



Case 1-2488

347204

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,5-DIACILAMINO-
-1,4-BENZOQUINONAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY,
A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinonas.

5. Es conocido preparar 2,5-diacetilamino-1,4-benzoquinonas mediante oxidación de 2,5-diacetilamina-1-hidroxibenceno con bicromato sódico. El derivado de benzoquinona se origina sin embargo con ello en rendimiento muy escaso. Asimismo es conocido, que se pueden obtener 2,5-dibenzoilamino-1,4-benzoquinona y 2,5-diacetilamino-3,6-dicloro-1,4-



- benzoquinona, al hacer reaccionar 2,5-diamino-1,4-benzoquinona o bien 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona con cloruro de benzoilo o bien anhídrido de ácido acético. Sin embargo este procedimiento conocido no es en general utilizable. Así por ejemplo, puede hacerse reaccionar solamente 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona con anhídrido de ácido carboxílico alifático inferiores. Además la reacción con cloruro de benzoilo solamente da rendimientos módicos en 2,5-dibenzoil-amino-1,4-benzoquinona.
- 5.
10. También se conoce, que se obtiene mediante tratamiento de 1,4-dialcoxi-, 1,4-diaralcoxi- o 1,4-diariloxi-2,5-diacilamino-benceno con un agente de oxidación, la 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinona. La preparación de los materiales de partida necesarios para ello se efectúa sin embargo en varias fases y por ello es complicado y caro.
- 15.
20. Ahora se ha hallado que puede prepararse un gran número de 2,5-diamino-1,4-benzoquinonas aciladas en una sola vez a partir de materias de partida baratas y fácilmente accesibles y con rendimientos desde satisfactorios hasta característicos. El objeto de la invención es por consiguiente un procedimiento para la preparación de 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinonas, que contienen eventualmente substituyentes en posición 3,6 inalterables bajo las condiciones reaccionales, que se caracteriza porque se reduce en primer lugar una 2,5-diamino-1,4-benzoquinona eventualmente 3,6-disubstituida para formar el 2,5-diamino-1,4-dihidroxi-benceno correspondiente, éste se hace reaccionar con
- 25.



por lo menos dos equivalentes de agente de acilación y el 2,5-diacilamino-1,4-dihidroxibenceno así obtenido se oxida para formar la quinona correspondiente.

5. Como materias de partida para procedimientos según la invención pueden entrar en consideración en especial las 2,5-diamino-1,4-benzoquinonas, que contienen en posición 3,6 halógenos, como bromo, fluor o de preferencia cloro. Además substituyentes inalterables bajo las condiciones reaccionales pueden ser grupos alquílicos, arílicos o acílicos.
- 10.

15. Como agente de reducción pueden utilizarse para la reducción de quinona para formar hidroquinona, aceites de reducción conocidos, como por ejemplo, hidrógeno en presencia de catalizadores, anhídrido sulfuroso, fósforo rojo y ácido yodhídrico, cloruro estannoso y ácido clorhídrico, polvo de zinc y ácido acético glacial, y similares. Sin embargo se utiliza de preferencia ditionitos, como ditionito sódico.

20. Según la invención, la reducción se realiza ventajosamente en la forma de que 2,5-diamino-1,4-benzoquinona 3,6-disubstituida se suspende en agua o en una solución amoniacal.

25. En esta suspensión se introduce bajo agitación y en forma de porciones una dosis equivalente de ditionito sódico eventualmente en solución acuoso-alcalina. La reducción puede realizarse ya a temperatura ambiente (20-25°



- 4 -

C). Sin embargo se utiliza convenientemente temperatura elevada, de preferencia de 50 a 80° C.

- Según el consumo del agente de reducción, el 2,5-diamino-1,4-dihidroxibenceno formado puede suspenderse en el agente de acilación o también disolverse. Los 2,5-diamino-1,4-dihidroxibencenos son sensibles a la oxidación. Se recomienda por ello evitar condiciones en que pueda efectuarse una regresión de la benzoquinona. A causa de la sensibilidad a la oxidación, la acilación del 2,5-diamino-1,4-dihidroxibenceno eventualmente 3,6-disustituido puede realizarse bajo condiciones que son usuales en la acilación de aminobencenos con derivados funcionales aptos para reacción de ácidos carboxílicos orgánicos. Pueden utilizarse de preferencia dos equivalentes del mismo agente de acilación, sin embargo asimismo un equivalente de cada uno de 2 agentes de acilación diferentes, en cuyo último caso puede formarse mezclas. La acilación se realiza convenientemente de forma que se suspende el 2,5-diamino-1,4-dihidroxibenceno obtenido mediante reducción en un disolvente orgánico inerte. La elección del disolvente se elige según la clase del agente de acilación. Disolventes apropiados son, por ejemplo, éter, ácido acético glacial, acetona, acetato etílico, acetato dimetílico, dimetilformamida y sobre todo hidrocarburos aromáticos eventualmente halogenados o nitrados, por ejemplo, benceno, tolueno o xilenos, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno o nitrobenceno, así como hidrocarburos alifáticos, eventualmente halogenados, como tetra-



cloruro de carbono o tricloroetileno. En esta suspensión se introduce bajo agitación para un molde hidroquinona por lo menos la dosis doble equivalente de un agente de acilación y en caso deseado asimismo un agente ligador de ácido.

