



Case 5855/E

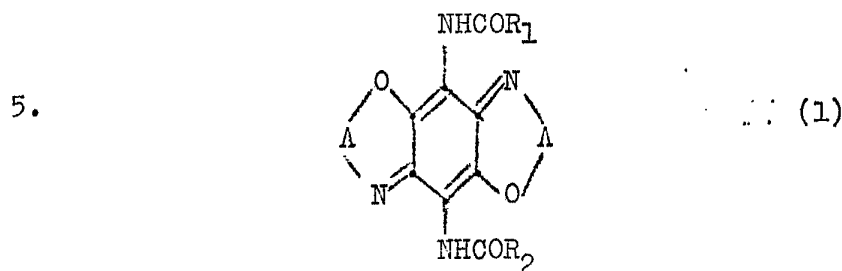
336019

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DIOXACINICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos colorantes dioxacínicos de la fórmula



en la que

- A significa un radical o-arilénico;
10. R₁ significa un radical heterocíclico; y

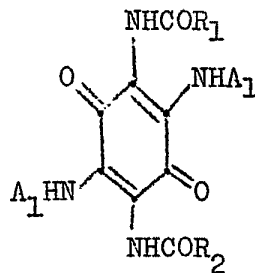


336019

R_2 significa un radical heterocíclico o un radical arílico,

si se somete una 3,6-bis-(aroilamino)-1,4-benzoquinona de la fórmula

5.



10.

en la que

R_1 y R_2 tienen el significado que ya se ha expuesto, mientras que

A_1 significa un radical arílico que en posición

15.

orto respecto al grupo imínico presenta preferentemente un grupo de éter,

a una operación de cierre del anillo, conducente a dioxasinas.

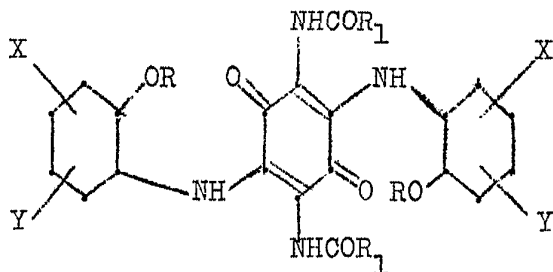
20.

Las 3,6-bis-(aroilamino)-1,4-benzoquinonas que cabe emplear como materias de partida corresponden de preferencia a la fórmula



336019

5.



(2)

en la que

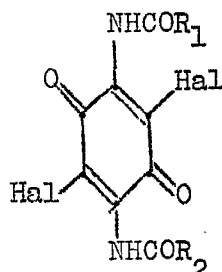
10. R_1 significa un radical heterocíclico;
R significa un radical alquílico o arílico;
X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico, aralcoxílico, ariloxílico, carboalcoxílico, carbofenoxílico, nitro, cianógeno, acilamínico, trifluorometílico, alquilsulfónilico, arilsulfonílico, arílico, alquilmercáptico o arilmercáptico;
15. Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o nitro.

20.

Las 3,6-bis-(aroylamino)-1,4-benzoquinonas pueden obtenerse convenientemente por condensación de un mol de una p-benzoquinona de la fórmula



336019



(3)

5.

con dos moles de una arilamina que presente en posición orto respecto al grupo aminico un grupo de éter, en particular de un o-alcoxi- o bien o-fenoxi-aminobenceno. A título de ejemplos cabe citar las arilaminas siguientes:

10.

- el 1-amino-2-metoxibenceno,
- el 1-amino-2,3-dietoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-dimetoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-dietoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-difenoxibenceno,
- el 1-amino-2,5-difenoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-dietoxi-5-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4-difenoxi-5-clorobenceno,

15.

- el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxibenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-3-metilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-metilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-3-clorobenceno,

20.

- el 1-amino-2-metoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno,

25.



336019

- el 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-benzoilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-acetilbenceno;
- el 1-amino-2-metoxi-4-cianobenceno,
- 5. el 1-amino-2-metoxi-5-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-fenilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-fenilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-trifluorometilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-carboalcoxibenceno,
- 10. el 1-amino-2-metoxi-5-carbofenoxibenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-acetilaminobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-benzoilaminobenceno,
- el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-acetilaminobenceno,
- el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-benzoilaminobenceno,
- 15. el 1-amino-2,5-dietoxi-4-benzoilaminobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-benzoilamino-5-metilbenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-benzoilamino-5-clorobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-benzoilaminobenceno,
- la 1-amino-2-metoxinaftalina y
- 20. la 2-amino-1-metoxinaftalina.

