



306914

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE NAFT-[2,3-b-]INDOLIZIN-6,11-DION-12-CARBOXIARILAMIDAS", a favor de la razón social suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

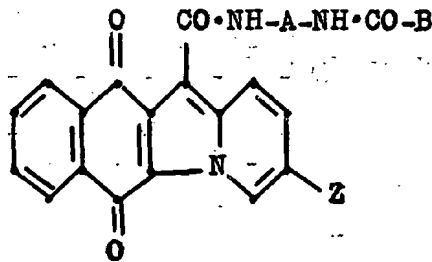
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a pigmentos aromáticos heterocíclicos y, en particular, a pigmentos de carboxiarilamida de naftindolizindiona, a procedimientos para su producción, a su uso para teñir y pigmentar material orgánico hidrófobo de peso molecular elevado y, como producto industrial, al material teñido y pigmentado con ellos.

Se ha descubierto que las nuevas y valiosas 12-carboxiarilamidas de naft-[2,3-b-]indolizin-6,11-diona, de la fórmula I



9 DIC 1964



5. en que

A es un radical arileno, y más particularmente un radical fenilo, insustituido o sustituido con uno o varios, de preferencia, 2 a lo sumo, átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior,

10.

alcoxi inferior, ariloxi, en especial fenoxi, o ariloxi halogen-sustituido, en especial clorofenoxi o bromofenoxi;

B

es un grupo fenilo, alfa-naftilo o beta-naftilo insustituido o sustituido con uno o varios de los

15.

sustituyentes siguientes: átomos de halógeno o alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, ciano, alcanilo inferior, aroilo, carbamilo sustituido por alquilo inferior, sulfamilo sustituido por alquilo inferior, alquil-sulfonilo inferior o aril-sulfonilo, y

20.

Z

es hidrógeno o un grupo alquilo inferior,

son pigmentos de solidez particularmente buena a la luz, solidez al sobrelaqueado y solidez a los disolventes, con matices que van del rojo anaranjado al violado y resultan particularmente útiles en los barnices al fuego.

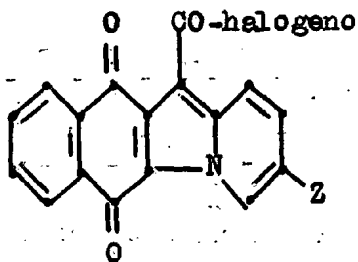
25.

Los compuestos de la fórmula I se obtienen haciendo reaccionar un haluro de ácido de naft-[2,3-b-]indolizín-6,11



306914

-dion-12-carboxílico, de la fórmula II



(II)

5.

con una mono-N-arcoil-arilendiamina de la fórmula III



(III)

10. en cuyas fórmulas II y III A, B y Z tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula I, mientras que "halógeno" es cloro o bromo.

En toda la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "inferior" significa un grupo substituyente que contiene a lo sumo 5 átomos de carbono.

15. El nombre del compuesto generador, naft-[2,3,-b-]indolizina, y el sistema de numeración adoptado en esta memoria son los que se indican en el "Ring Index" de Pattersons (2ª Edición, página 605, número 4520).

20. En los compuestos de la fórmula I en que el grupo fenilo, alfa-naftilo o beta-naftilo está substituído por uno o más de los substituyentes anteriores, el halógeno es preferentemente cloro o bromo y el grupo de alquilo inferior puede ser, por ejemplo, etilo, n-propilo o n-butilo,

306914

19 DIC.



5. pero con preferencia metilo; el grupo alcoxi inferior puede ser metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi; el grupo alcanoilo inferior puede ser acetilo; el grupo arcoilo puede ser, en especial, benzoilo o naftoilo; el grupo carbamilo substituido por alquilo inferior puede ser N,N-dietyl-carbamilo; el grupo sulfamilo substituido por alquilo inferior puede ser N,N-dietyl-sulfamilo; el grupo alquil-sulfonilo inferior puede ser metil-sulfonilo; y el grupo aril-sulfonilo puede ser, en especial, fenil-sulfonilo.

10. Cuando el grupo Z es un grupo de alquilo inferior, este es preferentemente el grupo metilo.

15. El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo convenientemente calentando los reactivos, juntos, en un medio líquido orgánico fundamentalmente anhidro y fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción; por ejemplo, nitrobenzono, monoclorobenzono u o-diclorobenzono, si se quiere en presencia de un agente combinador de ácido, aislando el producto por filtración y lavándolo y, si se desea, secándolo. El agente combinador de ácido puede ser,

20. por ejemplo, la piridina, acetato sódico anhidro o un exceso de la mono-N-arcoil-arilendiamina sobre el equivalente estequiométrico.

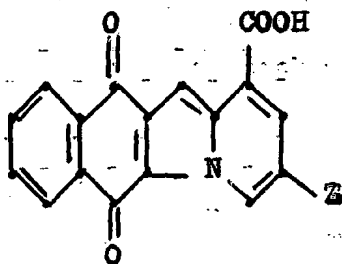
25. La 12-carboxiarilamida de naft-[2,3-b]-indolizina-6,11-diona producida puede aislarse, por ejemplo, mediante filtración, lavado y secado.

Una modificación del procedimiento de acuerdo con este invento para la producción de compuestos de la fórmula I consiste en condensar un ácido naft-[2,3-b]-indolizina-6,11-



306914

-dion-12-carboxílico, de la fórmula IV



(IV)

5.

en que Z tiene el significado que se le ha atribuido antes, con una mono-N-aroil-fenilendiamina de la fórmula III. La condensación puede llevarse a cabo por un método convencional, verbigracia utilizando tricloruro de fósforo como agente condensador.

10.

Las mono-N-aroil-o-, -m- o -p-arilendiaminas para usar en el procedimiento de este invento pueden obtenerse convenientemente condensando una nitroerilamina, adecuadamente substituida, con un haluro de arilo apropiado, por calentamiento de los reactivos, juntos, en un medio orgánico líquido y fundamentalmente anhídrico, que sea inerte en las condiciones de la reacción, tal como el nitrobenceno o el o-diclorobenceno, y reduciendo consecutivamente el producto de la condensación, por ejemplo en las condiciones de Béchamp.

15.

20.

Los ejemplos de mono-N-aroil-arilendiaminas que pueden utilizarse en el procedimiento de este invento incluyen la 2,2',4,5-tetracloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5-dicloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5'-dimetoxi-4'-aminobenzanilida;



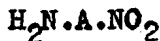
306914

- la 2'-aminobenzanilida; la 3'-aminobenzanilida; la 4'-aminobenzanilida; la 2',3,5'-tricloro-4'-aminobenzanilida; la 2'-cloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5'-dicloro-3-metil-4'-aminobenzanilida; la 2,4,4',5-tetracloro-3'-aminobenzanilida; la N-(3-amino-4-cloro)-fenil-1-naftamida; y la 4-bromo-4'-cloro-3'-aminobenzanilida.

- Los haluros de ácido naftindolizindion-12-carboxílico utilizados en el procedimiento de este invento pueden prepararse ventajosamente a partir de los correspondientes ésteres de ácido 12-carboxílico, por hidrólisis que los convierte en el ácido libre, seguida por tratamiento de manera conocida con un agente halogenador de ácido, tal como se describe, por ejemplo, en la memoria de la patente norteamericana N° 2.877.230. Los ésteres de ácido carboxílico son a su vez los productos de la condensación de una 1,4-naftoquinona, un acetoacetato de alquilo y piridina o beta-picolina, reacción que se describe, por ejemplo, por Pratt, Luckenbaugh y Erickson en el "Journal of Organic Chemistry", volumen 19, páginas 1769-182, 1954. La 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona es particularmente apta para esta condensación.

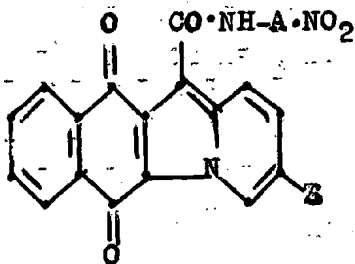
- Otro método para efectuar el procedimiento de acuerdo con el invento para la producción de compuestos de la fórmula II, consiste en hacer reaccionar un haluro de ácido naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxílico, de la fórmula II, con una nitroacrilamina de la fórmula V

306914



reducir la nitroarilamida resultante, de la fórmula VI

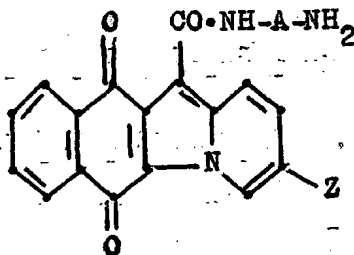
5.



(VI)

para producir la amino-arilamida correspondiente, de la fórmula VII

10.



(VII)

15. y acilar este producto con un haluro de acilo de la fórmula VIII

halogeno-CO-B

(VIII)

306914



19 DIC

para producir la deseda naft-[2,3-b-]indolizin-6,11-dion-  
-12-carboxiarilamida de la fórmula I, teniendo A, B y Z en  
las fórmulas VII y VIII el mismo significado que se ha ex-  
puesto en la fórmula I.