5. Como estos últimos pueden utilizarse por ejemplo, carbonatos alcalinos y alcalinotérreos u óxidos alcalinos y alcalinotérreos o bases de nitrógeno terciarias, como piridina, picolinas, lutidinas, trialquilaminas, N,N-dialquilciclohexilaminas, N,N-dialquilanilinas o mezclas de tales materias.
- 10.

Es ventajoso un pequeño exceso en agente de acilación. La mezcla reaccional se calienta entonces convenientemente bajo agitación a una temperatura entre 30 y 250° C, de preferencia entre 70 y 120° C, eventualmente bajo presión.

15.

Para la acilación se utiliza, como derivados funcionales aptos para reacción de ácidos carboxílicos orgánicos, de preferencia sus haluros o anhídridos. Como haluros son apropiados por ejemplo los cloruros de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo el ácido acético, el ácido clorhídrico, el ácido propiónico, el ácido cloro propiónico, el ácido butílico, el ácido valérico, el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido 2-etil-caprónico, el ácido caprínico, el ácido laurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido oleico, el ácido esteárico, el ácido metoxiacético o el ácido etoxiacético, los ácidos aminoalcanocarboxílicos eventualmente N-sustituídos, como el ácido

20.

25.



- amino acético, el ácido alfa-aminopropiónico o el ácido beta-aminopropiónico, el ácido acrílico o el ácido metacrílico, o ácidos carboxílicos cicloalifáticos, como el ácido ciclohexan-carboxílico, ácidos carboxílicos aralifáticos, como el ácido fenilacético, el ácido alfa-fenilpropiónico o beta-fenilpropiónico, el ácido alfa-fenilacrílico o el ácido zinámico, ácidos carboxílicos heterocíclicos, como los ácidos piridincarboxílicos o los ácidos furancarboxílicos. Igualmente apropiados son los haluros
5. de ácidos carboxílicos aromáticos, en especial cloruros de ácido benzoico eventualmente substituidos ulteriormente, como los cloruros de ácido metilbenzóico, de ácido clorobenzóico, de ácido metoxibenzóico o de ácido nitrobenzóico, pero también los cloruros de ácidos aromáticos binucleares,
10. en donde pueden entrar en consideración sobre todo el cloruro del ácido difenilcarboxílico, del ácido difeniléter carboxílico, del ácido difenilceton carboxílico y del ácido naftilcarboxílico.
- 15.

- Como anhídridos se citan, por ejemplo, el anhídrido del ácido acético, el anhídrido del ácido propiónico, el anhídrido del ácido succínico, el anhídrido del ácido ftálico y el anhídrido del ácido tetracloroftálico. Si se utiliza para la acilación, anhídridos de ácido carboxílico alifático inferior en exceso, pueden originarse los com-
20. puestos 1,4-dialcanoiloxi-2,5-dialcanoilaminobencénicos correspondientes. Estos se transforman luego antes de la oxidación mediante saponificación suave, por ejemplo en
- 25.



ácidos diluidos bajo breve y ligero calentamiento en los 2,5-dialcanoilamino-1,4-dihidroxibencenos.

- Además son agentes de acilación valiosos los ésteres de ácido clorofórmico de alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y heterociclo-alifáticos diferentes, por ejemplo del alcohol metílico, etílico, 2-cloroetílico, 2-metoxietílico, butílico, hexílico, octílico, decílico, laurílico o cetílico, así como los ésteres bencílico, ciclohexílico, furfurílico, tetrahidrofurfurílico o morfolinico del ácido clorofórmico. Además pueden utilizarse asimismo haluros de imidas de ácido carboxílico cíclicas, por ejemplo halógeno-1,3,5-triazinas, como cloruro de triclanógeno, 2,4-difenil-6-cloro-1,3,5-triazina o también cloruros pirimidínicos, además anhídridos internos, como cetonas e isocianatos, especialmente isocianato fenílico.
- 5.
- 10.
- 15.