El radical heterocíclico R_1 de los compuestos de las fórmulas (1) a (3) constituye preferentemente un radical heterocíclico monocíclico. Como ejemplos cabe mencionar los radicales de los ácidos carboxílicos siguientes:

25. ácido furan-2-carboxílico,

336019



5. ácido tiofen-2-carboxílico,
ácido 2-carbometoxitiofen-5-carboxílico,
ácido 2-feniltiofen-5-carboxílico,
ácido piridín-2-carboxílico,
ácido piridín-3-carboxílico,
ácido piridín-4-carboxílico,
ácido quinolin-2-carboxílico,
ácido 2-fenilquinolin-4-carboxílico,
ácido 2-feniltiazol-4-carboxílico y
10. ácido 1-fenil-1,2,3-triazol-4-carboxílico:

15. El cierre del anillo dioxacínico se efectúa convenientemente a temperaturas de 150 a 200°, en un disolvente orgánico inerte, como o-diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenceno, naftalina o cloronaftalina, eventualmente en presencia de un cloruro de ácido, por ejemplo cloruro de benzoílo, cloruro de ácido p-toluensulfónico o cloruro de tionilo.

20. Para simplificar la síntesis, la reacción de la dicloro-diacilamino-1,4-benzoquinona de la fórmula (3) con la arilamina y el cierre consecutivo del anillo para formar la dioxacina pueden efectuarse sin aislamiento del producto intermedio, en el mismo recipiente.

25. Los productos obtenidos constituyen valiosos colorantes rojos hasta azules, que sirven sobre todo de pigmentos y que pueden emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente di-



- vidida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o para teñir superpoliamidas o respectivamente superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para preparar barnices coloreados
5. o formadores coloreados de barnices, soluciones coloreadas y productos coloreados a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o resinas artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolenfinas, como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Pueden emplearse además ventajosamente en la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas laminadas.
- 10.
15. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20. E J E M P L O 1

- Agitando, se calientan a 200°, durante 60 minutos, 10,3 partes de 2,5-dibromo-3,6-bis-(2-tiofenoil-amino)-1,4-benzoquinona y 7,4 partes de 2,4-dietoxianilina en presencia de 6,6 partes de acetato sódico anhidro y en
25. 120 partes de alfa-cloronaftalina. Después de la formación de la etapa dianílica, se produce directamente durante 30



336019

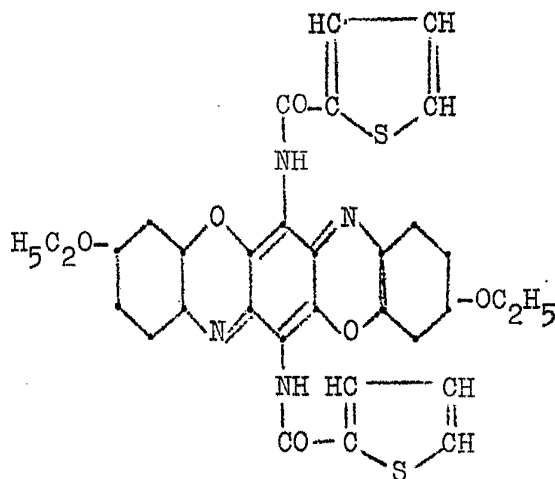
minutos, a temperatura de 200 a 210°, el cierre del anillo para la dioxacina. El pigmento rojo, homogéneamente cristallino, se separa por filtración a 120°, se lava con alfa-cloronaftalina caliente, con metanol, con agua y otra vez con metanol y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°. En división fina, tinte las láminas de cloruro de polivinilo con tonos rojo escarlata de muy buena solidez a la migración y a la luz.

El pigmento tiene la fórmula

10.

15.

20.



25.