5. La etapa inicial de condensación de ordinario se produce rápidamente al someter juntos a reflujo la nitroarilamina y el haluro de ácido en un disolvente orgánico fundamentalmente anhidro y que sea inerte en las condiciones de la reacción, como monocloro- u o-dicloro-benceno, y si se quiere en presencia de un agente combinador de ácido, por ejemplo piridina, acetato sódico anhidro o un exceso del reactivo nitroarilamina sobre el equivalente estequiométrico, Los ejemplos de nitroarilaminas que pueden utilizarse en este procedimiento del invento incluyen las orto-, meta- y para-nitroanilinas y sus derivados C-alquil-, C-alcoxi- y halogen-substituidos, en cuyo caso los grupos alquilo y alcoxi contienen cada uno 5 átomos de carbono a lo sumo.
- 10.
- 15.

- La reducción de la nitroarilamida resultante es por lo general lenta y puede realizarse, por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosoalcalina de hidrosulfito sódico u otro hidrosulfito de metal alcalino, preferentemente a temperatura del orden de 60° a 80°C, hasta que se haya completado la reacción, como lo demuestra, por ejemplo, la ausencia de material de partida al revelar con cloroformo un cromatograma de capa delgada de una muestra.
- 20.
- 25.

La condensación de la aminoarilamida con el haluro de acilo puede también ser lenta y puede realizarse convenientemente en las mismas condiciones que se han indicado.

306914

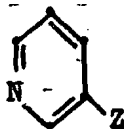


para la condensación del haluro de ácido naft-[2,3-b]-indolizín-6,11-dion-12-carboxílico con la nitroarilamida, hasta que el producto está exento de aminoarilamida inalterada, lo que se demuestra, por ejemplo, con el mismo tipo de ensayo cromatográfico, Los ejemplos de haluros de arilo que pueden utilizarse en la condensación con la aminoarilamida incluyen el cloruro de benzoilo y sus derivados de alquilo, alcoxi, halógeno y nitro.

10. Otra modificación del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en hacer reaccionar una acetoacetilamino-benzanilida o una acetoacetilamino-N-(1- o 2-naftil)-benzamidada de la fórmula IX



15. con un compuesto de 1,4-naftoquinona y con piridina o alquilpiridina de la fórmula X



(X)

20. en cuyas fórmulas IX y X los símbolos A, B y Z tienen el mismo significado que en la fórmula I.

El compuesto de 1,4-naftoquinona es preferentemente una 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona u otra 2,3-dihalo-1,4-

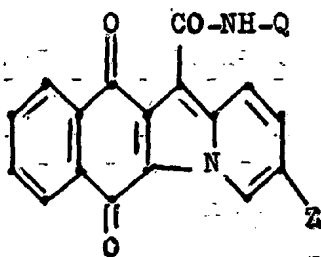
306914



5. -naftaquinona; y el compuesto piridínico puede ser, por ejemplo, la piridina o la beta-picolina. La reacción puede efectuarse en un disolvente que sea fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción, como el etanol, el cellosolve o el metil-cellosolve; alternativamente, puede usarse como disolvente de la reacción un exceso del compuesto piridínico de la fórmula X sobre la cantidad estequiométrica. El producto puede ser separado por filtración; con frecuencia está contaminado con cantidades variables de 12-acetilnaftindolizindiona, la cual puede apartarse por extracción con un disolvente, por ejemplo con cloroformo.

15. Las N-aroil-N'-acetoacetil-arilendiaminas de la fórmula IX utilizadas en la reacción pueden prepararse por métodos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar una N-aroil-arilendiamina apropiada con un acetoacetato de alquilo o con diceteno, tal como se describe en el volumen XI, parte 2, páginas 19 a 22, de Houben Weyl "Methoden der organischen Chemie" (4ª Edición).

20. De los pigmentos de naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxiarilamida de la fórmula I, se prefieren en particular los compuestos de las fórmulas

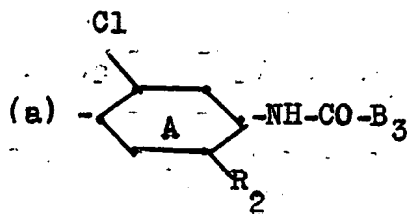


(XI)

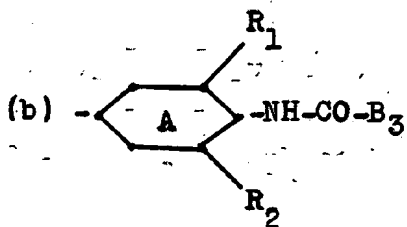


en que Q es uno de los radicales

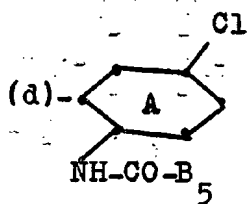
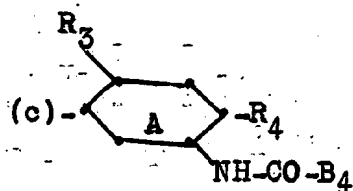
5.



10.



15. o bien



20.  $R_1$  representa hidrógeno, cloro o bromo,  
 $R_2$  representa hidrógeno, cloro o bromo,  
 $R_3$  representa hidrógeno, o cloro,  
 $R_4$  representa hidrógeno, o metilo,



99 DIC

B<sub>3</sub> representa clorofenilo, bromofenilo, metilfenilo, naftilo o bromonaftilo,

B<sub>4</sub> representa clorofenilo, bromofenilo o metoxifenilo y

B<sub>5</sub> representa clorofenilo, mientras que

5. Z tiene el mismo significado que se ha expuesto ante, a causa de su solidez superior al sobrelaqueado, la buena solidez a la luz y la solidez a los disolventes.

Los compuestos de la fórmula XI en que Q es el radical (c) y B<sub>4</sub> es triclorofenilo o tribromofenilo, y

10. en especial los compuestos de este tipo en que R<sub>3</sub> es cloro, R<sub>4</sub> es hidrógeno y B<sub>4</sub> es triclorofenilo, se distinguen también por muy buena solidez a la migración.

Los pigmentos producidos de acuerdo con este invento tienen matices puros, que abarcan desde el rojo anaranjado hasta el violado, según la naturaleza de los substituyentes en la molécula de naft-[2,3-b-]indolizin-6,11-dion-12-carboxiarilamida y la técnica de acondicionamiento utilizada.

15. Se los puede elaborar con las técnicas de acondicionamiento conocidas, como por ejemplo molturación con una sal orgánica o inorgánica como el cloruro cálcico o el acetato sódico, con adición o sin adición de un disolvente orgánico tal como la dimetilnilina o el xileno, o bien mediante calentamiento con un disolvente de punto de ebullición elevado, como el nitrobenzeno o el alfa-cloronaftaleno. También,
20. si se desea, se los puede dispersar en agua, por ejemplo mediante molturación con bolas u otros medios conocidos,
25. en presencia de un agente dispersante, que pueda ser de tipo



aniónico, catiónico o no iónico.

Los pigmentos producidos de acuerdo con este invento son aptos, por ejemplo, para usar en la pigmentación de material orgánico hidrófobo de peso molecular levado,

5. como pinturas, barnices, tintas de imprenta, caucho, materiales poliméricos sintéticos, papel y material textil, y los productos pigmentados que con ellos se obtienen se distinguen de los colorantes y pigmentos conocidos del tipo de la naftindolizina por sus propiedades superiores de solidez,
10. en especial frente a la luz, al sobrelaqueado, a la migración y al calor y por la resistencia a los disolventes orgánicos como el tricloroetileno, el tolueno, el cellosolve, la metil-etilcetona, etc.

15. El invento se ilustra con más detalle en los ejemplos no limitativos que siguen. Las partes y los porcentajes que en ellos se indican están expresados en peso.

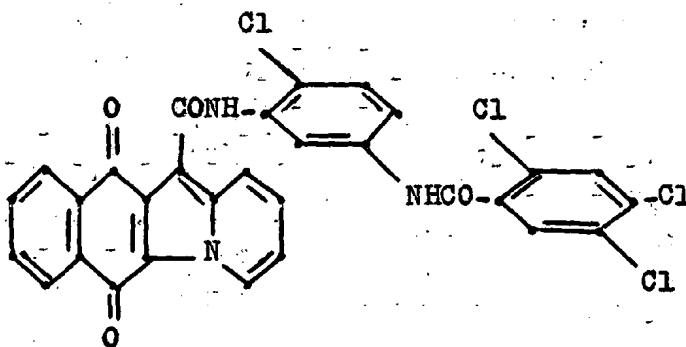
E J E M P L O 1

- 58 partes de 2,4,4',5-tetracloro-3'-aminobenzonilida se disolvieron en 1300 partes de o-diclorobenceno a 100°C
20. y se añadieron a una solución agitada de 46 partes de cloruro de ácido naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxílico en 2610 partes de o-diclorobenceno, a 100°C. Se sometió la mezcla a reflujo durante 17 horas y luego se la enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de filtrar y de lavar a
25. fondo con o-diclorobenceno, con éter de petróleo ligero, con etanol y con agua, se seco el producto y se obtuvieron 75,5 partes de cristales de color violado rojizo, en forma



de agujas y con punto de fusión superior a 300°C. El producto puede recristalizarse, si se desea, en nitrobenzeno y tiene la fórmula siguiente:

5.



