 partes de clorhidrato de anilina son calentadas durante 5 horas a  $100^{\circ}$ . Entonces se hace pasar a través de la solución, a  $100^{\circ}$ , durante 12 a 16 horas, una co-

30.



2

5. rriente de aire enérgica, eliminando a continuación toda anilina mediante destilación al vacío. El residuo es hervido al reflujo con 10 partes de hidróxido sódico, 20 partes de agua y 200 partes de etanol durante 5 horas, siendo entonces mezclado con 1000 partes de agua y filtrado. Después de acidulación del filtrado y aislamiento del ácido, se obtiene 27,2 partes de ácido 2,3-dianilido-tereftálico, lo cual corresponde a un rendimiento de 100%, referido al éster succínilosuccínico.
10. La oxidación puede llevarse a cabo, asimismo, a 150°. En este caso el rendimiento es de un aproximadamente 95%.  
Si se realiza la oxidación a 50°, dura la misma 24 horas.
- E J E M P L O 2.
15. 10 partes de dietiléster succínilosuccínico, 100 partes de anilina, 100 partes de etanol y 0,2 partes de clorhidrato de anilina son calentadas al reflujo durante cinco horas. Entonces se hace pasar durante 24 horas una enérgica corriente de aire a través de la solución. Seguidamente se opera ulteriormente como en el Ejemplo 1.
20. E J E M P L O 3.
25. 5 partes de dietiléster succínilosuccínico, 50 partes de p-toluidina y 0,1 parte de clorhidrato de p-toluidina son calentadas a 100° durante 3 horas. Entonces se hace pasar a través de la solución durante 12 horas una enérgica corriente de aire, eliminando seguidamente la p-toluidina mediante destilación al vacío. El residuo es saponificado con 5 partes de hidróxido potásico, 15 partes de agua y 100 partes de etanol. Se obtiene, en buen rendimiento, ácido 2,5-dianilido-4',4''-dimetil-tereftálico.
- 30.

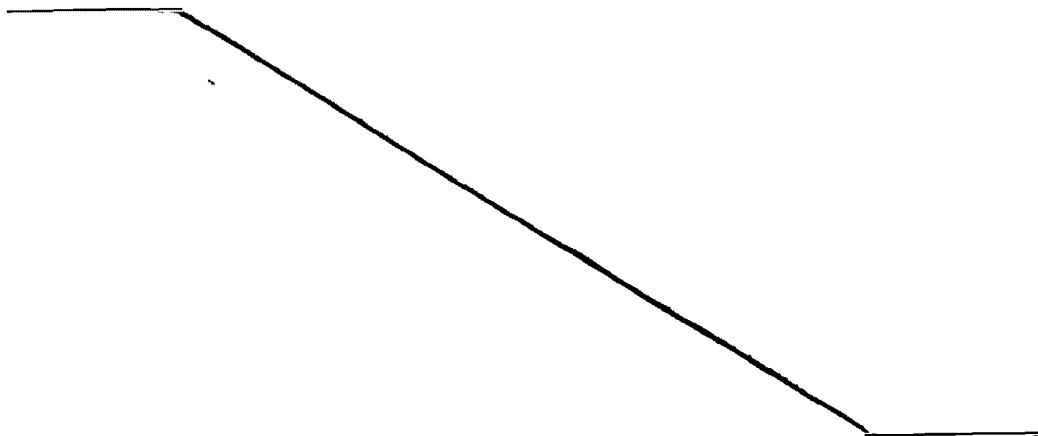


E J E M P L O 4.

5. 73 partes de dietiléster dianilido-dihidro-tereftálico cristalizado son disueltas en 240 partes de piridina caliente. Acto seguido se hace pasar durante 20 horas a una temperatura interior de 110° una enérgica corriente de aire a través de la solución. Seguidamente la piridina es separada completamente por destilación al vacío. El residuo es saponificado con 20 partes de hidróxido sódico, 50 partes de agua y 200 partes de alcohol. La elaboración final usual 10. suministra 62 partes de ácido dianilidotereftálico.

En lugar de la piridina puede ser utilizada también picolina.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.





259052

259.052

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms 74 627 del 19 de Junio de 1959 y 4822/60 del 28 de Abril de 1960, existiendo en ambas uni-

5. dad de invención:

1. Procedimiento de deshidrogenación para la preparación de ésteres 2,5-dianilidotereftálicos mediante deshidrogenación de ésteres 3,6-dihidro-2,5-dianilido-tereftálicos con aire, c e r r a c t e r i z a d o porque se lleva a

10. cabo la deshidrogenación en presencia de una cantidad en peso tal, de una amina aromática como diluyente, que corresponde por lo menos a la cantidad en peso de la substancia a deshidrogenar, a cuyo efecto se puede utilizar, eventualmente, aún ulteriores diluentes, cuya cantidad en peso, no obstante, a lo sumo debe ser tan grande como la cantidad en peso de la amina aromática.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como amina aromática un aminoben-

20. ceno.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza anilina.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza a lo sumo 10 partes en peso de la amina aromática por 1 parte del compuesto a deshidro-

25. genar.

259052



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque no se utiliza, aparte de la amina aromática, ningún diluyente ulterior.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque se lleva a cabo la deshidrogenación a temperaturas de entre 50 hasta 150°.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza el mismo aminobenceno, del cual se deriva el ácido 2,5-diarilamino-3,6-dihidrotereftálico.

8. Procedimiento de deshidrogenación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 18 de Junio de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. s.

*[Handwritten signature]*

tr:jpt  
R;rm.