- 2,5-dimetoxianilina,
- 4-cloro-2,5-dietoxianilina,



336019

- 2,4-dimetoxianilina,
2,4-difenoxianilina,
2-fenoxi-5-trifluorometilanilina,
2-fenoxi-5-carboetoxianilina o
5. 2-fenoxi-5-carbofenoxianilina;

o si, en lugar de la 2,5--dibromo-3,6-bis-(2-tiofenoilamino)-
1,4-benzoquinona, se emplea una cantidad equivalente de

- 2,5-dibromo-3,6-bis-(2-furanoilamino)-1,4-benzoquinona,
10. 2,5-dibromo-3,6-bis-(nicotinoilamino)-1,4-benzoquinona,
2,5-dibromo-3,6-bis-(isonicotinoilamino)-1,4-benzoqui-
nona o
2,5-dibromo-3,6-bis-(picolinoilamino)-1,4-benzoquinona.

15. EJEMPLO 2

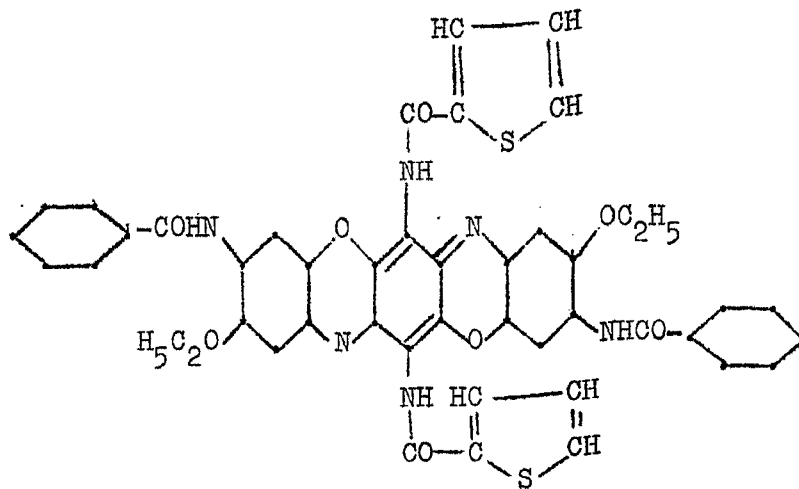
Agitando, se calientan a 200° durante 60 mi-
nutos 10,3 partes de 2,5-dibromo-3,6-bis-(2-tiofenoilamino)-
-1,4-benzoquinona y 13 partes de 2,5-dietoxi-4-benzoilamino-
20. anilina, en presencia de 6,6 partes de acetato sódico anhi-
dro y en 150 partes de alfa-cloronaftalina. Después de la
formación de la etapa dianílica, se produce durante 30 mi-
nutos, a temperatura de 200 a 210°, directamente el cierre
del anillo para la dioxacina. El pigmento azul, cristalino,
25. se separa a 120° por filtración, se lava con alfa-cloronaf-
talina caliente, con metanol, con agua y otra vez con meta-
nol y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°.



336019

El colorante, de la fórmula

5.



10.

15.

constituye un pigmento azul rojizo, que es difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes usuales y que tinte las láminas de cloruro de polivinilo con matices azules rojizos de muy buenas propiedades de solidez a la luz, a la migración y al sobrelaqueado.

20.

Se obtienen pigmentos en la gama de matices rojo, violado hasta azul y de propiedades de solidez semejantes si, en lugar de la 2,5-dietoxi-4-benzoilaminoanilina, se emplea una cantidad equivalente de

25.

- 2,5-dimetoxi-4-benzoilaminoanilina,
- 2-metoxi-5-metil-4-benzoilaminoanilina,
- 2-metoxi-5-cloro-4-benzoilaminoanilina,
- 2,5-dietoxi-4-(4'-cloro)-benzoilaminoanilina,

336019



2,5-dietoxi-4-(4'-metoxi)-benzoilaminoanilina,
2,5-dietoxi-4-(4'-carbometoxi)-benzoilaminoanilina,
2,5-dietoxi-4-acetilaminoanilina o
2,5-dimetoxi-4-formilaminoanilina;

5. o si, en lugar de la 2,5-dibromo-3,6-bis-(2-tiofenoilamino)-
-1,4-benzoquinona, se emplea una cantidad equivalente de
2,5-dibromo-3,6-bis-(2-furanoilamino)-1,4-benzoquinona.

E J E M P L O 3

10.

