

267601



267601

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES 2,5-DIARILAMINOTEREFTALICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega de modo sencillo y con rendimiento bueno a ésteres 2,5-diarilamino-tereftálicos, si se calienta éster 2,5-diarilamino-dihidrotereftálico con nitrobenzeno.

5. Los ésteres 2,5-diarilamino-dihidrotereftálico, a utilizar como substancias de partida, contienen como radicales arilo por ejemplo radicales de naftalina, pero preferentemente radicales de benceno que pueden presentar aun substituyentes, por ejemplo átomos de halógeno, grupos alkilo, alcoxi, oxi, o nitro. Los ésteres diarilamino-dihidrotereftálicos in-
- 10.



267601

5. dicados pueden ser obtenidos mediante condensación de 1 mol de un éster succinilosuccínico con 2 moles de una arilamina, por ejemplo anilina, p-toluidina, 4-cloroanilina, 2,4-dicloroanilina, o 4-metoxianilina. Esta condensación es llevada a cabo, convenientemente en un disolvente orgánico en presencia de un ácido mineral, particularmente ácido clorhídrico, como catalizador, y un pequeño exceso, por ejemplo de un 5 hasta 10%, de la amina. Como disolventes orgánicos se utiliza convenientemente el mismo que para la oxidación a erectuar según el procedimiento. En este caso el éster 2,5-diarilamino-dihidroftálico obtenido puede ser oxidado sin aislamiento, en el mismo envase.

10. La oxidación tiene lugar convenientemente a temperaturas de entre 60 a 220°. La cantidad del nitrobenzeno puede oscilar dentro de amplios límites. Convenientemente se utiliza por lo menos 1 mol de nitrobenzeno por 1 mol del dihidroéster. Preferiblemente se emplea un exceso de nitrobenzeno, por ejemplo 3 a 10 moles por un mol del dihidroéster, puesto que el nitrobenzeno simultáneamente se encarga de la función del disolvente. Con composiciones de partida mayores es recomendable separar por destilación de modo continuo de la mezcla reaccional el agua que se va formando durante la oxidación.

15. Los dialkilésteres 2,5-diarilaminotereftálicos obtenidos con arreglo al procedimiento son relativamente difícilmente solubles en nitrobenzeno frío de manera que después del enfriamiento de la mezcla reaccional cristalizan y pueden ser aislados mediante filtración fácilmente y en estado puro.

20. En los ejemplos siguientes las partes, en tanto que no se indique otra cosa, significan partes en peso, los porcen-

30.

267601



tejes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

5. 1/30 mol = 16,5 partes de dietiléster 2,5-di-(p-nitro-anilino)-dihidrotereftálico son calentados en un matraz provisto de agitador y refrigerante de reflujo en 200 partes en volumen de nitrobenzeno durante 3 1/2 horas a 190 - 200°. Bajo formación de agua se origina muy rápidamente una solución de color amarillo anaranjado intenso. Después del enfriamiento el producto cristalizado es separado por filtración y liberado, mediante repetida cubrición con alcohol, de la lejía madre. Por secado al vacío a 100° son obtenidas 13,0 partes o un 79% del teórico de dietiléster 2,5-di-(p-nitro-anilino)-tereftálico en la forma de cristales de color rojo anaranjado del punto de fusión 286 a 287°.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 2.

20. 1/5 mol = 86,8 partes de dietiléster 2,5-di-(p-toluidino)-dihidrotereftálico son calentados durante 3 horas en 600 partes en volumen de nitrobenzeno bajo agitación, a 190 - 200°. La solución, al principio amarilla, al efecto va virando muy rápidamente a anaranjado subido, siendo liberada al mismo tiempo agua. Después del enfriamiento es filtrado por aspiración el producto cristalizado y liberado de la lejía madre mediante lavado con alcohol. Rendimiento 73,2 partes u 84,8% del teórico en dietiléster 2,5-di-(p-toluidino)-tereftálico; cristales rojos del punto de fusión 186 a 187°.
- 25.

E J E M P L O 3.

30. 30 partes de dietiléster 2,5-dianilino-dihidro-tereftálico son calentadas bajo agitación durante 3 horas en 150 partes en volumen de nitrobenzeno a 190 - 200°. Después



207001

del enfriamiento es filtrado por aspiración, cubierto con alcohol y secado al vacío a $45 - 50^{\circ}$. Se obtiene 21,7 partes de cristales de color rojo anaranjado del punto de fusión 145 a 146° , correspondientes al 72,7% del teórico. Mediante precipitación de la lejía madre nitrobenzeno mediante éter de petróleo puede ser esencialmente mejorado el rendimiento.

