

362170

P.- 40.257

Pos. GW 1375

COMISION INTERNACIONAL DE PATENTES Y MARCAS C O 9 B

Memoria descriptiva



7 ENE. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad / de nacionalidad alemana

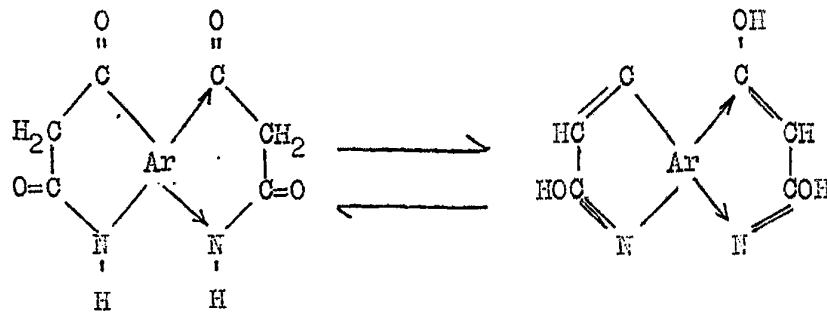
con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE BIS-(2,4-DIOXIPYRIDINA)" (Clase Internacional C07d C09b).



El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de derivados de bis-(2,4-dioxipiridina) aromáticos condensados de la siguiente fórmula general

5

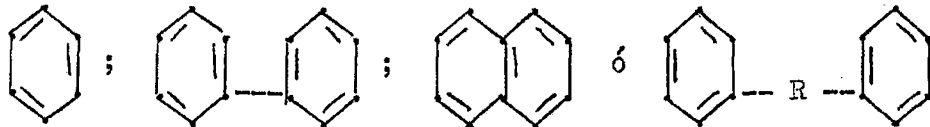


10

en la que Ar es un grupo aromático y \rightleftharpoons significa isomería.

15

En particular, Ar puede ser:



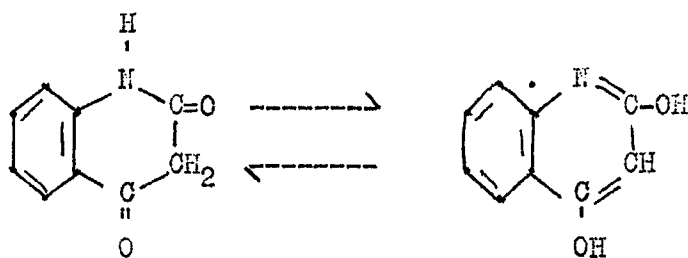
20

en que R representa un grupo alcohileno o ceto, o representa oxígeno o azufre.

A partir de la bibliografía son conocidas una serie de síntesis para la preparación de 2,4-dihidroxiquinoleína

25

30



las cuales fueron realizadas entre otros por E. Ziegler y colaboradores, Según uno de estos procedimientos, se calienta dianilida del ácido malónico en presencia de cloruro de aluminio hasta aproximadamente 300°C y a continuación se hidroliza el 4-anilino-carboestirilo resultante por medio de ácido clorhídrico, bajo presión, para formar 2,4-dihidroxi-quinoleína.

15 Según otro procedimiento, se hace reaccionar anilida de éster de ácido malónico con ácido polifosfórico en la proporción de aproximadamente 1:10, a 170°C.

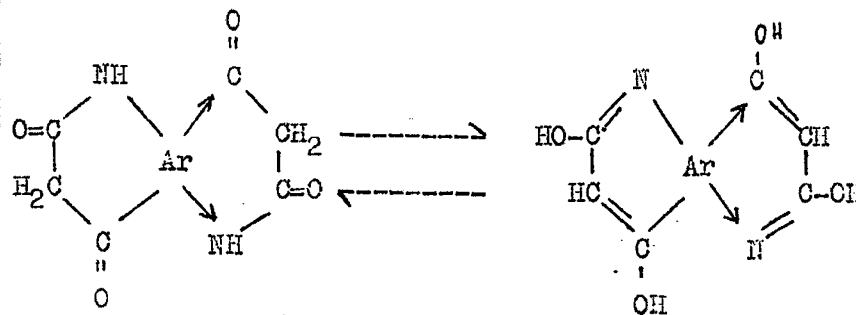
20 Una reacción en presencia de ácido polifosfórico para la preparación de 2,4-dihidroxiquinoleína se realiza también con dianilida de ácido malónico o con monoanilida de ácido malónico. En estas reacciones, la proporción cuantitativa del compuesto de ácido malónico a ácido polifosfórico es de aproximadamente 1:7. La temperatura de reacción se encuentra entre 100 y 150°C.