Como agentes de oxidación utilizables según la invención pueden entrar en consideración los de potencial de oxidación débil, suave o fuerte, como agentes de oxidación débiles, por ejemplo el anhídrido nítrico y el ácido nítrico, como agentes de oxidación suaves por ejemplo el cloro o bromo, los cromatos y bicromatos, el dióxido de plomo, los cloratos, los peróxidos, el dióxido de manganeso o las sales férricas, y como agente de oxidación fuerte, por ejemplo los permanganatos.

20.

25.

La oxidación para las quinonas se realiza convenientemente en medio ácido, eventualmente bajo medio calentamiento. Se trabaja ventajosamente en presencia de un di-



solvente orgánico que no toma parte en la reacción. Disolventes apropiados son en este caso, por ejemplo, el ácido acético glacial, las cetonas alifáticas inferiores, como la acetona, la metiletilcetona o la metilisobutilcetona, o los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, eventualmente halogenados, como cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobencenos o también nitrobenzeno.

Los resultados óptimos respecto a los rendimientos y pureza de las quinonas obtenidas se alcanzan con ácido nítrico; este último representa el agente de oxidación ventajoso del procedimiento según la invención. Para este objeto se utiliza el ácido nítrico de preferencia en ácido acético glacial o en cetonas alifáticas inferiores, en especial en metiletilcetona.

Las 2,5-diamino-1,4-benzoquinonas utilizables como materias de partida, especialmente la 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona, son conocidas en la literatura y fácilmente accesibles técnicamente. El agente de acilación utilizado en la segunda fase es asimismo fácilmente accesible en forma conocida.

La acilación de acuerdo con la invención, de los 2,5-diamino-1,4-dihidroxibencenos es hasta aquí sorprendente como no es de suponer ya que la reacción a causa de la fácil oxidabilidad de los compuestos 1,4-dihidroxibencénicos puede efectuarse particularmente sin retrogradación de las 2,5-diamino-1,4-benzoquinonas o sin cierre de anillo, en especial porque era conocido en la literatura el cierre de anillo de

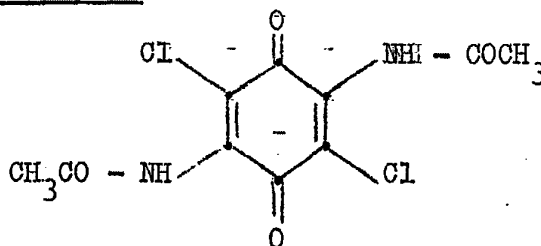


la 2,5-diacilamino-3,6-diamino-1,4-benzoquinona para formar compuestos de benzo-bisimidazol-quinona (Marxer, Helv, Chim, Acta 44, página 763-4 (1961). Frente a esto la acilación según la invención de ambos grupos amino con un agente de acilación cualquiera se alcanza sorprendentemente bajo condiciones usuales y en rendimiento elevado, sin que se forme un compuesto de bisoxazol.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención son obtenibles compuestos 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinónicos de clases diferentes. Así también es posible preparar respecto a los radicales acílicos, 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinonas substituidas asimétricas. Las 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinonas preparables según el procedimiento de acuerdo con la invención son productos intermedios valiosos de colorantes, en especial para la preparación de colorantes dioxazínicos.

Otras particularidades son desprendibles de los Ejemplos siguientes que ilustran el objeto de la invención pero que no la limitan en ninguna forma. En ellos las temperaturas se indican en grados Celsius. Los puntos de fusión se determinan en el lingote de metal y no están corregidos.

25. E J E M P L O 1





- 10 -

30 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona se suspenden en 500 cc de solución amoniacal al 12%. En esta suspensión se introduce bajo agitación 60 gramos de ditionito sódico. Luego la suspensión se calienta a 55° y se agita a esta temperatura durante 15 minutos. A continuación se hace caer en 170 cc de una solución de hidróxido sódico al 10%. Se origina una solución pardo rojiza, que tras clarificación con 3 gramos de carbón animal se trata con 210 cc de solución de ácido acético al 80%. El 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-dihidroxi-benceno precipitado casi incoloro se filtra y se lava con 100 cc de una solución al 10% de ditionito sódico.

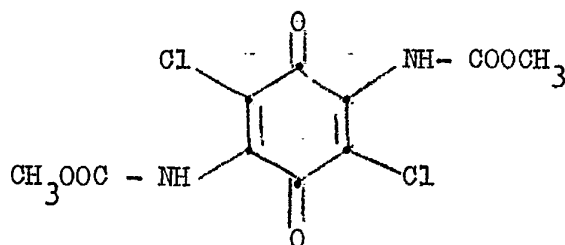
30 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-dihidroxibenceno húmedo, preparado como se ha descrito anteriormente, se introducen en 100 cc de anhídrido de ácido acético. La suspensión se calienta a 110° durante 1 minuto, se diluye con 50 gramos de ácido acético glacial y se filtra tras refrigeración a 20°. El residuo blanco, que consta en esencia de 2,5-diacetilamino-3,6-dicloro-1,4-diacetoxibenceno (punto de fusión 267° descomposición), se lava con ácido acético, luego con agua y se introduce húmedo en una mezcla calentada a 50° de 400 gramos de ácido acético glacial y 29 gramos de una solución de ácido nítrico al 63%. Después de media hora de suspensión a 50°, con lo cual se efectúa la saponificación de los grupos acetoxi y la oxidación para la quinona, se filtra la 2,5-diacetilamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona amarilla originada, y se lava hasta neutralidad