10.

El pigmento resultante tiene excelente resistencia a los disolventes y, cuando se le incorpora a una tinta de imprenta, proporciona impresiones sobre papel de un violado rojizo que tiene excelente solidez a la luz. Las láminas de cloruro de polivinilo se tifican de matices rojo oscuros de gran solidez a la luz y a la emigración pigmentaria, mientras que la incorporación a un barniz al fuego da un colorido rojo oscuro de gran solidez a la luz y al sobrelaqueado.

15.

EJEMPLO 2

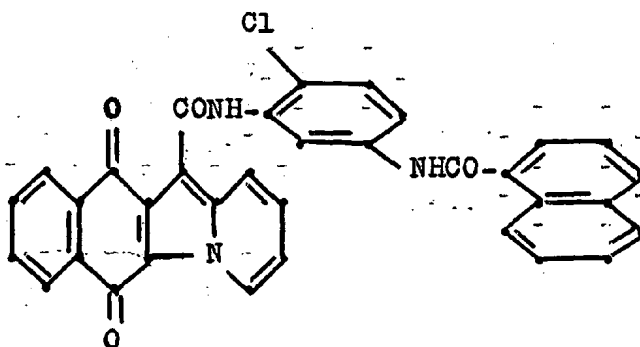
20.

65 partes de N-(3-amino-4-cloro)-fenil-1-naftamida se disolvieron en 100 partes de piridina a 100°C y se añadieron a una solución, agitada, de 61,9 partes de cloruro de ácido naft-[2,3-b]indolizina-6,11-dion-12-carboxílico en



5870 partes de o-diclorobenceno, a 100°C. Se sometió la mezcla a reflujo durante 4 horas y luego se la enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de filtrar y de lavar a fondo con o-diclorobenceno, con etanol y con agua, se secó el producto, lo que dio 97 partes de cristales en forma de agujas y de color rojo anaranjado, con punto de fusión superior a 300°C. El producto puede recristalizarse, si se desea, en nitrobenzono y tiene la fórmula siguiente:

10.



15.

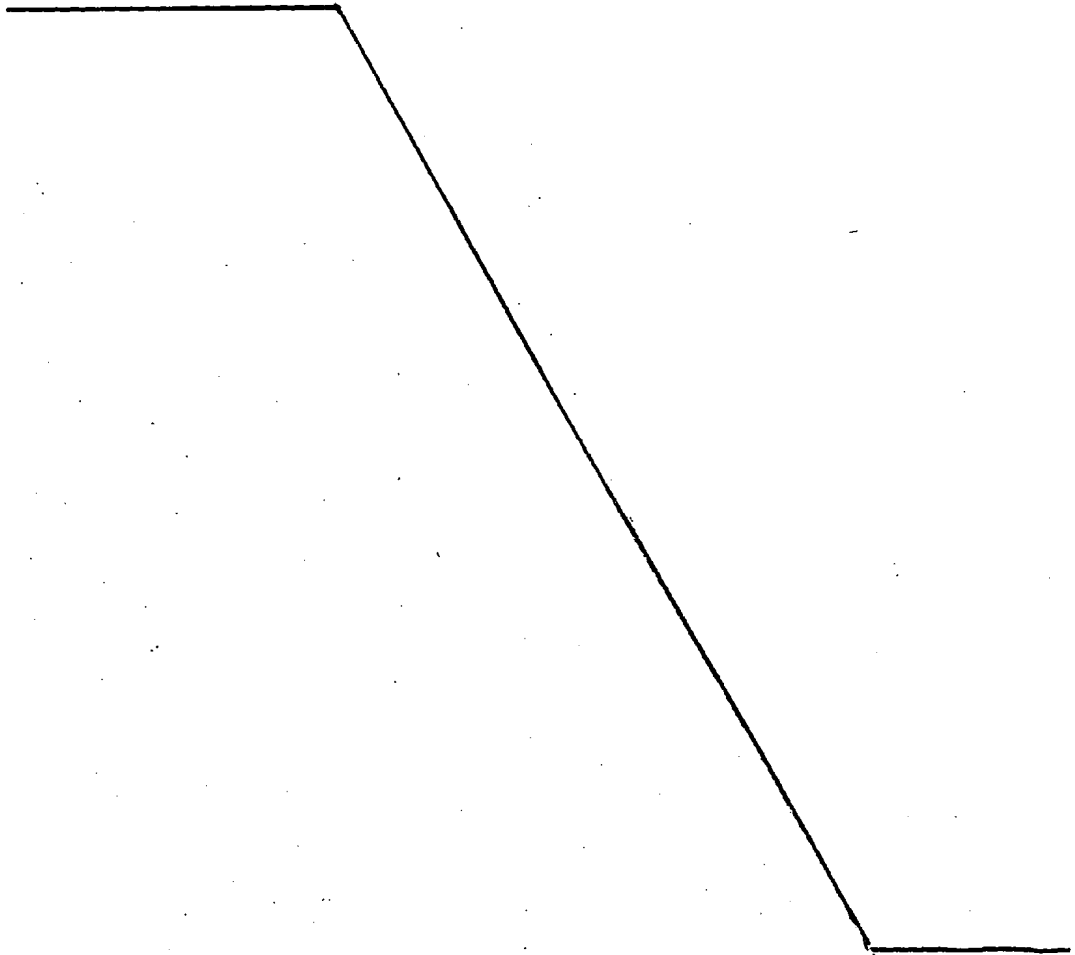
El pigmento resultante tinte las láminas de cloruro de polivinilo con matices escarlatas de gran solidez a la luz y, cuando se le incorpora a un barniz al fuego, se obtienen coloridos escarlatas de buena solidez a la luz y al sobrelaqueado.

20.

En la Tabla I que sigue se reseñan otros productos de propiedades tintóreas semejantes, obtenidos de la manera que acaba de describirse. Las aminofenilnaftamidas utilizadas en lugar de la N-(3-amino-4-cloro)-fenil-1-naftamida



se indican en la columna I. La columna II señala el color de las tintas de imprenta resultantes, mientras que las columnas III y IV señalan el color en el cloruro de polivinilo y el barniz al fuego, respectivamente. La columna V muestra las fórmulas de los pigmentos.



306914

TABLA I

306914



Elem- plo N°	I	II	III	IV	V
3		rojo	rojo esulfado	rojo esulfado	
5.		rojo	rojo esulfado	rojo esulfado	
10.		rojo	rojo	rojo	
15.		rojo	rojo	rojo	
20.		rojo	rojo	rojo	

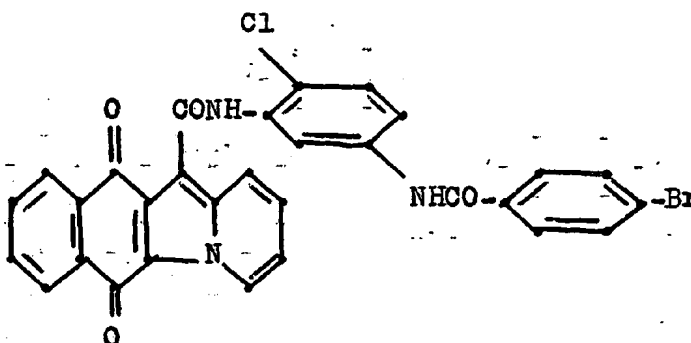
306914



EJEMPLO 5

Se efectuó el procedimiento del Ejemplo 2 empleando 72 partes de 4-bromo-4'-cloro-3'-aminobenzanilida en lugar de la N-(3-amino-4-cloro)-fenil-1-naftamida. Se obtuvieron 95 partes de cristales en forma de agujas de color rojo profundo y punto de fusión superior a 300°C, que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzeno. El producto tiene la fórmula siguiente:

10.



15.

El pigmento resultante da impresiones rojas, de buena solidez a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel; una lámina escarlata, de buena solidez a la luz cuando se le incorpora a cloruro de polivinilo y un colorido escarlata, de buena solidez a la luz y al sobrelaqueado, cuando se le incorpora a un barniz al fuego.

20.



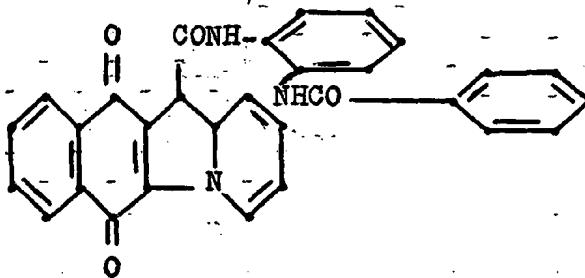
306014

EJEMPLO 6

5. A 100°C y agitando, se disolvieron en 5200 partes de o-diclorobenceno 92,85 partes de cloruro de ácido naft-[2,3-b-]indolizin-6,11-dion-12-carboxílico. A esto se agregaron 69,63 partes de 2'-aminobenzanilida y se sometió la mezcla a reflujo y agitación durante 17 horas. Después de enfriarla hasta la temperatura ambiente, se filtró el producto, se lavó este a fondo con alcohol y con agua y se le secó.