25 La preparación de compuestos que contienen dos anillos de 2,4-dioxipiridina condensados con anillos aromáticos no se ha realizado todavía hasta ahora.

Se ha encontrado que se obtienen compuestos de la fórmula general:

30

3.1.69



5

en que Ar significa un grupo aromático del tipo indicado al comienzo y -----> significa isomería, si se calienta a 180-300°C un éster dialcohílico de ácido diarildiamidomalónico, en el que los grupos arilo son los grupos indicados para Ar, con ácido polifosfórico en la proporción ponderal de 1:0,25 a 1:5, y se precipita el producto de reacción con agua helada.

10

15

Se obtiene el éster dialcohílico del ácido diarildiamido-malónico de manera conocida, por reacción de éster malónico con diaminas aromáticas. En calidad de éster dialcohílico del ácido diarildiamido-malónico se utilizan, de acuerdo con el invento, preferiblemente los productos de reacción de éster de ácido malónico con fenilendiamina, bencidina, difeniléterdiamina, difenilmetano diamina y naltalenodiamina, pudiendo encontrarse los grupos amino, en el caso de las diaminas con dos anillos, tanto en un anillo como en dos anillos diferentes.

20

25

Los grupos de éster alcohílico del éster dialcohílico del ácido diarildiamidomalónico son preferiblemente de éster metílico o de éster etílico.

30

La proporción cuantitativa del éster dialcohílico de ácido diarildiamidomalónico a ácido polifosfórico puede oscilar dentro de los límites de 1+0,25 a 1:5, en-



pleándose, por razones de rentabilidad preferiblemente cantidades relativamente pequeñas de ácido polifosfórico. Al precipitar el producto de reacción con agua helada, el ácido polifosfórico es diluido fuertemente, y no puede ser recuperado mediante los métodos de rectificación usuales. En estos casos, es decir cuando se utilizan pequeñas cantidades de ácido fosfórico, se aconseja escoger temperaturas de reacción mayores de 200°C.

La reacción está terminada generalmente después de aproximadamente 30 minutos. A continuación se deja enfriar la masa de reacción y se precipita el producto de reacción con agua helada. Los compuestos resultantes son susceptibles de ser filtrados con facilidad y son lavados ulteriormente, con agua, para la purificación. Las reacciones transcurren con muy buenos rendimientos, de 90 hasta aproximadamente 100% de la teoría.

Los derivados de bis-(2,4-dioxipiridina) aromáticos condensados de acuerdo con el invento son valiosos materiales de partida para la producción de colorantes.

El procedimiento es explicado con detalle mediante ejemplos.

Ejemplo 1.- 10,7 g de éster dietílico del ácido 4,4'-difenil-éter-diamido-malónico son mezclados con una gota (aproximadamente 3g) de ácido polifosfórico, son fundidos bajo agitación, y son calentados durante 30 minutos a 230°C. La reacción tiene lugar bajo vigorosa formación de espuma. Después de enfriar, se mezcla el producto de reacción con agua helada, se filtra con succión el bis-(2,4-dihidroxiquinoleina-(6))-éter resultante y se lava bien con agua. Después de secar, se obtienen 7,9 g (94% de la teoría)



de sustancia soluble en lejía, casi incolora, que no funde hasta una temperatura de 350°C. Puede ser recristalizada a partir de dimetilformamida. La comparación de espectros de infrarrojos del éster de ácido malónico empleado con el producto de reacción muestra una desaparición de las bandas de amida a 3290 y 1550 cm^{-1} , así como de la banda de éster-CO a 1.744 cm^{-1} .

Ejemplo 2.- Análogamente al Ejemplo 1, se calientan a 230°C durante 30 minutos, 10,6 g de éster dietílico del ácido 4,4'-difenilmetanodiamidomalónico con aproximadamente 3 g de ácido polifosfórico. Al precipitar con agua helada se obtienen 8,3 g (96% de la teoría) de bis-(2,4-dihidroxiquinoléin-(6))-metano. Es una sustancia soluble en lejía, casi incolora. En la comparación de espectros de infrarrojos del producto de partida y del producto final también se comprueba la desaparición de las bandas de amida y de éster.