con agua y se seca. Punto de fusión 258°; Rendimiento 31,5 gramos = 75% del valor teórico.

E J E M P L O 2

5.



10.

30 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-dihidro-xibenceno húmedo, preparado como se describe en el Ejemplo 1, se suspenden en 400 cc de clorobenceno. Se destila aceo trópicamente el agua bajo atmósfera de nitrógeno y buena agitación. Luego se enfría a 70° y se hace caer en el término de 30 minutos en 44,5 gramos de éster metílico de ácido clorofórmico. La suspensión se agita durante 18 horas a 70-75° y durante 8 horas a 120°. Tras adición de 200 cc de agua se destila el clorobenceno con vapor de agua, el producto precipitado se filtra caliente y se lava con agua caliente. Se introduce en estado todavía húmedo en 380 cc de ácido acético glacial y tras adición de 29 gramos de una solución de ácido nítrico al 63% se agita durante 12 horas a temperatura ambiente. La 2,5-dicarbometoxiamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona amarilla originada se filtra, se lava hasta neutralidad con agua y se seca. Punto de fusión 240-241°. El rendimiento asciende a 18,6 gramos = 40% del

15.

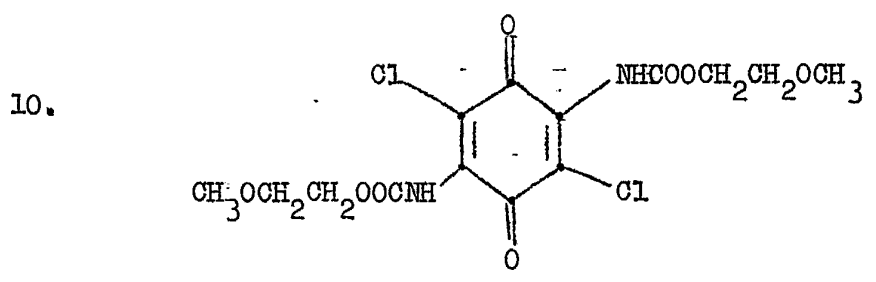
20.

25.



valor teórico.

Si se substituye el éster metílico del ácido cloro
 fórmico por 40,2 gramos de éster metoxietílico del ácido clo
 rofórmico, se condensa con 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-di-
 hidroxibenceno durante 10 horas a 130° y se trabaja por lo
 demás como se describe anteriormente, se obtienen 24,6 gra-
 mos de un compuesto de la fórmula



15. Punto de fusión: 175-176°; Rendimiento: 41,5% del valor
 teórico.

E J E M P L O 3

20. Si se substituye en el Ejemplo 2 el éster metíli-
 co del ácido clorofórmico por 40 gramos de cloruro acetíli-
 co y se procede por lo demás como en el ejemplo descrito, se
 obtiene 24,1 gramos de 2,5-diacetilamino-3,6-dicloro-1,4-
 dihidroxibenceno, que se introduce en estado húmedo en una
 25. mezcla calentada a 50° con 400 gramos de ácido acético gla-
 cial y 29 gramos de una solución de ácido nítrico al 63%.
 Tras media hora de suspensión a 50° se filtra la 2,5-diace-
 til-amino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona amarilla originada,



se lava hasta neutralidad con agua y se seca. Punto de fusión 258°; rendimiento: 23 gramos = 54,5% del valor teórico.

E J E M P L O 4

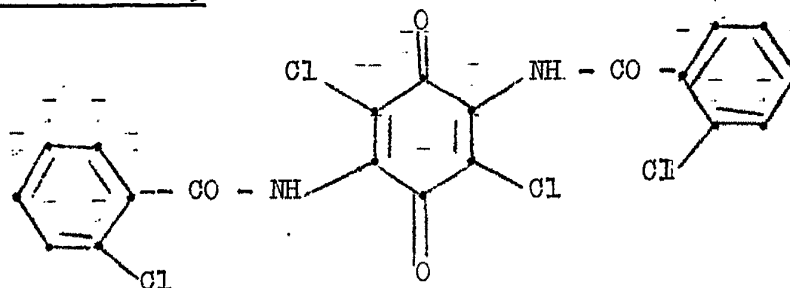
5.