10. De este modo se obtuvieron 121 partes de agujas de color rojebronceado, que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzenceno; su punto de fusión es superior a 300°C y tienen la fórmula siguiente:

15.



20.

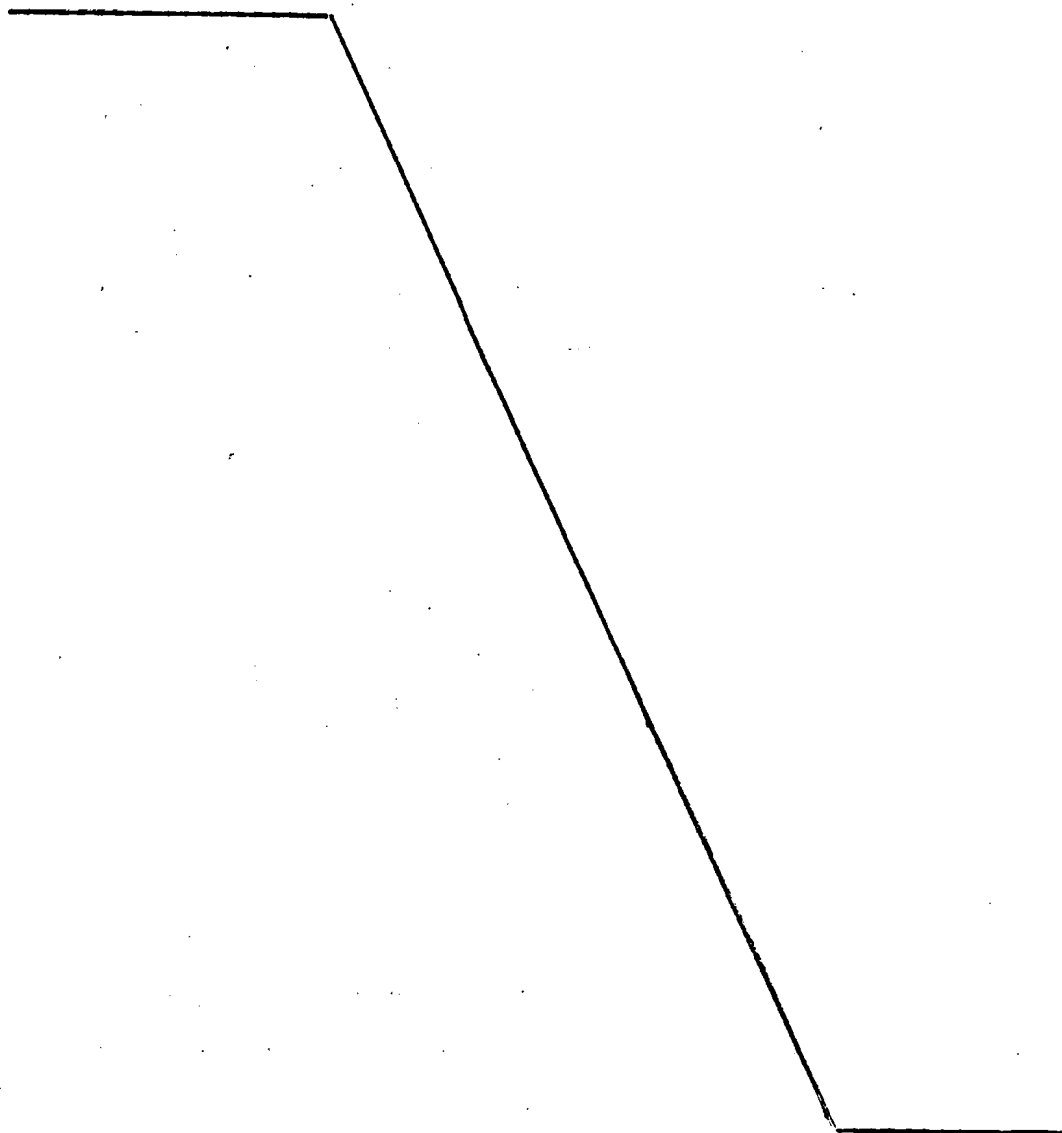
El pigmento resultante da impresiones de un violado rojizo de gran solidez a la luz cuando se le aplica como una tinta la papel. La incorporación al cloruro de polivinilo

306914



y al barniz al fuego da coloridos rojos de buena solidez a la luz.

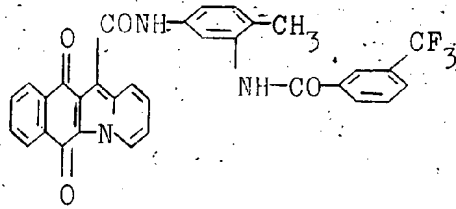
- Repitiendo el ejemplo, pero con el uso de cantidades equivalentes de las anillas correspondientemente substituidas, en lugar de la 2'-amino-benzenilida, se obtienen los pigmentos de las fórmulas:
- 5.



306914

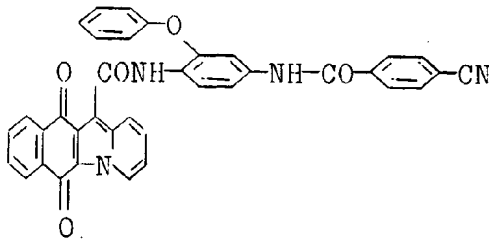


7



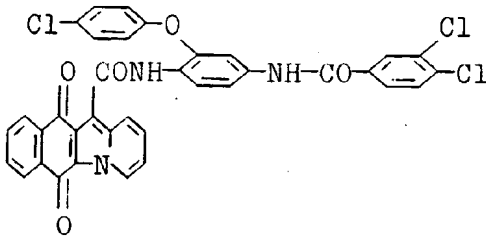
5.

8



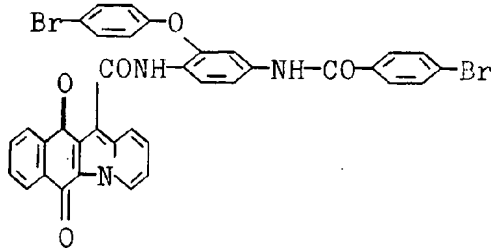
10.

9



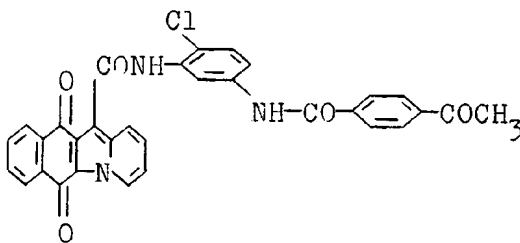
15.

10



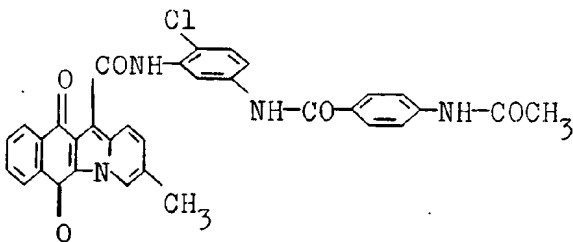
20.

11



25.

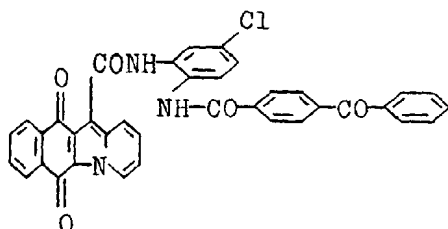
12



306914

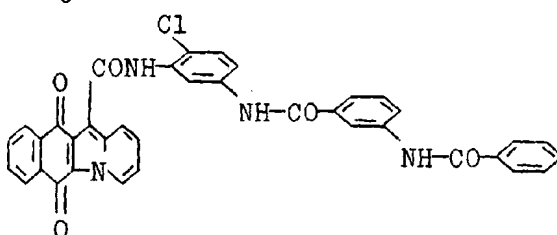


13



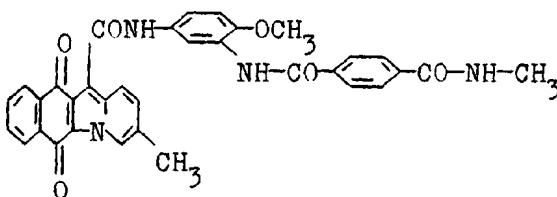
5.

14



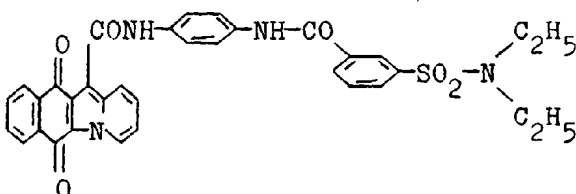
10.

