

318115



318115

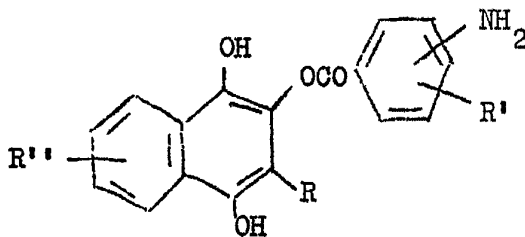
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE AMINO BENZOATOS DE 2-OXI-1,4-NAFTOHIDROQUINONAS", a favor de la firma de Liechtenstein FINANZ UND KOMPENSATIONS ANSTALT, domiciliada en Vaduz (Liechtenstein).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención concierne a la preparación de un nuevo tipo de éster que tiene la fórmula general,



318115



en la cual R puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo y R' y R'' pueden ser dos átomos de hidrógeno, dos grupos alcoholos o dos grupos alcoxilos.

5. El procedimiento de preparación de ésteres del tipo citado se basa en la reacción de un derivado conveniente 2-oxi-1,4-naftoquinónico con el cloruro de un ácido nitrobenzoico, en un disolvente inerte (como el benceno, el cloroformo, el tetrahidrofurano, etc.) en presencia de una amina terciaria (como la piridina, la trietilamina, la dietilanilina, etc.). Se obtienen así
10. los ésteres nitrobenzoicos correspondientes, con rendimientos que varían entre el 80% y el 95%.

Los ésteres nitrobenzoicos de 2-Oxi-1,4-naftoquinonas son reducidos catalíticamente por el hidrógeno en un disolvente inerte (por ejemplo dioxnane, tetrahidrofurano, etc.) en presencia de
15. un catalizador a base de un metal finamente subdividido (por ejemplo, platino, paladio, nickel) bajo una presión de 1 a 10 atmósferas y a una temperatura de 20° a 60°C. El sistema naftoquinónico es así reducido al sistema naftohidroquinónico por absorción de un mol de hidrógeno por un mol de éster. La reducción continúa y se detiene después de la absorción de otros tres moles de
20. hidrógeno correspondientes a la reducción del grupo nitrico. Se llega así a los ésteres del tipo de la fórmula anteriormente citada, con rendimientos del orden del 70-80%.

El procedimiento está ilustrado con los ejemplos siguientes:

25. EJEMPLO I

En un matraz de un litro, provisto de un refrigerante cerrado con cloruro de calcio, se hace refluir durante una hora una solución de 50 gr. de 2-oxi-1,4-naftoquinona seca, 55 gr. de cloruro de p-nitrobenzoico y 30 gr. de piridina (secada por destilación sobre el NaOH) en 300 ml. de benceno (secado sobre sodio).
30.

318115



- Después de refrigerarlo se recoge el precipitado por filtración a aspiración y se le lava con dos porciones de 50 ml. cada una de benceno. El filtrado se concentra a 50 ml. por destilación; el precipitado es filtrado de nuevo y lavado con dos porciones de 20 ml., cada una, de benceno. Los dos precipitados reunidos son suspendidos en 500 ml. de agua destilada; se agita la suspensión durante 10 minutos, de manera que se disuelva completamente el cloruro de piridina, se recoge seguidamente la suspensión por filtración a aspiración y se la lava con agua destilada hasta la desaparición de la reacción de los cloruros. El producto, secado en una estufa a 90°C., está constituido por 84 gr. de p-nitrobenzoato de 2-oxi-3-metil-1,4-naftoquinona, cristales amarillos, F= 178°C.-182°C. Esta cristalizado por una solución en cloroformo en ebullición, seguido de una disolución con etanol y funde alrededor de los 180°C-182°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- Una solución de 50 gr. de p-nitrobenzoato de 2-oxi-3-metil-1,4-naftoquinona en 500 ml. de dioxano puro se trata por 0'5 gr. de bioxido de platino y agitada en presencia de hidrógeno a la presión ordinaria y a temperatura de 50°C, midiendo la absorción del gas. Esta absorción se detiene después que lo han sido 13 l. y esto necesita de 3 a 4 horas. Se filtra para eliminar al catalizador y se diluye lo filtrado en dos litros de éter de petróleo (punto de ebullición de 40 a 70°C).
- 20.

- Se separa una capa oleosa; se decanta el líquido que se encuentra debajo y se recobra el residuo por 200 ml. de benceno, calentandolo durante algunos minutos a ebullición. Después de enfriarlo se recoge el precipitado por medio de filtración con aspiración, y se le lava con 100 ml. de benceno, obteniéndose el 2-(p-aminobenzoato) de 2-oxi-3-metil-naftohidroquinona, conteniendo una molécula de dioxano de cristalización, que se elimina
- 25.
- 30.

318115⁴ 00



por secado al vacio a 80°C. El residuo es un polvo blanco grisáceo que funde entre 214 y 218°C y se descompone, pudiéndose recristalizar a partir de una mezcla de acetona y ciclohexano.