En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, se calientan 8,6 partes de 2,5-dicloro-3,6-bis-(2-tiofenoilamino)-1,4-benzoquinona y 7,4 partes de 2,4-dietoxianilina en presencia de 6,6 partes de acetato sódico anhidro y en 120 partes de alfa-cloronaftalina. El producto de la reacción se somete a elaboración final análoga a la del Ejemplo 1. Su fórmula es la misma que la del pigmento obtenido según dicho Ejemplo 1.

15.

20. E J E M P L O 4

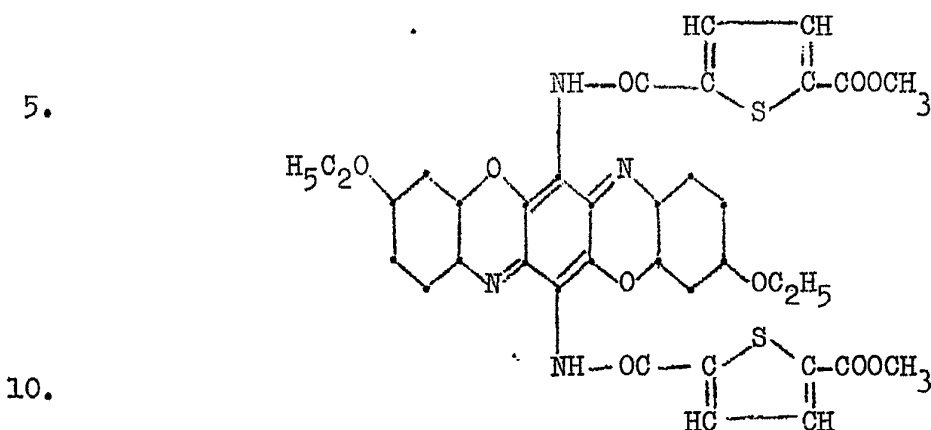
Se calientan, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, 10,9 partes de 2,5-dicloro-3,6-bis-(5-carbometoxi-2-tiofenoilamino)-1,4-benzoquinona y 7,4 partes de 2,4-dietoxianilina en presencia de 6,6 partes de acetato sódico anhidro y en 120 partes de alfa-cloronaftalina. El producto de la reacción se somete a elaboración final aná-

25.



336019

loga a la del Ejemplo 1. El nuevo pigmento tiene la fórmula



15. En división fina, tiñe el cloruro de polivini-
nilo con tonos de rojo escarlata que tiene buena solidez a
la migración y a la luz.

Si, en lugar de la 2,4-dietoxianilina, se em-
plea una cantidad equivalente de 2,5-dietoxianilina, se ob-
tiene un pigmento de matiz parecido y propiedades de solidez
semejantes.

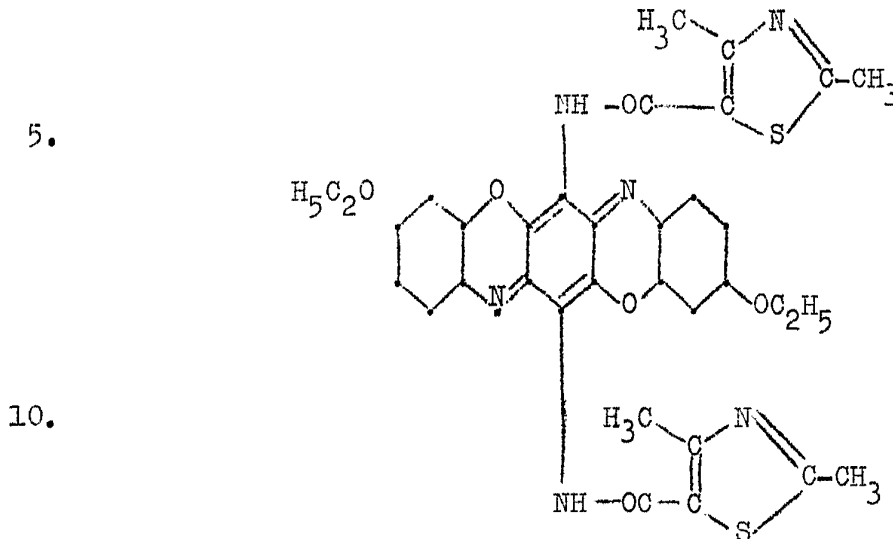
20. E J E M P L O 5

25. De la manera que se ha descrito en el Ejemplo
1, se calientan 9,7 partes de 2,5-dicloro-3,6-bis-(2,4-di-
metil-5-tiazolilamino)-1,4-benzoquinona y 7,4 partes de
2,4-dietoxianilina en presencia de 6,6 partes de acetato
sódico anhidro y en 120 partes de alfa-cloronaftalina. Se



336019

obtiene el pigmento de la fórmula



que tiñe el cloruro de polivinilo con tonos sólidos de rojo
15. escarlata.

