

416481



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 29 265.

FC 24-6-75

Int. Cl.²: C07D

416481

Memoria Descriptiva
sobre:

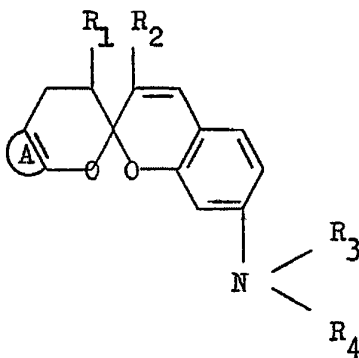
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESPIRODIPIRANOS

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de espirodipiranos de fórmula I,

416481

- 2 -



- en la que A significa un núcleo bencénico o naftalínico, en caso dado sustituido por cloro, bromo, restos de alcoxi o éster de ácido carboxílico, R_1 significa un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, R_2 significa hidrógeno, un resto alquilo o arilo con 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo R_1 y R_2 estar también unidos entre sí para formar anillo, y R_3 y R_4 significan restos alquilo, en caso dado sustituidos por un grupo ciano, con 1 a 6 átomos de carbono.
- 5.
10. Como restos alcoxi o de éster de ácido carboxílico con los cuales puede estar sustituido el núcleo A, son de mencionar especialmente el resto carbometoxi, el resto carboetoxi el resto metoxi y el resto etoxi en la posición 8 cuando A significa un núcleo bencénico y en la posición 10 cuando A significa un núcleo naftalínico.
15. Lugares de sustitución preferentes en el núcleo son, en el caso del benceno, la posición 6 y en el caso de la naftalina la posición 10, estando el núcleo de naftalina preferentemente en la posición 2,1-b con relación al núcleo piperilium.
20. Restos preferentes para R_1 son especialmente metilo e isopropilo.
- Restos preferentes para R_2 son metilo, etilo, propilo, terc. butilo, fenilo y el puente trimetileno que une entre sí las posiciones 3 y 3' de los núcleos de piperilium, así

416481

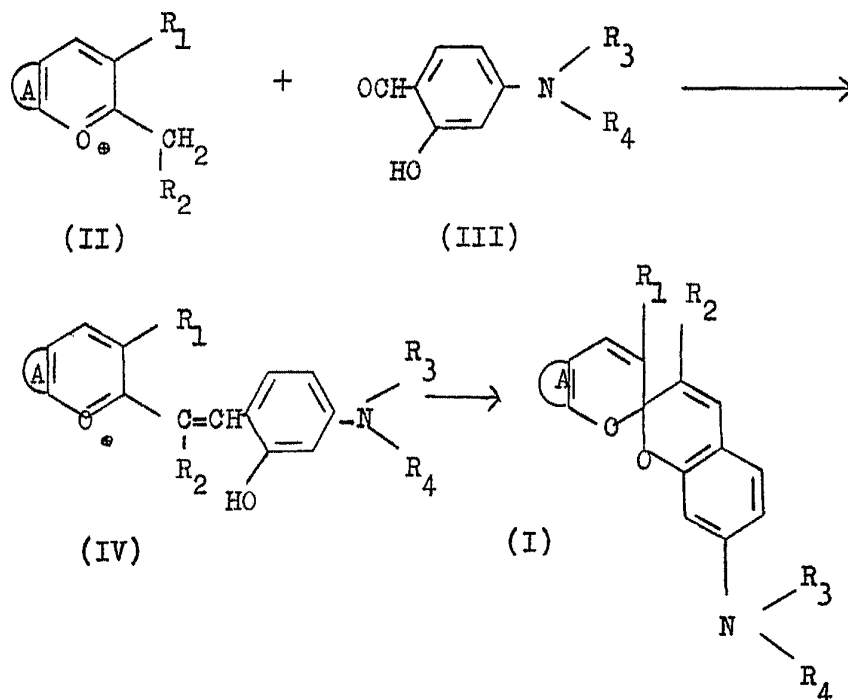
- 3 -



como hidrógeno.

Para los restos R_3 y R_4 entran preferentemente en consideración los grupos metilo, etilo, propilo y β -cianetilo, siendo preferentemente $R_3 = R_4$.