Si se substituye en el Ejemplo 2 el éster metílico del ácido clorofórmico por 73,2 gramos de cloruro laurílico técnico y se procede por lo demás según la forma indicada en el Ejemplo, se obtienen 30,2 gramos de 2,5-dilauroil amino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona, que corresponde al 36,6% del valor teórico. Punto de fusión: 158-179°.

10.

E J E M P L O 5

15.



20.

83 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona se suspenden en 600 cc de agua. En el término de 15 minutos se adiciona en forma de porciones 88 gramos de ditionito sódico, con lo cual la suspensión se mantiene mediante adición simultánea de 60 gramos de lejía de sosa a un pH de 7-8. En este valor de pH se agita todavía durante media hora, luego se regula a un pH de 7 con ácido clorhídrico. El producto se filtra y se lava con 100 cc de solución diluida de ditionito sódico.

25.



- 14 -

5. 82 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-dihidro-
xibenceno húmedo, preparado como se describe anteriormente,
se suspende en 950 gramos de xileno. El agua se elimina
bajo buena agitación mediante destilación azeotrópica de
la mezcla. Luego se adiciona a 110°, 140 gramos de cloru-
ro de o-clorobenceno.

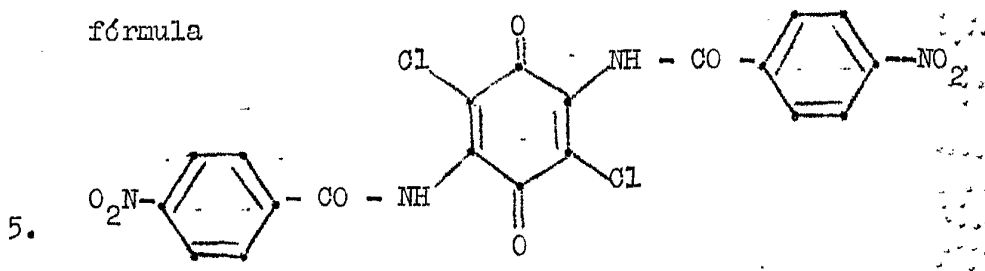
10. La mezcla se calienta y se hierve a reflujo hasta
que no se desdobra más ácido clorhídrico. El xileno se eli-
mina mediante destilación de vapor de agua. Se adicionan
a la suspensión acuosa 50 gramos de bicarbonato sódico.
Tras enfriado a 20° se filtra el producto precipitado, se
lava con un poco de agua y ácido acético glacial. El resi-
duo gris claro se introduce a 50-55° en una mezcla de 600
gramos de ácido acético glacial y 60 gramos de solución
15. de ácido nítrico al 63%, se agita durante 2 horas a 50°,
luego se enfría a 25° y la mezcla reaccional se diluye con
400 cc de agua. El producto amarillo originado de la fórmu-
la precedente se filtra, se lava hasta neutralidad con agua
y se seca. Punto de fusión 281° descomposición; el rendi-
20. miento asciende a 165 gramos, que corresponde a 85,5% del
valor teórico.

E J E M P L O 6

25. Si se substituye en el Ejemplo 5 el cloruro de
o-clorobenceno por 150 gramos de cloruro de p-nitrobenzo-
lo, disuelto en 300 gramos de xileno y se procede según la
forma indicada en el ejemplo, se obtiene una quinona de la

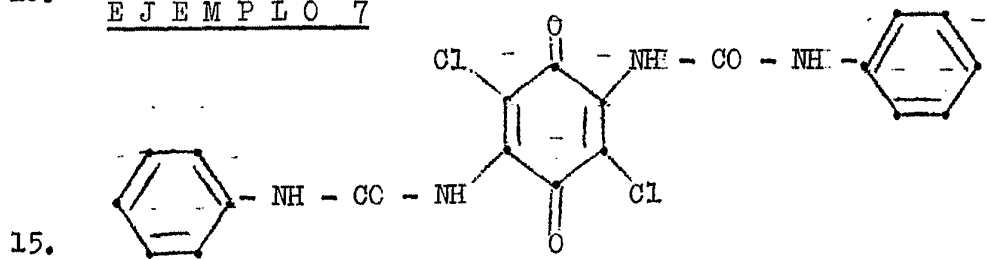


fórmula



con un punto de fusión de 319-320° (descomposición), en un rendimiento de 160 gramos = 69,5% del valor teórico.

10. EJEMPLO 7



20.

25.