EJEMPLO II

5. Se hace refluir durante 45 minutos una solución de 10 gr. de 2-oxi-1,4-naftoquinona, 12 gr. de cloruro de p-nitrobenzoico y 8 ml. de piridina en 100 ml. de benceno. Se trata seguidamente como en el Ejemplo I, obteniéndose, después del tratamiento por agua, 16,2 gr. de p-nitrobenzoato de 2-oxinaftoquinona en prismas amarillos, que, después de una cristalización a partir del cloroformo, funden a 190°C-192°C.

10. Se hidrogenan 10 gr. de este producto en 100 ml. de dioxano en presencia de 0,1 gr. de bióxido de platino a 5 atm. de presión y a 40°C. de temperatura. La absorción de cuatro equivalentes molares de hidrógeno significa el final de la fase, filtrándose y evaporando el resultado en un evaporador giratorio, a 15 mm. de presión. Se recobra el residuo por 50 ml. de benceno y se le seca al vacio a 60°C. Se obtiene así el 2-(p-aminobenzoato) de 2-oxinaftohidroquinona (8,5 gr.) en polvo rosa claro; F= 200°C-202°C con descomposición.

EJEMPLO III

25. Se hace refluir durante 30 minutos una solución de 30 gr. de 2-oxi-3-metil-1,4-naftoquinona, 35 gr. de cloruro de m-nitrobenzoico y 20. ml. de piridina anhidra en 250 ml. de tetrahidrofurano seco. Se filtra en caliente para eliminar el cloruro de piridina insoluble. Lo filtrado se seca por destilación a baño-maria y el residuo es recuperado por 100 ml. de etanol, haciendosele hervir durante 10 minutos. Después de refrigerar se recoge un precipitado cristalino amarillo, constituido por m-nitrobenzoato de 2-oxi-3-metil-1,4-naftoquinona; F=167°C-169°C. Una solución de
- 30.

310115



- 10 gr. de este compuesto en 200 ml. de tetrahidrofurano puro y seco se hidrogena en presencia de 1 gr. de paladio sobre carbón al 10% a temperatura y presión ordinarias. Cuando la absorción del hidrógeno se detiene (al cabo de aproximadamente dos horas)
5. se filtra y se evapora lo filtrado hasta la sequedad bajo presión reducida en corriente de nitrógeno. El residuo se recupera con 100 ml. de benceno, se recoge por filtración y se seca al vacío a 70°C; el producto final es un polvo blanco constituido por 2-(m-aminobenzoato) de 2-oxi-3-metil-naftohidroquinona,
10. F= 174°C-178°C con descomposición.

EJEMPLO IV

- A partir de 10 gr. de 2-oxinaftoquinona, 12 gr. de cloruro de m-nitrobenzoico y 8 ml. de piridina anhidra se obtiene, operando como se ha descrito en el Ejemplo I, el m-nitrobenzoato
15. de 2-oxinaftoquinona de cristales amarillos y F=187°C-189°C. La reducción se efectúa tal como se ha descrito en el Ejemplo II, pero empleando 10 gr. de nitro-éster, 200 ml. de dioxano y 0.2 gr. de bióxido de platino. Se obtiene así el 2-(m-aminobenzoato) de 2-oxinaftohidroquinona, F=214°C-216°C con descomposición.

20. EJEMPLO V

- A partir de 10 gr. de 2-oxi-3-metil-1,4-naftoquinona, 11 gr. de cloruro de o-nitrobenzoico, 6 gr. de piridina y 100 ml. de benceno se obtiene, operando como en el Ejemplo I, el o-nitrobenzoato de 2-oxi-3-metil-1,4-naftoquinona, F=178°C-180°C. Diez gr. de
25. este último en 100 ml. de dioxano son reducidos como se ha descrito en el Ejemplo I, dando 2-(o-aminobenzoato) de 2-oxi-3-metil-naftohidroquinona, F= 168°C-172°C. con descomposición.

316115-4

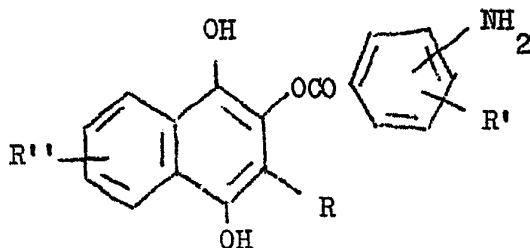


N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente austriaca nº 8472/64, depositada el 5 de Octubre de 1964, y que se declara como nuevo y de propia invención lo que comprende las rei

5. vindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento de preparación de aminobenzoatos de 2-oxi-1,4-naftohidroquinonas, que responden a la fórmula general siguiente,



10. en la que R puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo y R' y R'' pueden ser átomos de hidrógeno, grupos alcoholos o grupos alcóxilos, c a r a c t e r i z a d o por la reacción, en una primera fase, de un cloruro del ácido nitrobenzoico con un 2-oxi-1,4-naftoquinona, de manera que se obtengan los ésteres nitrobenzoicos correspondientes y, en una segunda fase, por una hidrogenación catalítica de los ésteres nitrobenzoicos así obtenidos, de ma

15. nera que ella reduzca sea el sistema quinónico sea el grupo nítrico de los referidos ésteres.

2.- Procedimiento de preparación de aminobenzoatos de 2-oxi-1,4-naftohidroquinonas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid,

318115



....., a 4 de Octubre de 1965

FINANZ UND KOMPENSATIONS ANSTALT

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Jaime Isern", written over a horizontal line.