15



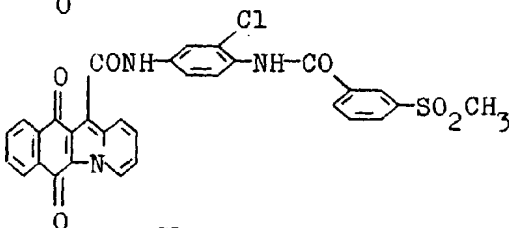
15.

16



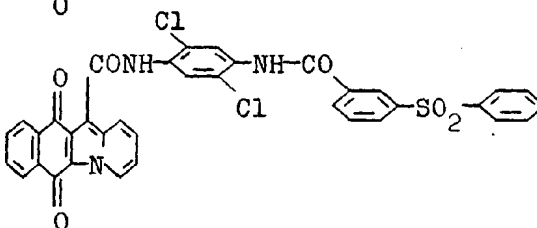
20.

17



18

25.

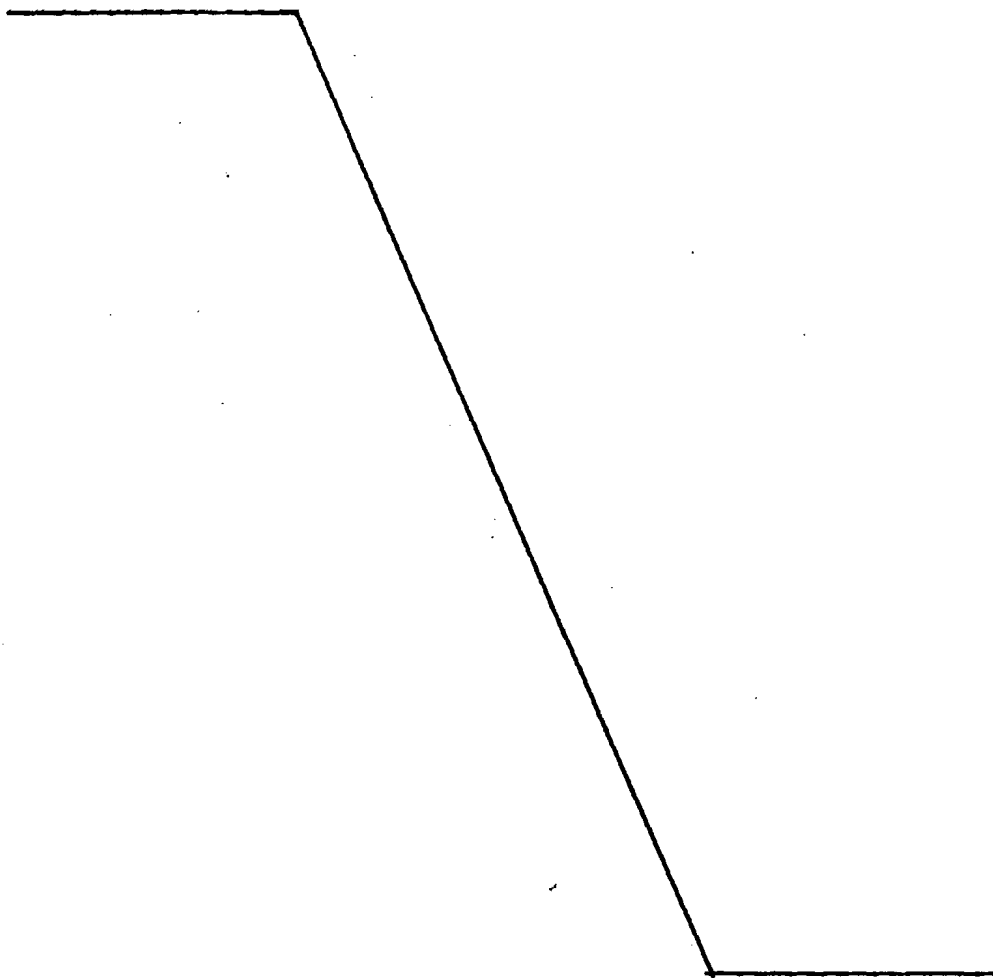


306914

69



En la Tabla II que sigue se reseñan otros productos de propiedades tintóreas semejantes, obtenidos de la manera que se ha descrito anteriormente. Las aminobenzanilidas utilizadas en lugar de la 2'-aminobenzanilida se indican en la columna I. La columna II señala el color de la tinta de imprenta resultante, mientras que las columnas III y IV muestran el color en el cloruro de polivinilo y el barniz al fuego, respectivamente. La columna V contiene las fórmulas de los pigmentos.



306914

TABLA II

306914



Ejempl- plo N°	I	II	III	IV	V
5.		rojo amarillo	rojo amarillo	Rojo amarillo	
10.		rojo	rojo	rojo	
20.		rojo	rojo	rojo	



306914

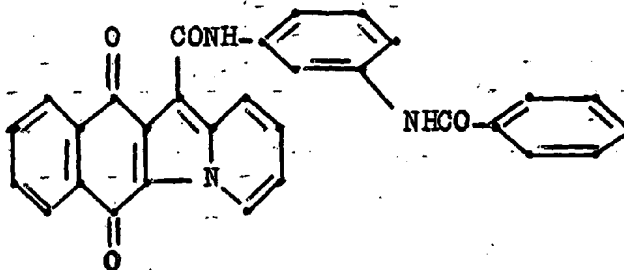
EJEMPLO 21

Se realizó el procedimiento del Ejemplo 6, empleando 69,63 partes de 3'-aminobenzonilida en lugar de la 2'-aminobenzonilida.

5. Se obtuvieron 123,4 partes de agujas de color rojo oscuro y punto de fusión superior a 300°C, que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzono.

El producto tiene la fórmula siguiente:

10.



15. El pigmento resultante da impresiones rojas de gran solidez a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel. La incorporación al cloruro de polivinilo y al barniz al fuego da coloridos rojos de gran solidez a la luz.

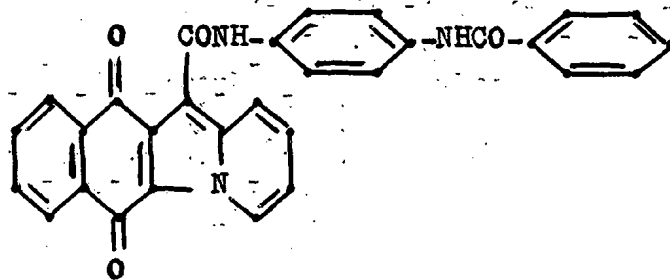


306914

EJEMPLO 22

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 6. empleando 84,8 partes de 4'-aminobenzilida en lugar de la 2'-aminobenzilida. Se obtuvieron 128 partes de agujas de color violado rojizo y punto de fusión superior a 300°C, que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzenceno. El producto tiene la fórmula siguiente:

10.



15.

El pigmento resultante da impresiones de un violado gris, muy sólidas a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel. Las láminas de cloruro de polivinilo se tiñen de matices violados rojizos de buena solidez a la luz, mientras que la incorporación al barniz al fuego da un colorido violado rojizo de buena solidez a la luz y al sobrelaqueado;