5. El procedimiento según la presente invención para la obtención de los espirodipiranos de fórmula I consiste en condensar las sales de 2-alkilbenzo- ó 2-alkilnaftopirilium de fórmula II con 4-dialquilamino-2-hidroxibenzaldehidos de fórmula III y ciclizar en forma en sí conocida las sales de pirilium (IV) obtenidas con bases según el siguiente esquema de reacción
- 10.



10. Como productos de partida entran en detalle en consideración, por ejemplo: las sales de pirilium de fórmula II en forma de sus cloruros, percloratos, tetrafluorboratos o tetracloroferratos:

416481

- 4 -



- La sal de 2,3-dimetilbenzopirilium, la sal de 2,3-dimetil-6-clorobenzopirilium, la sal de 2,3-dimetil-nafto-2,1-b-pirilium, la sal de 2-metil-3-isopropil-nafto-2,1-b-pirilium, la sal de 2-etil-3-metil-nafto-2,1-b-pirilium, la sal de 2,3-dimetil-10-carbometoxi-nafto-2,1-b-pirilium, la sal de 2,3-tetrametilen-nafto-2,1-b-pirilium.

En lugar de las sales de pirilium se pueden emplear ventajosamente también las correspondientes β -(2-hidroxiaril-1)-vinilcetonas.

10.

Aldehidos de fórmula III:

4-dimetilamino-2-hidroxibenzaldehído, 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, 4-(N-metil-N- β -cianetilamino)-2-hidroxibenzaldehído.

15.

La condensación se efectúa ventajosamente en disolventes orgánicos tales como alcoholes, hidrocarburos, acetonitrilo, ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, amidas de ácido carboxílico, en caso dado en presencia de agentes de condensación ácidos o básicos, tales como cloruro de zinc, ácido fosfórico, ácido toluenosulfónico, ácido bórico, piridina, piperidina, trietilamina, acetato amónico en las cantidades conocidas para las reacciones de condensación de esta clase y bajo

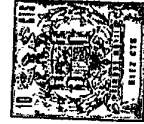
20.

las condiciones de reacción usuales. El cierre de anillo al pirano se puede efectuar junto con la condensación o a continuación de ésta, en el mismo o en un proceso de trabajo independiente, en caso dado en presencia de bases, por ejemplo, álcalis, carbonato de sodio, acetato de sodio, amoníaco, aminas alifáticas, piridina, en forma en sí conocida. Los compuestos de espirodipirano cristalizados que se separan de la solución, de fórmula I, son compuestos ligeramente coloreados hasta incoloros dan, disueltos en disolventes no polares o sólo débilmen

25.
30.

416481

- 5 -



5. te polares tales como hidrocarburos, hidrocarburos clorados o ésteres, al agregar sustancias ácidas, unos teñidos intensamente azules. Esta reacción, que también se produce por caolina, ceolitos, bentonita, ácido silícico y productos de condensación fenólicos, hace que los compuestos sean adecuados como formadores de color para materiales de registro sensibles a la presión, especialmente para la fabricación de papeles copiadores.

10. Se pueden elaborar, por ejemplo, a una pasta, aplicar ésta sobre papel y dotar en la superficie de una capa protectora. Un procedimiento especialmente ventajoso consiste en encerrar los formadores de color, en solución en un disolvente no volátil o sólo difícilmente volátil, por ejemplo, cloroparafina, triclorodifenilo, o de un disolvente normal, por ejemplo tolueno, en microcápsulas y recubrir con ellas la superficie del papel. En contacto con una así llamada capa receptora se forma bajo la presión de la escritura una imagen de la escritura en color azul.

15. En comparación con los espirodibenzo- y espirodi-naftopiranos mencionados en la patente alemana 1 127 920 y la patente belga 589 726 se destacan los compuestos de la presente invención por una intensidad de color especial y excelente fotocopiabilidad de las imágenes de escritura formadas.

Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos de ejecución a continuación se refieren al peso.