Se llega al mismo producto dietiléster 2,5-dianilino-tereftálico igualmente de modo directo mediante calentamiento de 51,2 partes de dietiléster succínulosuccínico y 41 partes de anilina en 300 partes en volumen de nitrobenzeno, con adición de unas 20 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Después de una agitación durante aproximadamente 18 horas a 105° y subsiguiente enfriamiento pueden ser aisladas 60,7 partes, o el 75,2% del teórico en cristales de color rojo anaranjado del punto de fusión $144 - 145^{\circ}$.

EJEMPLO 4.

Una mezcla de 12,8 partes de dietiléster succínulosuccínico y 12,0 partes de p-toluidina son agitadas en 150 partes en volumen de nitrobenzeno, bajo adición de 5 gotas de ácido clorhídrico concentrado, durante 15 horas a $80 - 85^{\circ}$. La solución, al principio incolora, paulatinamente vira al amarillo anaranjado y, finalmente al anaranjado rojizo. Después del enfriamiento a temperatura ambiente es aspirado, cubierto con alcohol y secado al vacío. Se obtiene 14 partes de cristales de color rojo escarlata del punto de fusión $185 - 186^{\circ}$, es decir un rendimiento del 64,8% del teórico.

Si se llega a cabo la misma reacción a una temperatura de $130 - 140^{\circ}$, entonces se obtiene, el mismo producto, dietiléster 2,5-di-(p-toluidino)-tereftálico, en un rendimiento del 73,3% del teórico.



EJEMPLO 5.

267601

5. 15 partes de dietiléster 2,5-di-(1'-naftilamino)-dihidro-tereftálico son agitadas en 200 partes en volumen de nitrobenzeno durante 3 horas a 190 - 200°. Después del enfriamiento es separado por filtración, lavado con alcohol y entonces el producto, presente en cristales de color rojo escarlata, es secado al vacío. Se obtiene 13,7 partes de dietiléster 2,5-di-(1'-naftilamino)-tereftálico del punto de fusión 233 - 234°.

10. De manera análoga puede ser obtenido el dietiléster 2,5-di-(2'-naftilamino)-tereftálico mediante oxidación del correspondiente dihidrocompuestos; cristales anaranjados del punto de fusión 179 - 180°.

EJEMPLOS 6 a 12

15. Como ejemplos ulteriores de dietiléster 2,5-diarilaminotereftálicos que pueden ser preparados con la misma facilidad, en pureza elevada, y con excelentes rendimientos según los métodos mencionados en los ejemplos antes indicados, se cita los siguientes:



267601



	I	II	III
6	Dietiléster 2,5-di-(2'-metoxi-4'-nitroanilino)-tereftálico	Cristales anaranjados rojizos	254-255°
7	dietiléster 2,5-di-(2'-metil-4'-nitro-anilino)-tereftálico	"	encima de 280°
8	dietiléster 2,5-di-(2'-metil-5'-nitro-anilino)-tereftálico	cristales anaranjados	275-276°
9	dietiléster 2,5-di-(2'-metoxi-5'-nitro-anilino)-tereftálico	"	encima de 290°
10	dietiléster 2,5-di-(4'-oxi-anilino)-tereftálico	cristales color rojo burdeos	225-227°
11	dietiléster 2,5-di-(2',5'-di-cloro-anilino)-tereftálico	cristales anaranjados	239-240°
12	dietiléster 2,5-di-(4'-metoxi-anilino)-tereftálico	"	166-168°

5. 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.



N O T A

267601

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms 5901/60 del 23 de Mayo de 1960 y 9346/60 del 18 de Agosto de 1960, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de ésteres 2,5-diarilaminotereftálicos, caracterizado porque se calienta éster 2,5-diarilaminodihidrotereftálico con nitrobenzeno.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a temperaturas de entre 60 a 220°.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza por 1 mol de éster diarilamino-dihidrotereftálico por lo menos 1 mol de nitrobenzeno.
20. 4. Procedimiento para la preparación de ésteres 2,5-diarilaminotereftálicos según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se calienta un mol de éster diarilamino-dihidrotereftálico con 3 a 20 moles de nitrobenzeno, eventualmente mediante separación por destilación del agua que se ha formado durante la reacción.
25. 5. Procedimiento para la preparación de ésteres 2,5-diarilaminotereftálicos.
Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 22 de Mayo de 1961
CIBA SOCIETE ANONYME
p. a.