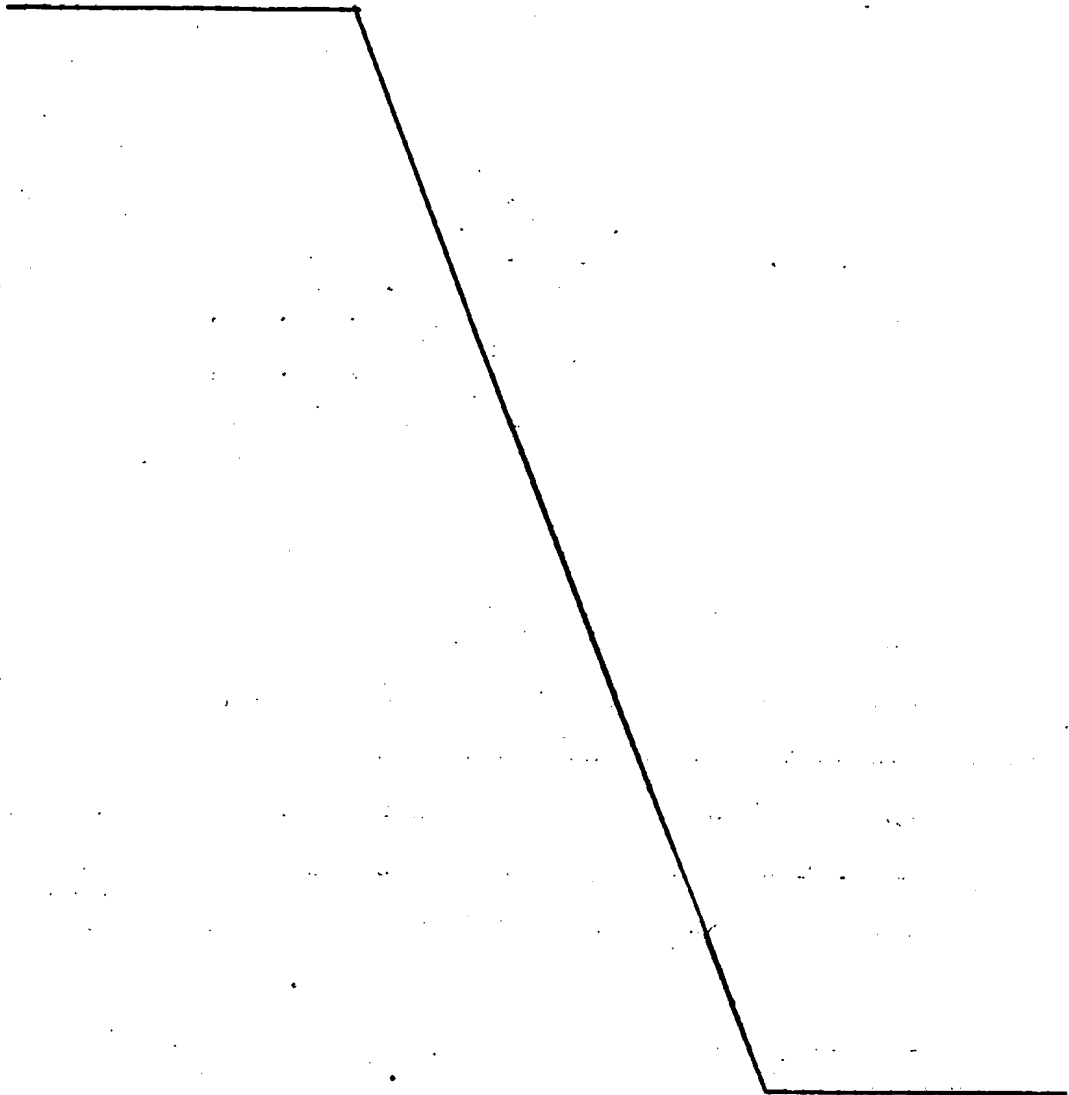
20.

En la Tabla III que sigue se reseñan otros productos de propiedades tintóreas semejantes, obtenidos de la

306914



manera que acaba de describirse. Las aminobenzanilidas utilizadas en lugar de la 4'-aminobenzanilida figuran en la columna I. La columna II indica el color de la tinta de imprenta resultante, mientras que las columnas III y IV indican el color en el cloruro de polivinilo y en el barniz al fuego, respectivamente. La columna V muestra las fórmulas de los pigmentos.



306914

- 30 - 51 -

TABLA III

306914



DIC-1



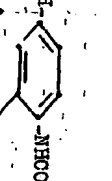


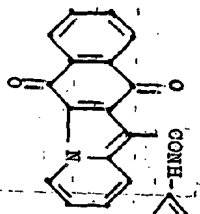
Ejem- plo N.º	I	II	III	IV	V	
25		rojo	escarlata	escarlata		
10.	24		violado rojizo	rojo	rojo	
15.	25		violado	rojo oscuro		
25.	25		violado	rojo oscuro		

306914

TABLA III  
(continuación)

306914



Ejempl. pl. N°	I	II	III	IV	V
5.	 <chem>Nc1ccc(NC(=O)O)c(Cl)c1</chem>	 <chem>Nc1ccc(NC(=O)O)c(Cl)c1</chem>	<p>violado rojizo rojizo</p>	<p>violado</p>	 <chem>Nc1ccc(NC(=O)O)c(Cl)c1</chem>
10.	 <chem>Nc1cccc(NC(=O)O)c1Cl</chem>	 <chem>Nc1cccc(NC(=O)O)c1Cl</chem>	<p>vio- lado rojizo oscuro</p>	<p>violado</p>	 <chem>Nc1cccc(NC(=O)O)c1Cl</chem>
20.					

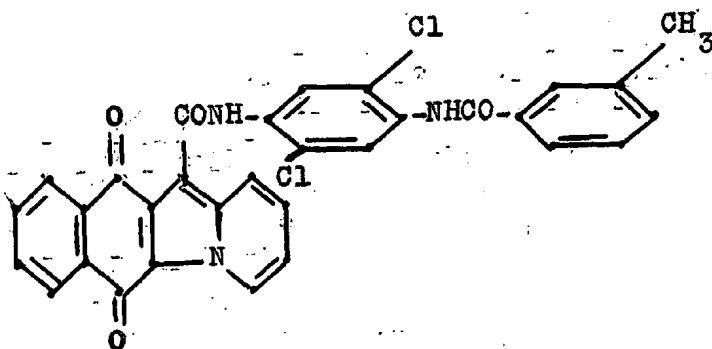


306914

E J E M P L O 28

5. A una solución agitada de 23,2 partes de cloruro de ácido naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxílico en 3900 partes de o-diclorobenceno, a 100°C, se añadieron 44,5 partes de 2',5'-dicloro-3-metil-4'-aminobenzanilida. Se sometió la mezcla a reflujo durante 17 horas y luego se la enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de filtrar y de lavar a fondo con alcohol y agua, se seco el producto.

10.



15.

20. El pigmento resultante da impresiones rojas de gran solidez a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel. Si, por métodos conocidos, por ejemplo mediante molturación con bolas y con una solución diluida de dinaf-tilmetan-sulfonato sódico, se dispersa el pigmento hasta que el tamaño de sus partículas es de 1 micra o menos y se incorpora la dispersión a una masa viscosa, se obtiene una fibra de color rojo brillante y buenas propiedades de solidez.



306914

EJEMPLO 29

5. Una mezcla de 14,34 partes de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 22,74 partes del derivado acetoacético de 2',5'-dicloro-3-metil-4'-aminobenzanilida, 9,6 partes de piridina y 30 partes de "Cellosolve" se sometió a reflujo durante 4 horas y luego se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de filtrar y de lavar a fondo con alcohol y agua, se secó el producto, con lo cual se obtuvieron 7,5 partes de un polvo cristalino rojo.

10.

La extracción con disolvente de la 12-acetilnaftindolizindiona así producida, seguida por cristalización del residuo en o-diclorobenceno, dió agujas rojas, de punto de fusión superior a 300°C e idénticas al producto obtenido en el Ejemplo 28.

15.

EJEMPLO 30

20. 35,7 partes de 2',5'-dicloro-3-metil-4'-aminobenzanilida se disolvieron en 650 partes de o-diclorobenceno a 100°C y se añadieron a una solución agitada de 36,0 partes de cloruro de ácido 3-metilnaft-[2,3,b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxílico en 3250 partes de o-diclorobenceno, a 100°C. Se sometió la mezcla a reflujo durante 6 horas y luego se la enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de filtrar y de lavar a fondo con alcohol y agua, se secó el producto.

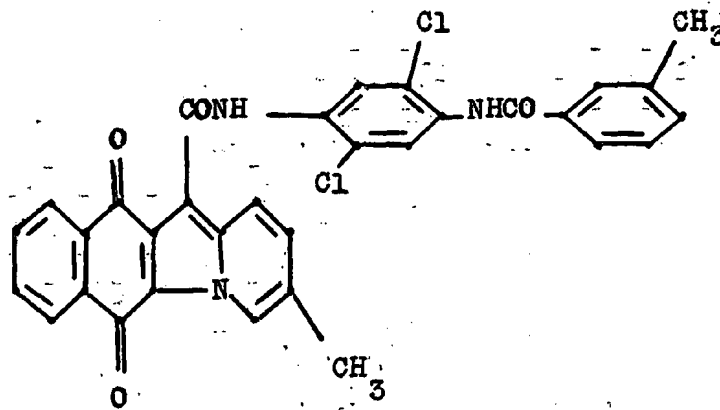
25.



306914

De esta manera se obtuvieron 40,0 partes de agujas rojas, con punto de fusión de 330° a 332°C y que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzeno. El producto tiene la fórmula siguiente:

5.



10.

15.

El pigmento resultante da impresiones rojas de gran solidez a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel.

E J E M P L O 31

20.

Se efectuó el procedimiento del Ejemplo 6 empleando 84,8 partes de 2'-cloro-4'-aminobenzanilida en lugar de la 2'-aminobenzanilida.

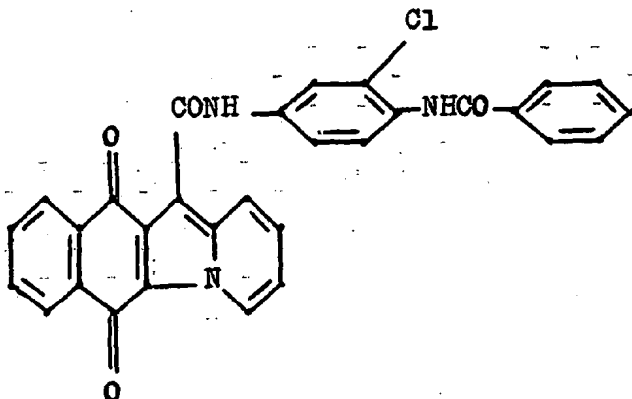
25.