25. EJEMPLO 1

30. Se calientan 35,7 partes de 2,3-dimetil-benzopiridilium-tetracloro-ferrato y 19,3 partes de dietilamino-salicilaldehído en 200 partes de etanol durante 2 horas bajo reflujo. Terminada la condensación se aísla el colorante, se disuelve en 200 partes de acetona y se mezcla con 80 partes de solución



- al 25% de amoniaco y 250 partes de agua. Se extrae la mezcla de reacción con 700 partes de benceno. Se separa la fase bencénica, se purifica con carbón animal, se seca sobre Na_2SO_4 y se concentra a un volumen de unas 200 partes. Al agregar li-
 5. groína se precipitan de esta solución 25 g de 3'-metil-7-dietilamino-2,2'-espirodi- $\sqrt{2\text{H}-1\text{-benzopirano}}$ como cristales incoloros. El punto de fusión del compuesto se encuentra entre 109 y 110°C.

- Si la solución de este compuesto en dodecibenceno
 10. se encierra en microcápsulas y se aplica sobre la superficie de papel como recubrimiento, se obtiene, al escribir sobre una capa receptora ácida, donde se destruyen las cápsulas y su contenido se pone en contacto con la capa receptora, un teñido azul.

15.

EJEMPLO 2

- Se calientan 81,4 partes de 2,3-dimetil-naftopirilium-tetracloro-ferrato y 36,6 partes de dietilaminosalicilaldehído en 200 partes de etanol durante una hora bajo reflujo. Después de disociar el ácido del colorante con amoniaco, como
 20. descrito en el ejemplo 1, se obtienen 52 partes del compuesto incoloro 3'-metil-7-dietilamino-espiro $\sqrt{2\text{H}-1\text{-benzo-piran-2,2'-}$ $\sqrt{2\text{H}}\text{-nafto}$ $\sqrt{2,1\text{-b}}\text{-pirano}$ con un punto de fusión de 181 a 182°C.

- Si se aplica una solución de este compuesto en to-
 25. lueno o diisopropilbenceno sobre una capa de reacción ácida, se forma inmediatamente un teñido intensamente azul.

EJEMPLO 3

- Se calientan 15 partes de 2,3-dimetil-10-carbome-
 30. toxi-naftopirilium-tetracloroferrato y 6,3 partes de dietilaminosalicilaldehído en 100 partes de etanol durante 5 horas ba

416481

- 7 -



jo reflujo.

El 3'-metil-10'-carbometoxi-7-dietil-amino-espiro [2H-1-benzopirano-2,2'-[2H]-nafto[2,1-b]-pirano] obtenido, después de elaborar como en el ejemplo 1, funde entre 168 y 170°C.

5. Los papeles recubiertos con este compuesto en microcápsulas dan, al ponerse en contacto con una capa de reacción ácida, al escribir, un tñido azul.

EJEMPLO 4

10. Se disuelven 20 partes de 2-metil-3-isopropil-benzopiridium-tetracloroferrato y 14,5 partes de dietilaminosalicilaldehído en 150 partes de etanol y se calienta durante 40 minutos bajo reflujo. Como en el ejemplo 1, se transforma el colorante formado en el compuesto incoloro 3'-i-propil-7-dietil-amino-2,2'-espiro[2H-1-benzopirano] cuyo punto de fusión
15. se encuentre en 96 a 98°C.

En contacto con sustancias de reacción ácida se obtiene un tñido azul. El formador de color es, debido a su fuerte intensidad de color, excelentemente adecuado para la fabricación de papeles copiadores.

20. EJEMPLO 5

- Se calientan 21 partes de 2-metil-3-i-propil-naftopiridium-tetracloroferrato y 9,7 partes de dietilaminosalicilaldehído en 150 partes de etanol durante 45 minutos bajo reflujo. Se transforma el colorante aislado a continuación, como
25. en el ejemplo 1, mediante tratamiento con amoníaco en el compuesto incoloro 3'-i-propil-7-dietil-amino-espiro[2H-1-benzopirano-2,2'-[2H]-nafto[2,1-b]-pirano]. El rendimiento asciende a 10 partes. El punto de fusión se encuentra entre 139 y 140°C. En contacto con sustancias de reacción ácida se obtiene un tñido azul.
30. El formador de color adecuado, debido a su fuerte



intensidad de color, excelentemente para la fabricación de papeles copiadores.