15 gramos de 2,5-dianino-3,6-dicloro-1,4-dihidro-
 xibenceno húmedo, preparado como se describe en el Ejemplo
 1, se suspenden en 250 cc de clorobenceno. Luego se desti-
 la acootrópicamente el agua bajo buena agitación. A conti-
 nuación se enfría a 85° y se deja entrar en el término de
 30 minutos una solución de 17,3 gramos de disocianato fení-
 lico, disuelto en 150 cc de clorobenceno. La suspensión se
 calienta a 110° y se agita durante la noche a esta tempera-
 tura. Tras adición de 100 cc de agua se destila el cloro-
 benceno con vapor de agua, el producto precipitado se fil-
 tra caliente y se lava con agua caliente. Se introduce, en
 estado todavía húmedo, en 150 cc de ácido acético glacial y

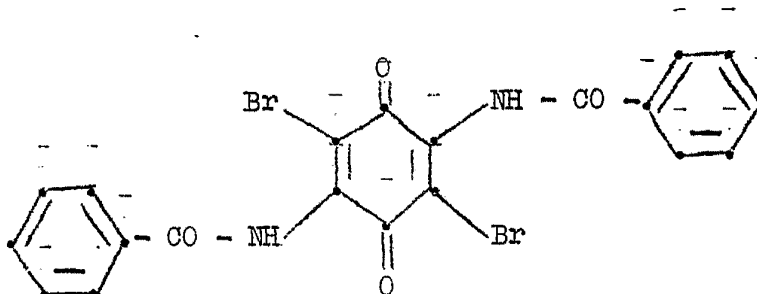


se calienta tras adición de 20 gramos de solución de ácido nítrico al 60% durante una hora a 90-95°. Tras el enfriado a temperatura ambiente se filtra el producto amarillo precipitado de la fórmula precedente, se lava con agua caliente y se seca a 100°. Punto de fusión 242-244° (descomposición). El rendimiento asciende a 20,6 gramos = 62% del valor teórico.

E J E M P L O 8

10.

15.



20.

25.

43 gramos de 2,5 -diamino-3,6-dibromo-1,4-benzoquinona se suspenden en 450 cc de solución de hidróxido amónico acuosa al 8% y se trata con 35 gramos de ditionito sódico. La suspensión se calienta a 55°. A esta temperatura se adiciona a gotas 160 cc de solución de lejía de sosa al 10%. Se origina una solución parda pálida y clara que, clarificada con carbón animal, se decolora. La solución se trata luego bajo nitrógeno con 200 gramos de ácido acético, con lo cual precipita el 2,5-diamino-3,6-dibromo-1,4-dihidroxibenceno en agujas incoloras. La suspensión se enfría, se filtra y el producto se lava con 100 cc de solución de ditionito sódico.



43 gramos de 2,5-diamino-3,6-dibromo-1,4-dihidro-
xibencenohúmedo, preparado como se describe anteriormente,
se suspenden en 400 gramos de clorobenceno, el agua se eli-
mina de la mezcla mediante destilación azeotrópica. Luego
5. se deja afluir a 120°, 41 gramos de cloruro de benzoilo.

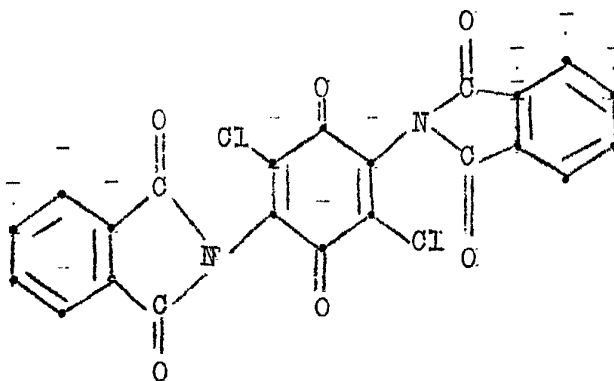
Luego la solución se hierve a reflujo mientras
se desdobra ácido clorhídrico. A continuación el cloroben-
ceno se elimina mediante destilación de vapor de agua y
se enfría la suspensión acuosa. El producto precipitado se
10. filtra, se lava con agua y se seca. Se obtienen 70 gramos
de un producto cristalino granulado, pardo claro.

Este se suspende en una mezcla de 170 gramos de
metil-etilcetona exenta de agua y 24 gramos de una solución
de ácido nítrico al 63%, se calienta a 75° y se mantiene a
15. esta temperatura durante 15 minutos.

Cuando la reacción se extingue, se enfría a 20°,
el producto se filtra, se lava con metiletilcetona y hasta
neutralidad con agua y se seca en vacío. El rendimiento
20. asciende a 60 gramos = 82% del valor teórico.

E J E M P L O 9

25.