Se obtuvieron 120 partes de agujas de color violado y con punto de fusión superior a 300°C, que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzeno. El producto tiene la fórmula siguiente:

306914



5.



10.

El pigmento resultante da impresiones violadas, de gran solidez a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel. Las láminas de cloruro de polivinilo se tiñen con matices violados de buena solidez a la luz, mientras que la incorporación al barniz al fuego da un colorido violado de buena solidez a la luz y al sobrelaqueado.

15.

E J E M P L O 32

20.

A una solución agitada de 31 partes de cloruro de ácido naft-[2,3-b]-indolizín-6,11-dión-12-carboxílico en 3900 partes de o-diclorobenceno, a 100°C, se añadieron 54 partes de 2',5'-dimetoxi-4'-aminobenzanilida. Después de someter la mezcla a reflujo durante 17 horas y de enfriarla luego hasta la temperatura ambiente, se filtró el producto, se le lavó a fondo con o-diclorobenceno, con alcohol y con agua y se le secó.

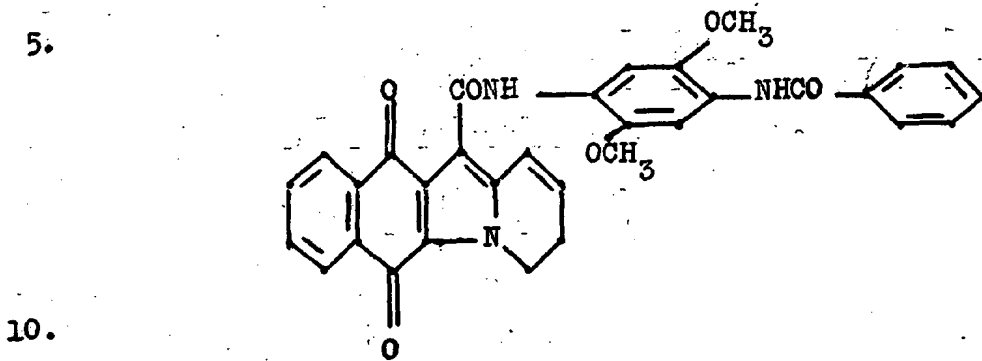
25.

De esta manera se obtuvieron 42 partes de agujas violadas, con punto de fusión superior a 300°C, que pueden recristalizarse, si se desea, en nitrobenzeno. El producto

306914



tiene la fórmula siguiente:



15. El pigmento resultante da impresiones violadas, de buena solidez a la luz, cuando se le aplica como una tinta al papel. La incorporación al cloruro de polivinilo y al barniz al fuego da coloridos violados, de buena solidez a la luz.

E J E M P L O 33

20. A una solución de 20,1 partes de cloruro de benzoilo en 440 partes de clorobenceno y 4,4 partes de piridina anhidra se añadieron 38,1 partes de naft-[2,3-b-]indolizin-6,11-dion-12-carboxi-(2'-amino)-amilida. Agitando, se sometió la mezcla a reflujo hasta que la reacción fué prácticamente completa y entonces se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente y se la filtró.

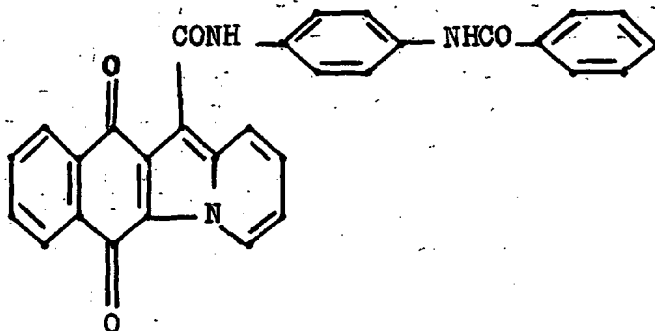
25. Se lavó el producto a fondo con clorobenceno y



306914

acetona y se le secó. De esta manera se obtuvieron 51,9 partes de un polvo de color violado rojizo, con punto de fusión superior a 300°C y de la fórmula:

5.



10.

El producto es idéntico al obtenido según el Ejemplo 22.

15.

Cuando se preparó el producto en forma finamente dividida por medio de molturación con acetato sódico anhidro en presencia de pequeñas cantidades de xileno y se le molió formando una pasta de imprimir con tinta de imprenta, se obtuvo una tinta de color violado grisáceo, que da sobre el papel impresiones de gran solidez a la luz.

20.

En este ejemplo se ha mencionado la naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxi-(2'-amino)-anilida. La preparación de este compuesto se expone seguidamente.

25.

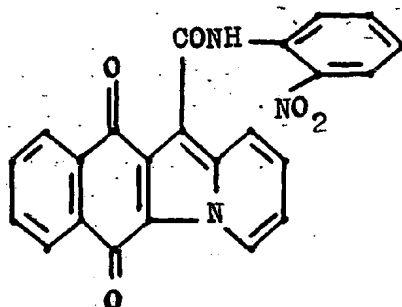
Se añadieron 27,6 partes de o-nitranilina a una solución de 30,95 partes de cloruro de ácido naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxílico en 1500 partes de clorobenceno, a 100°C. Se sometió la mezcla a refluxo y agitación durante 17 horas, se la enfrió luego a la temperatura ambien-



306914

te y se la filtró. Se lavó el producto a fondo con alcohol y con agua y se le secó. De esta manera se obtuvieron 38,3 partes de agujas de color rojo anaranjado, con punto de fusión superior a 300°C y de la fórmula

5.



10.

El compuesto nitro puede recrystalizarse del nitrobenzeno y tiene el siguiente análisis elemental, en peso:

15.

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u> (C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )
carbono	67.3%	67.15%
hidrógeno	3.2%	3.2%
nitrógeno	10.2%	10.2%

20.

Empleando cantidades equivalentes de las otras nitroanilinas en lugar de la o-nitroanilina en el procedimiento antes expuesto, pueden prepararse los correspondientes derivados nitro de la naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxanilida, como por ejemplo:

25.



306914

Nitroanilina

Características de la naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxi-(nitro)-anilida

- m-nitroanilina      agujas de color rojo ladrillo, con punto de fusión superior a 300°C
5. p-nitroanilina      agujas de color rojo oscuro, con punto de fusión superior a 300°C.

La reducción a la aminoanilida se efectúa de la manera siguiente:

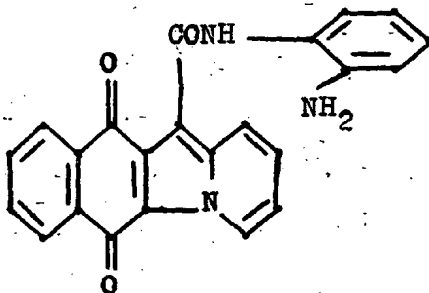
10.

A una solución acuosa, enérgicamente agitada, de 4000 partes de sosa cáustica al 5% a 70°C, se añaden en porciones 41,1 partes de naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxi-(2'-nitro)-anilida en polvo finamente dividido. Se añade en porciones a la suspensión hidrosulfito sódico hasta que la reducción es prácticamente completa, según se demuestra desarrollando con cloroformo un cromatograma en capa delgada de una muestra. Se filtra la suspensión violada, se la lava a fondo con agua y se la seca. De este modo se obtienen 38 partes de un polvo violado, con punto de fusión superior a 300°C y de la fórmula

15.

20.

25.



306914



La amina pudo cristalizarse en clorobenceno, para obtener placas de un violado profundo, y presentó el análisis elemental siguiente, en peso:

5.	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u> (C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
	carbano	72.1%
	hidrógeno	3.9%
	nitrógeno	10.8%

10.

Empleando por este procedimiento cantidades equivalentes de otras naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxi-(nitro)-anilidas, pueden prepararse las correspondientes naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxi-(amino)-anilidas.

15.

Naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxianilida

Características de la amina

3'-nitro

polvo cristalino de color violado rojizo, con punto de fusión superior a 300°C

20.

4'-nitro

polvo cristalino de color violado y punto de fusión superior a 300°C.

E J E M P L O 34

25.

A una solución de 15 partes de cloruro de benzoilo en 440 partes de clorobenceno y 4,4 partes de piridina anhidra se añadieron 38,1 partes de naft-[2,3-b-]indolizín-



306914

-6,11-dion-12-carboxi-(4'-amino)-anilida. Se sometió la mezcla a reflujo y agitación hasta que la reacción quedó prácticamente terminada y luego se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente y se la filtró.

5. Se lavó a fondo el producto con clorobenceno, con acetona y con agua y se le secó. De esta manera se obtuvieron 40 partes de un polvo violado, con punto de fusión superior a 300°C y que se recristalizó en nitrobenzenceno en forma de agujas de color violado. El producto es idéntico al obtenido según el Ejemplo 22.
- 10.