Ejemplo 3.- 103 g de éster dietílico del ácido difenil-diamido-malónico son disueltos en 350 g de ácido polifosfórico y son calentados a 180°C durante 30 minutos. A continuación, se deja enfriar la mezcla de reacción en primer lugar en aire, y se vierte seguidamente sobre hielo. Se deja sedimentar durante algún tiempo y se filtra con succión la bis-(2,4-dihidroxiquinoleína-(6)) precipitada, se lava con agua y se seca. El producto es también soluble en lejía. El rendimiento es de 95% de la teoría. Al comparar los espectros de infrarrojos del éster de ácido malónico empleado con los del producto final, se observa también una desaparición de las bandas de amida y de éster.

Ejemplo 4.- 4 g de éster dietílico del ácido naftaleno-1,8-diamido-dimalónico son calentados a 230°C du-



5 rante 30 minutos con 10 g de ácido polifosfórico. Después de enfriar la solución, se vierte la mezcla sobre agua helada y se filtra con succión el precipitado. Resulta 90% de 2,4,9,11-tetrahidro-quino-(7,8-h)-quinoleína, que puede ser recristalizada a partir de dimetil formamida. El punto de fusión es superior a 300°C. El espectro de infrarrojos no muestra ninguna banda de éster a 1730 cm^{-1} ni ninguna banda de amida a 3290 y 1550 cm^{-1} .

10 Ejemplo 5.- 10 g de éster dietílico del ácido fenilén-1,4-diamido-dimalónico son calentados a 250°C durante 30 minutos con 20 g de ácido polifosfórico. Después de enfriar la solución, se vierte la mezcla sobre agua helada y se filtra con succión el precipitado. Se obtienen 6,6 g (91% de la teoría) de 2,4,7,9-tetrahidro-pirido-15 (2,3-g) quinoleína. El compuesto puede ser recristalizado a partir de dimetilformamida y no muestra en el espectro de infrarrojos ninguna banda de éster a 1730 cm^{-1} ni ninguna banda de amida a 3290 y 1550 cm^{-1} .

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 8 de Enero de 1.968, bajo el número G 52089 IVd/12p, ahora P.1695107.8, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30

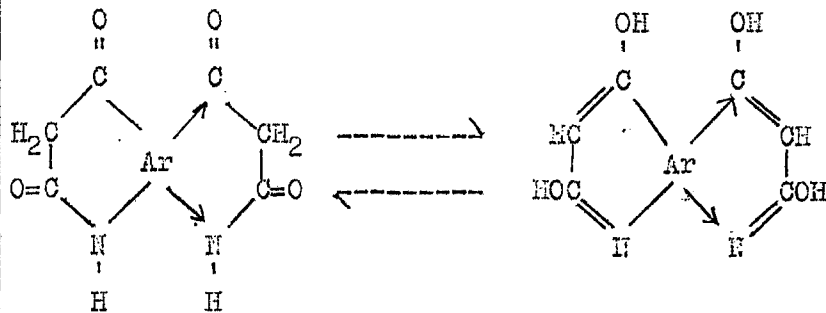
3.1.69



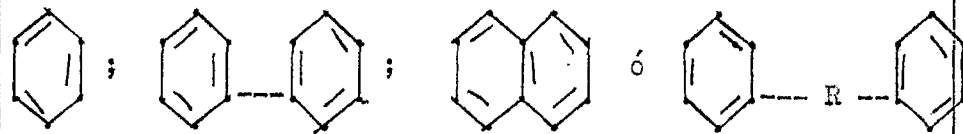
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de derivados de bis-(2,4-dioxipiridina) de la fórmula general



en que Ar significa un grupo aromático, a saber:



y en que R representa un grupo alcoholeno o ceto o representa oxígeno o azufre, y \rightleftharpoons significa isomería, caracterizado porque se calienta a 180-300°C un éster dialcólico de ácido diaril-diamido-malónico, en el que los grupos arilo son los grupos indicados para Ar, con ácido polifosfórico en la proporción ponderal de 1:0,25 a 1:5, y se precipita el producto de reacción con agua helada.

2.- Procedimiento para la preparación de deriva



dos de bis-(2,4-dioxipiridina).

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

7 ENE 1969

P.A.

Alberto de Heredia
P.A.