

288058

14M



PATENTE DE INVENCION

=====
Case 1661.
=====

288058

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de quinacridi
na-diones lineales"

Solicitante:

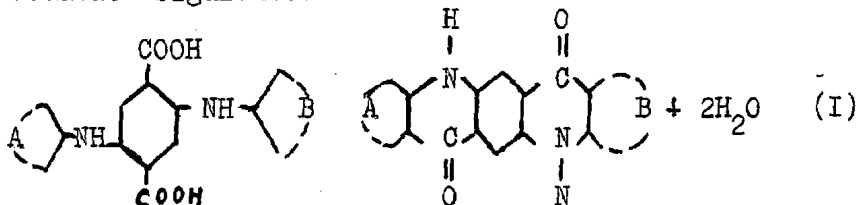
SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basi-
lea, Suiza.

Los diones lineales de quinacridina, -
llamados a continuación quinacridonas son unos, -
compuestos conocidos que, en fina dispersión, -
son adecuados para el teñido de lacas y masas -
plásticas. Se conocen distintos procedimientos -



en los cuales las quinacridonas se obtienen por condensación de ácidos bis-(arilamino)-benzoldi carbónicos o sus ésteres, por ejemplo, la obten ción de los quinacridina-7,14-diones según la -

5. ecuación siguiente:



10. En la fórmula I significan A y B los átomos necesarios para completar un resto aromá tico o heterocíclico. Estos restos pueden ser - iguales o diferentes. Preferentemente son restos fenilénicos o restos de sistemas de anillos con-
15. densados de 6 anillos o de 6 y 5 anillos, que - pueden estar sustituidos. Restos adecuados de - esta clase son, por ejemplo, los de la naftali-- na, antraquinona, pireno o carbazol. Sustituyen- tes de los anillos que contienen A y B pueden -
20. ser por ejemplo átomos de halógeno o grupos de - nitro, ciano, amino y, en caso dado, grupos ul- teriormente sustituidos de alquilo, alcoxi, ari- lo, ariloxi, azoarilo, alquiloamino, ariloamino, alquilosulfonilo, arilsulfonilo, acilo, acilami- no, éster del ácido carbónico o éster del ácido sulfónico u otros, preferentemente sustituyentes no ionógenos y que no le hagan soluble en agua. Los restos que contienen A y B pueden llevar sus tituyentes iguales o diferentes. La molécula de
30. quinacridona puede ser por lo tanto asimétrica,



- Univ. Berlin 1934) que por la reacción de oxicloriguero de fósforo sobre el ácido 2,5-bis-(fenilamino)-tereftálico o sus derivados sustituidos en los núcleos finales, bajo ausencia de disolventes o diluyentes, se obtienen productos clorigueros de otra composición, cuyas soluciones en potasa cáustica alcohólica no son azules como en la quinacridona, sino verde esmeralda.
- 5.
- Se ha descubierto que es especialmente favorable obtener las quinacridonas de los ácidos bis-(ariloamino)-benzoldicarbónicos o de sus ésteres y especialmente de los ácidos 2,5-diariloamino-tereftálicos o de sus ésteres con ayuda de halogenuros de fósforo, especialmente de oxicloriguero de fósforo como medio de condensación en presencia de un disolvente orgánico para el medio de condensación empleado. El disolvente no ha de tomar parte en la reacción, es decir, ha de ser indiferente. Se logran buenos rendimientos y los productos obtenidos son puros y tienen también sin ulterior tratamiento una reducida dureza de grano y una elevada brillantez de la tonalidad de color. Este procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de los compuestos de la fórmula I), y ante todo de los compuestos de la fórmula I) donde A y B significan los átomos necesarios para completar un anillo benzólico, pudiendo estos anillos benzólicos estar insustituidos o sustituidos en forma tal que la molécula de quinacridona con-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- tenga 1 hasta 2 grupos de nitro, 1 hasta 2 grupos de alquilo, en cada caso, con 1 hasta 4 átomos de C, 1 hasta 2 grupos de alcoxi, en cada caso con 1 hasta 4 átomos de C, ó 1 hasta 4 átomos de halógeno, especialmente átomos de cloro o bromo. Preferentemente contiene la molécula de quinacridona de 1 hasta 4 sustituyentes iguales o distintos de la clase mencionada, si no es que está insustituída.
- 5.
10. Por lo general no se emplearán menos de 0,4 mol. y no más de aprox. 3,0 mol. de halogenuro de fósforo por 1 mol. de ácido bis-(arila₂mino)-benzoldicarbónico o éster del mismo, y especialmente favorable son 0,5 hasta 1,5 mol. de halogenuro de fósforo.
15. Además del oxiclорuro de fósforo se pueden emplear como medio de condensación por ejemplo también el oxibromuro de fósforo, tri- y pentacloruro de fósforo, así como el tri- y pentabromuro de fósforo y mezclas de tales halogenuros de fósforo. Como disolventes entran en consideración especialmente aquellos compuestos que en la temperatura de condensación tengan un poder de solubilidad especialmente bueno para el medio de condensación empleado y un punto de ebullición de unos 100 hasta 300°C y preferentemente de unos 150° hasta 270°C. Disolventes especialmente adecuados son por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo difenilo, los aromáticos hidratados, por ejemplo tetrahidronaftali-
- 20.
- 25.
- 30.