E J E M P L O 6

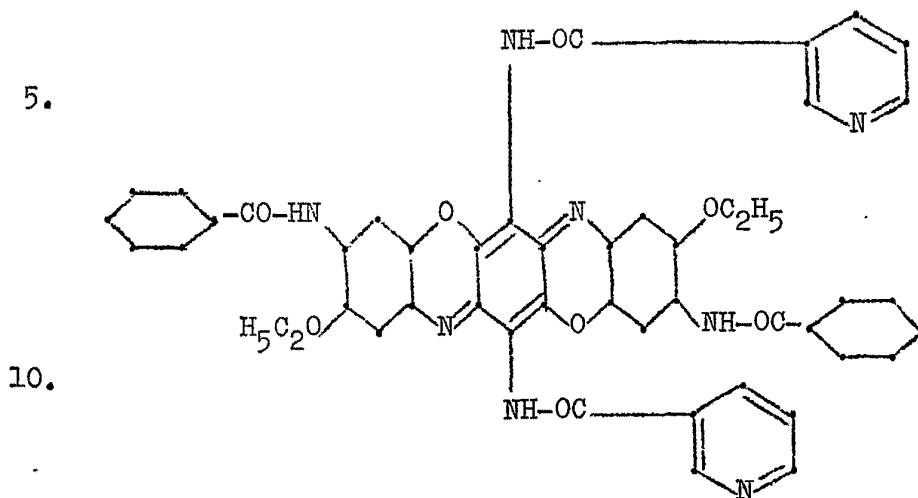
20. 20 partes de 2,5-dinicotinoilamino-3,6-di-
--(2',5'-dietoxi-4'-benzoilamino-fenilamino)-1,4-benzoqui-
nona (preparada por condensación de 2,5-dinicotinoilamino-
3,6-dicloro-1,4-benzoquinona y 1-amino-4-benzoilamino-2,5-
dietoxibenceno en isopropanol, en presencia de acetato só-
dico) se calientan despacio hasta ebullición en 150 partes
25. de o-diclorobenceno, con lo que se destila el alcohol des-
doblado en el cierre del anillo dioxacínico. Se mantiene
la mezcla 4 horas en agitación con ebullición débil, se
deja luego enfriar hasta 120°, se filtra y se procede a



336019

la elaboración final que se ha indicado en el Ejemplo 2.

El pigmento tiene la fórmula



y tiñe las hojas de cloruro de polivinilo con tonos azules sólidos.

15.

Si se parte de 2,5-dipicolinóil- o -diisonicotinóil-amino-3,6-bis-(2',5'-dietoxi-4'-benzoilamino-fenilamino)-1,4-benzoquinona, se obtienen pigmentos de propiedades tintóreas semejantes.

20.

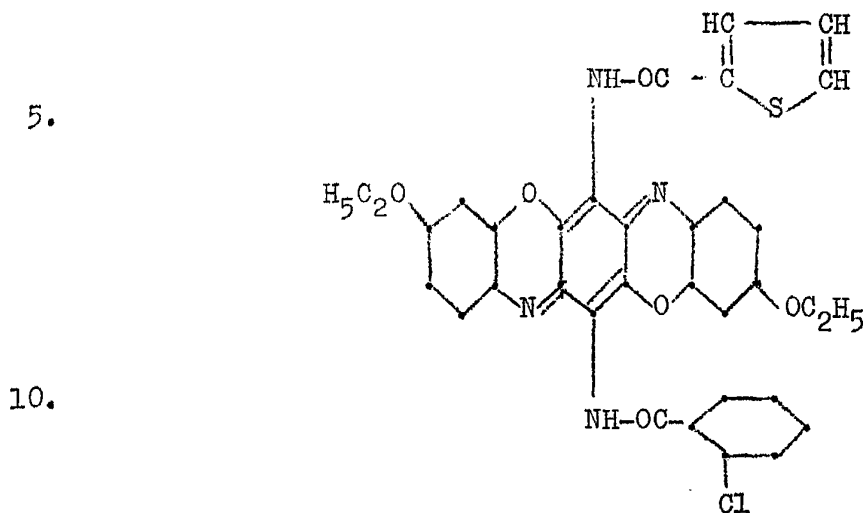
EJEMPLO 7

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se calientan 9,1 partes de 2,5-dicloro-3-(alfa-tiofenoil-amino)-6-(2'-clorobenzoilamino)-1,4-benzoquinona y 7,4 partes de 2,4-dietoxianilina en presencia de 6,6 partes de acetato sódico anhidro y en 120 partes de alfa-cloronaftalina.