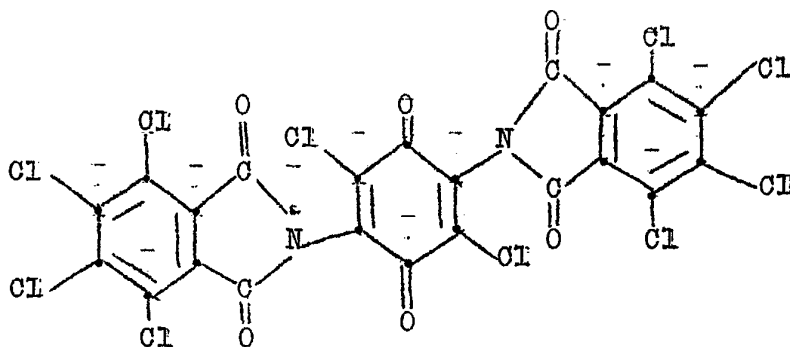


- 82 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-dihidro-xibenceno húmedo, preparado como se describe en el Ejemplo I, se suspenden en 950 gramos de xileno y el agua se elimina mediante destilación azeotrópica. Luego se adicionan 120
5. gramos de anhídrido del ácido ftálico, la mezcla se calienta, y se mantiene a reflujo mientras se destila azeotrópicamente el agua reaccional (14-15 cc). A continuación el producto precipitado se filtra y se lava con un poco de ácido acético glacial. Los cristales gris parduzcos se introducen a 50° en una mezcla de 600 gramos de ácido acético glacial y 60 gramos de solución de ácido nítrico al 63%, se agita durante 2 horas a 50°, luego se enfría a 25°, se filtra, se lava hasta neutralidad con agua y se seca, punto de fusión > 320°. El rendimiento asciende a 155 gramos = 83%
- 10.
15. del valor teórico.

Si se substituye el anhídrido de ácido ftálico por 230 gramos de anhídrido del ácido 3, 4, 5, 6-tetracloro-ftálico, se obtienen 230 gramos (77,5% del valor teórico) de un compuesto de la fórmula

20.

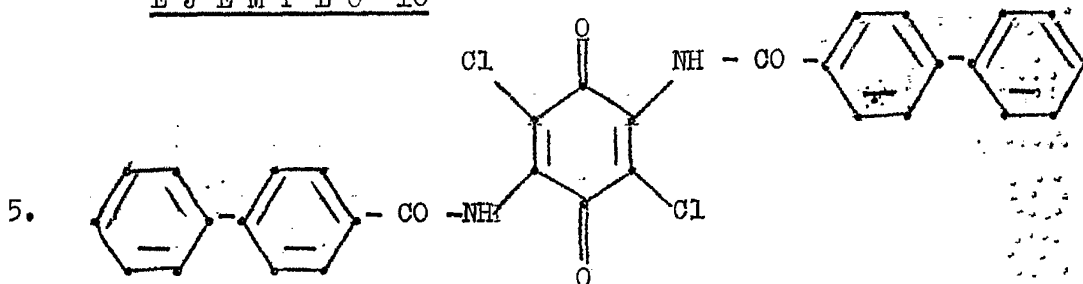
25.



Punto de fusión > 320°.



E J E M P L O 10



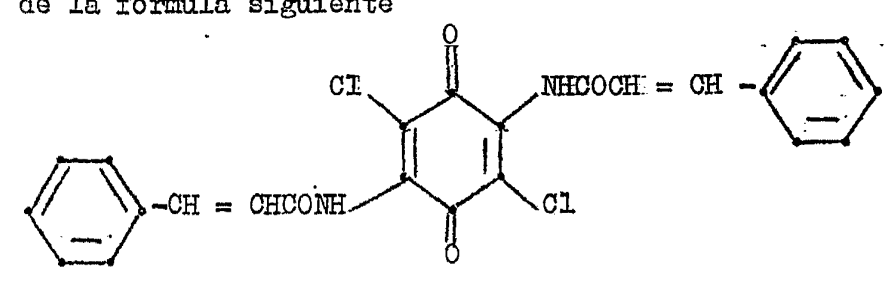
10. 30 gramos de 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-dihidro-
xibenceno húmedo, preparado como se describe en el Ejemplo
1, se suspenden en 400 cc de clorobenceno. El agua se des-
tila aceotrópicamente bajo atmósfera de nitrógeno y buena
agitación. Luego se adicionan 65 gramos de cloruro del áci-
do difenil-4-carboxílico a la suspensión. La mezcla se ca-
15. lienta a reflujo durante 12 horas. El clorobenceno se des-
tila con vapor de agua, el residuo se filtra y se lava con
etanol. Tras el secado se obtienen 69,7 gramos de 2,5-bis-
(4'-fenilbenzoilamino)-3,6-dicloro-1,4-dihidroxibenceno.
Para la oxidación se suspende en 600 cc de ácido acético
20. glacial. Tras adición de 25 gramos de una solución de ácido
nitríco al 63% se calienta la suspensión durante 10 minutos
a 70°, con lo cual se tiñe de amarillo. Tras el filtrado,
lavando el residuo con ácido acético glacial y agua se ob-
tienen 65,4 gramos, es decir 80% del valor teórico en una
25. 2,5-bis-(4'-fenilbenzoilamino)-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona
pura, de punto de fusión 303-305° (descomposición).