288058



na o hexahidronaftalina, los aromaticos halogenados, por ejemplo diclorobenzoles, triclorobenzoles, 1-cloro-naftalina ó 2-cloro-naftalina, los aromaticos alquilizados, por ejemplo 1-metilo-naftalina ó 2-etilo-naftalina, los aromáticos nitrados, por ejemplo nitrobenzol, p-nitrodifenilo, o -nitrodifenilo ó 1-nitronaftalina, así como el éter difenílico, óxido difenílico y la mezcla eutética de difenil y óxido difenílico.

10. De manera muy conveniente se procede calentando por ejemplo un ácido 2,5-bis-(arilamino)-tereftálico con el disolvente a unos 100 hasta 350°C, especialmente a unos 150 hasta 270°C, a esta temperatura se agrega el halogenuro de fósforo, en caso dado disuelto en una pequeña cantidad de disolvente, y después se agita aún durante cierto tiempo, es decir, según el material de partida unos 15 minutos hasta 5 horas, a la temperatura más elevada. Entonces se ha precipitado el producto de reacción obtenido. Este se puede elaborar en forma arbitraria, por ejemplo diluir con un disolvente, por ejemplo metanol, filtrado el producto de reacción, lavar con disolventes y, para retirar el ácido eventualmente aún existente, lavar con amoniaco diluido y secar.

Los compuestos así obtenidos son colorantes brillantes insolubles en los disolventes usuales. Son especialmente adecuados como pigmentos para su elaboración en lacas, tintas de impresión y masas plásticas ya que tienen un grano muy blando. Los teñidos de pigmento muestran bu

288058



- nas solideces generales, en especial una buena -
solidez a la luz, al calor y a los disolventes y
no sangran. Las partes mencionadas en los ejem-
plos siguientes son partes en peso y los tantos
5. por ciento en peso. Las temperaturas están indica-
das en grados centígrados.

EJEMPLO 1

- A una solución de 20 partes de ácido 2-fenilami-
no-5-(4'-metilo-fenilamino)-tereftálico en 480
10. partes de nitrobenzol se agrega a 205°, agitan-
do fuertemente, en el transcurso de 2 minutos, -
una mezcla de 8,5 partes de oxiclورو de fósfo-
ro y 54 partes de nitrobenzol. Se sigue agitando
durante otros 30 minutos a esta temperatura, se
15. deja enfriar a 95°, se agregan 25 partes de agua,
se agita durante 15 minutos a 95-100° y entonces
se diluye a 80° con 480 partes de metanol. La -
precipitación se filtra a temperatura de ambien-
te, se lava consecutivamente con metanol, amonia
20. co diluido y agua y se seca en vacío a 60°. Se
obtienen 17,6 partes de 2-metilo-quinacridina-
-7,14-dion lineal rojo-violeta. El rendimiento -
corresponde al 97,8 % de la teoría. El producto
se puede emplear después de su molturación para
25. el teñido de lacas o materiales sintéticos, por
ejemplo cloruro polivinílico, poliolefinas y po-
liestírol.