EJEMPLO 6

5. Se calientan 16,7 partes de 2,3-tetrametilen-nafto pirilium-perclorato y 9,6 partes de dietilaminosalicilaldehído en 100 partes de etanol durante 25 horas bajo reflujo. Se aisla el colorante y se agita en 30 partes de solución al 25% de amoniaco y 300 partes de benceno hasta que se haya aclarado totalmente. Se separa la fase bencénica, se purifica con carbón animal, se seca sobre Na_2SO_4 y se concentra. Se obtienen 8 partes del compuesto incoloro 3,3'-trimetilen-7-dietilamino-espiro- $\sqrt{2\text{H}-1\text{-benzo-piran-2,2'-}\sqrt{2\text{H}}}$ -nafto $\sqrt{2,1\text{-b}}/\text{pirano}$ con un punto de fusión de 154 a 157°C.
- 10.

15. Una solución de este compuesto en difenilo clorado en microcápsulas da, en igual forma como en el ejemplo 1, un teñido azul.

EJEMPLO 7

20. Reaccionando, en lugar de 2,3-tetrametilen-nafto-pirilium-perclorato del ejemplo 6, pero en forma análoga 2,3-tetrametilen-10-carbometoxi-naftopirilium-perclorato con dietilaminosalicilaldehído, se obtiene un compuesto que con ácidos da unos teñidos azul-violeta.

EJEMPLO 8

25. Se calientan 35,7 partes de 2,3-dimetil-benzopirilium-tetracloroferrato y 16,5 partes de dimetilaminosalicilaldehído en 100 partes de alcohol durante 2 horas bajo reflujo.

30. Como descrito en el ejemplo 1 se transforma el colorante formado en el compuesto incoloro 3'-metil-7-dimetilamino-2,2'-espiro $\sqrt{2\text{H}-1\text{-benzopirano}}$ cuyo punto de fusión se encuentre entre 147 y 148°C.



En contacto con sustancias de reacción ácida se obtiene un tñido azul.

EJEMPLO 9

5. Se calientan 40,7 partes de 2,3-dimetil-naftopiridium-tetracloroferrato y 16,5 partes de dimetilaminosalicilaldehído en 100 partes de alcohol durante 2 horas bajo reflujo.

Después de tratar el colorante con amoniaco, según el ejemplo 1, se obtienen 23 partes del compuesto incoloro 3'-metil-7-dimetilaminoespiro[2H-1-benzopirano-2,2'-(2H)-nafto[2,1-b]pirano] con un punto de fusión entre 198 y 200°C.

10. En contacto con sustancias de reacción ácida se obtiene un tñido azul.

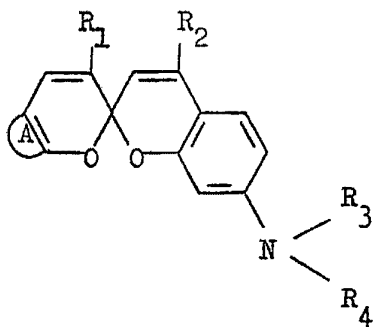
N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania

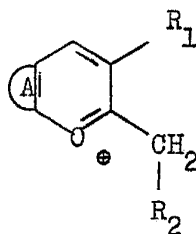
20. con el No. P 22 32 364.4 de fecha 1 de Julio de 1.972, acogíndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-

25. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESPIRODIPIRANOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de espirodipiranos de fórmula



- en la que A significa un núcleo bencénico o naftalínico, en caso dado sustituido por cloro, bromo, restos de alcoxi o éster de ácido carboxílico, R_1 significa un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, R_2 significa hidrógeno, un resto alquilo o arilo con 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo R_1 y R_2 estar también unidos entre sí para formar un anillo, y R_3 y R_4 significan restos alquilo, en caso dado sustituidos por un grupo ciano, con 1 a 6 átomos de carbono, caracterizado porque se condensan las sales de pirilium, de fórmula:
- 5.
- 10.



con 4-dialquilamino-2-hidroxibenzaldehídos y se ciclizan los productos de condensación en forma conocida.

2. Procedimiento para la obtención de espirodipiranos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

416481 11 -



Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina
por una sola cara,

Madrid, 2 SET. 1973

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

A. GONZALEZ ACEVEDO Y RUDEZ
p. p. Firmado: L. Guala Fernández