E J E M P L O 11

Si se substituye en el Ejemplo 10 el cloruro del ácido difenil-4-carboxílico por 50 gramos de cloruro del ácido zinámico, se obtiene 60,4 gramos de 2,5-bis-cinnamoilamino-3,6-dicloro-1,4-dihidroxibenceno, que produce tras oxidación bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, 54 gramos de 2,5-bis-cinnamoilamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona de punto de fusión 268-270° (descomposición) de la fórmula siguiente

10.

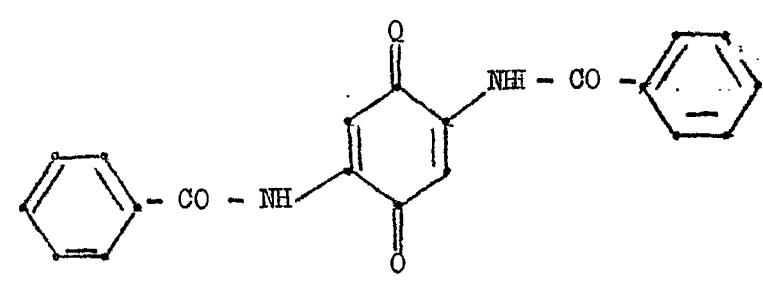


15.

que corresponde al 79,5% del valor teórico, calculado sobre la 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona nombrada.

E J E M P L O 12

20.



25.



13,8 gramos de 2,5-diamino-1,4-benzoquinona se suspenden en 150 cc de agua y 150 cc de amoniaco concentrado y se trata con 43 gramos de ditionito sódico. Tras breve agitación a 50-60° decolora perfectamente la suspensión obtenida. Luego se disuelve el 2,5-diamino-1,4-dihidroxibenceno formado mediante adición de 120 cc de solución de hidroxido sódico al 10%, la solución se filtra y el filtrado precipita con 200 cc de ácido acético.

El 2,5-diamino-1,4-dihidroxibenceno precipitado se aísla, se lava con agua y como producto húmedo se suspende en 300 cc de clorobenceno. El agua destila aceotrópicamente bajo agitación de la suspensión. Se adiciona a gotas a 110°, 28,1 gramos de cloruro de benzoilo, después de lo cual la suspensión se mantiene a 130° hasta que no se verifica más desarrollo de ácido clorhídrico. Tras el enfriado se destila el clorobenceno con vapor de agua y el producto precipitado se filtra. El residuo obtenido se introduce húmedo en una mezcla de 200 cc de ácido acético glacial y 13,8 gramos de una solución de ácido nítrico al 63%. Después de 10 minutos de agitación a 50° se filtra la 2,5-dibenzoilamino-1,4-benzoquinona amarilla originada de la fórmula precedente, se lava con ácido acético y agua y se seca. Punto de fusión 258-260°; rendimiento 28 gramos = 81% del valor teórico.

= =



N O T A

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 16526/66 del 16 de Noviembre de 1966.

5.

1. Procedimiento para la preparación de 2,5-diacilamino-1,4-benzoquinonas, que pueden contener en posición 3,6 bajo las condiciones reaccionales substituyentes inalterables, caracterizado porque se reduce primero una 2,5-diamino-1,4-benzoquinona eventualmente 3,6-disubstituida para formar el 2,5-diamino-1,4-dihidroxi-benceno correspondiente, éste se hace reaccionar con por lo menos dos equivalentes de agente de acilación y el 2,5-diacilamino-1,4-dihidroxi-benceno obtenido se oxida para formar la quinona correspondiente.

10.

15.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de una 2,5-diamino-3,6-dihalogeno-1,4-benzoquinona.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la acilación se realiza con haluros de ácido carboxílico.

20.



4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la acilación se realiza con anhídridos de ácido carboxílico.

5. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la acilación se realiza con un cloruro de ácido benzoico eventualmente substituido ulteriormente.

10. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la oxidación se realiza con ácido nítrico en ácido acético glacial o en cetonas alifáticas inferiores.

7. Procedimiento para la preparación de 2,5--diacilamino-1,4-benzoquinonas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Noviembre de 1967.

p.a.

MAIME ISERI
[Handwritten signature]
firmado. JOSE RODRIGUEZ