- Si se parte de la misma cantidad de -
ácido 2,5-bis-(fenilamino)-tereftálico entonces
30. se obtiene la quinacridona lineal, asimismo en -

288058



en rendimiento casi cuantitativo.

5. Para diluir se puede emplear en lugar de metanol también otro disolvente, tal como - por ejemplo etanol, formamida, dimetílica, sulfó xido dimetílico, acetoamida, dimetílica, formamida N-metílica y piridina.

EJEMPLO 2

10. A una mezcla de 20 partes de ácido 2-fenilamino-5-(4-metilo-fenilamino)-tereftálico y 735 partes de triclorobenzol se agrega a 215°, agitando, en el transcurso de 30 minutos, una mezcla de 5,9 - partes de oxiclорuro de fósforo y 73,5 partes de triclorobenzol. Se sigue agitando durante otros 15. entonces a 95°, se agregan 25 partes de agua, se agita durante 15 minutos a 95-100° y entonces se diluye a 80° con 700 partes de metanol. La precipitación se filtra a temperatura de ambiente, se lava consecutivamente con metanol, amoniaco di- 20. luido y agua y se seca en vacío a 60°. Se obtienen 17,9 partes de 2-metilo-quinacridina-7,14-dion. El rendimiento corresponde al 99,5 % de la teoría.

25. El oxiclорuro de fósforo se puede sustituir por 10,6 partes de tricloruro de fósforo o 4,6 partes de pentacloruro de fósforo.

30. Las 20 partes del ácido 2-fenilamino-5-(4'-metil-fenilamino)-tereftálico se pueden sustituir igualmente por 20 partes de ácido 2,5-di-(2'-clorofenilamino)-tereftálico,

288058



ácido 2,5-di-(4'-cloro-fenilamino)-tereftálico
ácido 2,5-di-(4'-metilo-fenilamino)-tereftálico
bajo condiciones por lo demás iguales.

5. El disolvente triclorobenzol se puede sustituir por igual cantidad de los disolventes siguientes: nitrobenzol, 1- y 2-cloronaftalina, 1-metilo-naftalina, 2-etilo-naftalina, hexahidro naftalina ó tetrahidronaftalina.

10. Después de su molturación el producto se puede emplear directamente para el teñido de lacas, tintas de impresión o materiales sintéticos, por ejemplo cloruro polivinílico, poliolefinas y poliestirol.

15. Para su limpieza se pueden disolver y precipitar los productos en forma conocida, por ejemplo, de ácido sulfúrico al 70-85 %.

EJEMPLO 3

20. A una mezcla de 20 partes de ácido 2-fenilamino-5-(4'-metilo-fenilamino)-tereftálico y 440 partes de triclorobenzol se añaden a 25°, 7,6 partes de oxiclорuro de fósforo. La mezcla de reacción se calienta, agitando, como sigue:

25. en el plazo de 3 horas de 25° a 75°,
en el plazo de 5 horas de 75° a 100°,
durante 14 horas a 100° hasta 110°,
en el plazo de 4 horas de 110° a 185° y.
en el plazo de 4½ horas de 185° a 200°.

30. Después de enfriar a 95° se agregan 25 partes de agua, se agita durante 15 minutos a 95-100° y se elabora como se ha indicado en el ejem-



plo 1.

Después de secar en vacío a 60° se obtienen 17,3 partes de 2-metilo-quinacridina-7,14-dion. El rendimiento corresponde al 96% de la teoría.

5.

EJEMPLO 4

A una mezcla de 20 partes de ácido 2-fenilamino-5-(4'-metilo-fenilamino)-tereftálico y 480 partes de nitrobenzol se agrega a 155°, agitando fuertemente, en el transcurso de 2 minutos, una mezcla de 11,9 partes de oxiclورو de fósforo y 54 partes de nitrobenzol. Se agita durante otros 30 minutos a esta temperatura, se deja enfriar a 95°, se agregan 25 partes de agua, se agita durante 15 minutos a 95-100 ° y se diluye entonces a 80° con 480 partes de metanol. La precipitación se filtra a temperatura de ambiente, se lava consecutivamente con metanol, amoniaco diluido y agua y se seca en vacío a 60°. Se obtienen 14,8 partes de 2-metilo-quinacridina-7,14-dion lineal, rojo-violeta. El rendimiento corresponde al 82,2% de la teoría. El producto se puede emplear después de molturar directamente para el teñido de lacas, tintas de impresión y materiales sintéticos, por ejemplo cloruro polivinílico, poliolefinas y poliestirolo.