25.



El nuevo pigmento tiene la fórmula **336019**



y tinte el cloruro de polivinilo con tonos de rojo escarlata que tienen muy buena solidez a la migración y a la luz.

15. Se obtienen pigmentos de matices semejantes y propiedades de solidez parecidas, si, en lugar de la 2,5-dicloro-3-(2-tiofenoilamino)-6-(2'-clorobenzoilamino)-1,4-benzoquinona, se emplea una cantidad equivalente de

20. 2,5-dicloro-3-(2-tiofenoilamino)-6-benzoilamino-1,4-benzoquinona,
2,5-dicloro-3-(2-furanoilamino)-6-benzoilamino-1,4-benzoquinona,

25. 2,5-dicloro-3-(2-furanoilamino)-6-(2'-clorobenzoilamino)-1,4-benzoquinona o
2,5-dicloro-3-(2-tiofenoilamino)-6-(2',4'-diclorobenzoilamino)-1,4-benzoquinona.



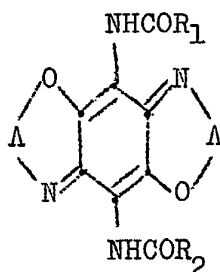
336019

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 940/66 del 25 de Enero de 1.966 y 17825/66 del 13 de Diciembre de 1.966, existiendo en ambas unidad de invención.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes dioxacínicos de la fórmula

10.



15.

en la que

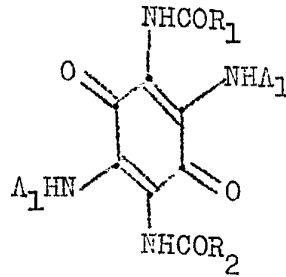
- A significa un radical o-arilénico;
- R₁ significa un radical heterocíclico; y
- R₂ significa un radical heterocíclico o un radical arílico,

20.

caracterizado por someterse una 3,6-bis-(aróilamino)-1,4-benzoquinona de la fórmula



336019



5.

en la que

R_1 y R_2 tienen el significado expuesto antes,
mientras que

10.

A_1 significa un radical arílico que en posición orto respecto al grupo imínico presenta preferentemente un grupo de éter,

a una operación de cierre del anillo, la cual conduce a dioxacinas.

15.

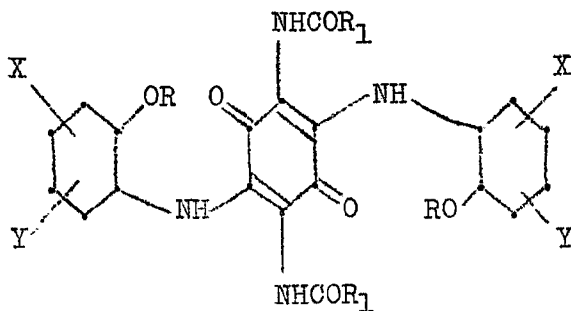
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse una benzoquinona de la fórmula indicada en la que los radicales R_1 y R_2 son idénticos.

20.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de bis-(arilamino)-benzoquinonas de la fórmula



336019



5.

en la que

R₁ significa un radical heterocíclico;

R significa un radical alquílico o arílico;

10.

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico, aralcoxílico, ariloxílico, carboalcoxílico, carbofenoxílico, nitro, cianógeno, acilamínico, trifluorometílico, alquilsulfonílico, arilsulfonílico, arílico, alquilmercáptico o arilmercáptico; e

15.

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o nitro.

20.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse el cierre del anillo por medio de calentamiento en un disolvente orgánico inerte.

5.- Procedimiento para la preparación de colorantes dioxacínicos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Enero de 1.967.

J A I M E I S E R N

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