E J E M P L O 35

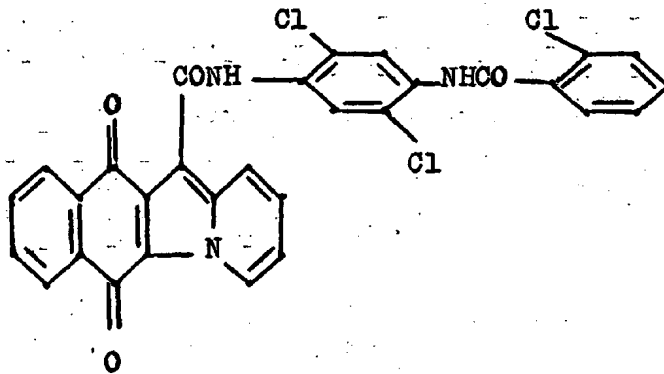
15. A una suspensión agitada de 29,1 partes de ácido naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxílico y 31,6 partes de 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida en 1500 partes de tolueno a 60°C, se añadió una solución de 60,5 partes de tricloruro fosfórico en 500 partes de tolueno. Se calentó la mezcla en reflujo durante 4 horas, se eliminó el tolueno por destilación con vapor, se filtró el producto, se le lavó a fondo con alcali diluido, con agua y con metanol y se le seco.
- 20.

25. Se obtuvieron 46 partes de un polvo rojo, con punto de fusión superior a 300°C. Recristalizándolo en nitrobenzenceno, se obtuvieron cristales rojos en forma de agujas, idénticos al producto 23 de la Tabla III y de fórmula:



306914

5.



-----

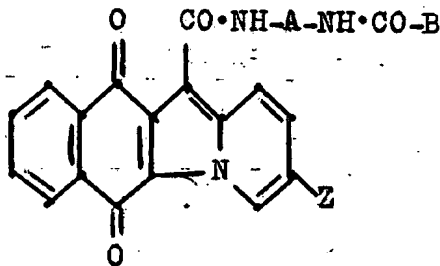


306914

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 48621/1963 del 10 de Diciembre de 1963.

- 5. 1. Un procedimiento para la producción de naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxiarilamidas de la fórmula I



10.

en que

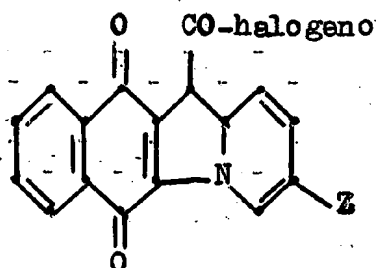
- A es un radical arileno insustituido o sustituido con uno o varios átomos de halógeno y/o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, ariloxi o ariloxi halogen-sustituido;
- 15. B es un grupo fenilo, alfa-naftilo e beta-naftilo, insustituido o sustituido con uno o varios átomos de halógeno y/o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, ciano, alcenoilo inferior, aroilo, carbamilo sustituido por alquilo inferior, sulfamilo sustituido por alquilo inferior, alquil-sulfónico inferior o aril-sulfonilo; y
- 20.

306914



Z es hidrógeno o alquilo inferior, caracterizado por hacerse reaccionar un haluro de ácido naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dión-12-carboxílico, de la fórmula II

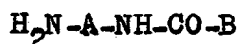
5.



(II)

10.

con una mono-N-aróil-arilendiamina de la fórmula III



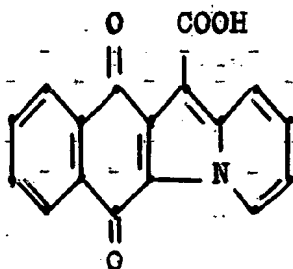
(III)

teniendo A, B y Z, en las fórmulas II y III, el significado que se ha expuesto en la fórmula I, en tanto que el halógeno es cloro o bromo.

15.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un ácido naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dión-12-carboxílico de la fórmula IV

306914



5. con una mono-N-aróil-arilendiamina de la fórmula III

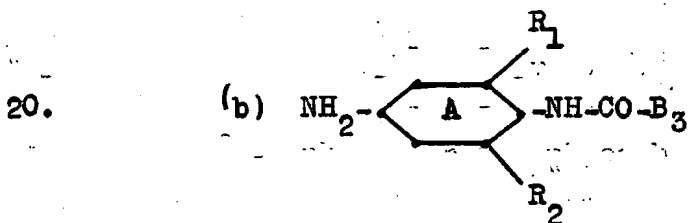
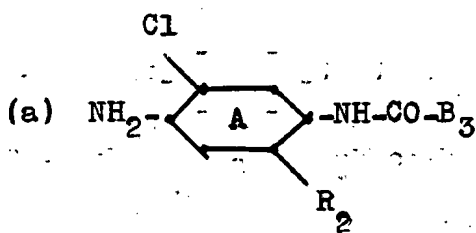


teniendo A, B y Z, en las fórmulas III y IV, el significado expuesto en la fórmula I.

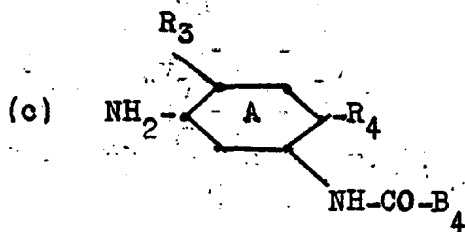
10. 3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por usarse tricloruro de fósforo como agente condensador.

4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, a 3, caracterizado por el uso de una amina de las fórmulas

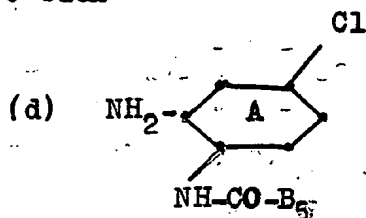
15. IIIa, b, c o d:



306914



5. o bien



10. en que

R<sub>1</sub> representa hidrógeno, cloro o bromo,

R<sub>2</sub> representa hidrógeno, cloro o bromo,

R<sub>3</sub> representa hidrógeno o cloro,

R<sub>4</sub> representa hidrógeno o metilo,

15. B<sub>3</sub> representa clorofenilo, bromofenilo, metilfenilo, naftilo o bromonaftilo,

B<sub>4</sub> representa clorofenilo, bromofenilo o metoxifenilo y

B<sub>5</sub> representa clorofenilo,

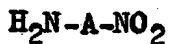
en concepto de mono-N-aróil arilendiamina.

20.

5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un haluro de ácido naft-[2,3-b]-indolizín-6,11-dion-carboxílico, de la fórmula II, con una nitroarilamina de la fórmula V



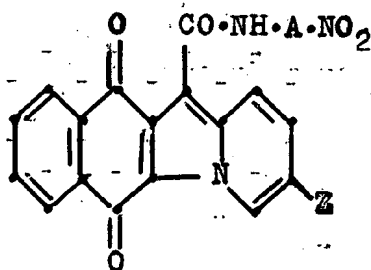
306914



(V)

por reducirse la nitroarilamida resultante, de la fórmula VI

5.

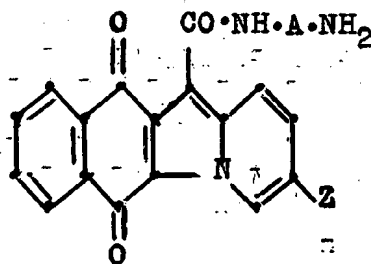


(VI)

10.

para producir la correspondiente amino-arilamida de la fórmula VII

15.



(VII)

20. y por acilarse este producto con un haluro de acilo de la fórmula VIII



(VIII)

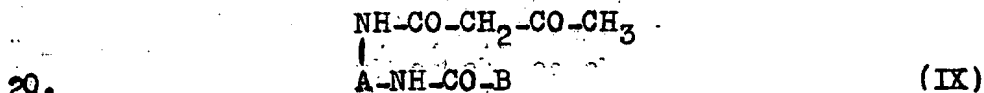


para producir la naft-[2,3-b]-indolizin-6,11-dion-12-carboxiarilamida de la fórmula I, teniendo A, B y Z, en las fórmulas V, VI, VII y VIII, el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula I.

5. 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, a 5, en el que los reactivos se calientan junto en un líquido orgánico prácticamente anhidro y prácticamente inerte en las condiciones de la reacción.

10. 7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que la reacción se efectua en presencia, como agente combinador de ácido, de piridina, acetato sódico anhidro o un exceso del reactivo mono-N-aróil-arilendiamina sobre la cantidad estequiométrica.

15. 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar una acetoacetilamine-benzanilida o una acetoacetilamino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida de la fórmula IX



con un compuesto de 1,4-naftoquinona y con una piridina de la fórmula X

25.



(X)



304

en que A, B y Z tienen el significado que se ha expuesto en la fórmula I.

5. 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que se caracteriza por el uso de una 2,3-dihalo-1,4-naftoquinona en concepto de compuesto de 1,4-naftoquinona.

10. 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que se caracteriza por el uso de piridina o beta-picolina en concepto de compuesto piridinico.

10. 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la reacción se efectua en un disolvente que es prácticamente inerte en las condiciones de la reacción.

13. Un procedimiento para la producción de naft-[2,3-b-]indolizín-6,11-dion-12-carboxiarilemidas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 51 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

9 DIC 1954

p.a.

JAIME ISERN

P. P.