10.

15.

20.

25.

EJEMPLO 5

A una mezcla de 20 partes de ácido 2,5-di-(3'-cloro-fenilamino)-tereftálico y 735 partes de triclorobenzol se agrega a 215°, agitando, en el

30.

288058

14 MAY. 19

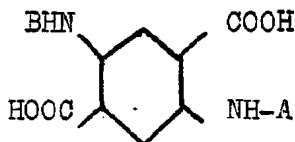


transcurso de 30 minutos, una solución de 22,1 partes de oxiclورو de fósforo y 73,5 partes de triclorobenzol y, por lo demás, se procede como se indica en el ejemplo 2. Se obtiene en buen rendimiento el 3,10-dicloro-quinacridina-7,14-dion.

En lugar del oxiclورو de fósforo se puede emplear con igual éxito la cantidad equivalente de oxibromuro de fósforo.

10. En la tabla siguiente se han reseñado otros quinacridina-7,14-diones que se obtienen según las indicaciones en los ejemplos anteriores. Se obtienen por cierre de anillo de un ácido 2,5-diaril-amino-tereftálico de la fórmula

15. la



20. que también se puede emplear en forma de su éster, y en la tabla están indicados por los restos A y B.

T A B L A



288058

Ejemplo nº	Resto A	Resto B
6	Fenilo	3-metoxifenilo
7	Fenilo	2-bromofenilo
8	Fenilo	1-bromofenilo
9	Fenilo	1-fluorofenilo
10	Fenilo	4-fluorofenilo
11	1-bromofenilo	1-clorofenilo
12	2-bromofenilo	2-bromofenilo
13	1-fluorofenilo	1-fluorofenilo
14	2-nitrofenilo	2-nitrofenilo
15	Fenilo	α -naftilo
16	α -naftilo	α -naftilo
17	β -naftilo	β -naftilo
18	Pirenilo	Pirenilo
19	3-clorofenilo	Pirenilo
20	β -naftilo	Pirenilo
21	β -naftilo	3-bromofenilo
22	Fenilo	Carbacilo
23	2-nitrofenilo	Carbacilo
24	Fenilo	2-cianofenilo
25	Fenilo	3-metilsulfonilfenilo
26	Fenilo	3-trifluorometilo
27	4-cloro-2-metilfenilo	4-cloro-2-metilfenilo
28	2,3-diclorofenilo	2-clorofenilo
29	2,5-diclorofenilo	2,5-diclorofenilo

14 Ma



288058

NOTA

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Suiza, con fechas 15 de Mayo, 31 de Julio de 1962 y 9 de Abril de 1963, bajos los números 5892/62, 9144/62, 9145/62 y 4519/63, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE QUINACRIDINA-DIONES LINEALES"; caracterizandose por lo siguiente:
20. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de quinacridina-diones lineales", mediante calentamiento de ácidos bis-(arilamino)-benzoldicarbónicos o sus ésteres con medios de condensación, caracterizado, porque se calienta con un halogenuro de fósforo como medio de condensación en presencia de un disolvente orgánico inerte.
 25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como medio de condensación se emplea oxiclорuro de fósforo.
 30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación

288058



ción 1ª, caracterizado porque 1 mol. de un ácido 2,5-diarilamino-tereftálico, o su éster, se condensa con ayuda de 0,4 hasta 3 mol. de halogenuro de fósforo.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque 1 mol. de un ácido 2,5-diarilo-aminotereftálico, o su éster, se condensa con ayuda de 0,5 hasta 1,5 mol. halogenuro de fósforo.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolvente se emplea triclorobenzol.

15. 6ª.- "Procedimiento para la obtención de quincridina-diones lineales"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 MAY. 1963

SANDOZ, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER