

444540



P.- 61.989

HOE 75/F 013
1,4-NAPHTODINI-
TRIL"

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 6230 Frankfurt/Main 80, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,4-NAFTODI-
NITRILO"

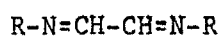
-1-

18.12.75



Objeto del invento es un procedimiento para la preparación de 1,4-naftodinitrilo, que está ca racterizado porque se hace reaccionar orto-fenilendia cetonitrilo con una glioxalbisaldimina.

5 Estas glioxalbisaldiminas tienen la fórmula general



en donde R significa un grupo alcoholo, cicloalcoholo o un grupo arilo eventualmente sustituido. Las mismas son preparadas de acuerdo con I.M. Kliegmann y R. K. Barnes (Tetrahedron 26, 2555 y J. Org. Chem. 35 (1970) 3140) por reacción de glioxal y una correspondiente amina en agua o alcohol a la temperatura ambiente y por filtración con succión o separación -eventualmente a baja temperatura- de la aldimina que se cristaliza o se separa. Como aminas alifáticas primarias para la preparación de las aldiminas entran en consideración, por ejemplo, propilamina, isopropilamina, n-butilamina, (butil secundario)-amina, (butil terciario)-amina, ciclohexilamina, y en calidad de aminas aromáticas entran en consideración, por ejemplo, 1-amino-2-metilben

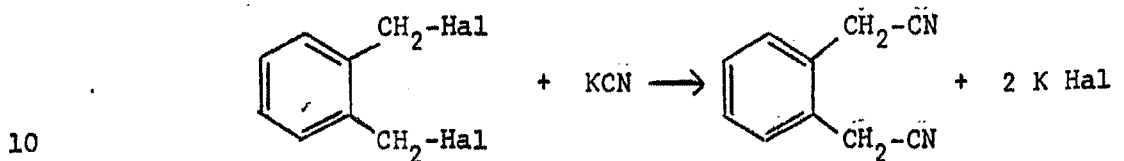
10 ceno, 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno, 1-amino-4-metilbenceno, 1-amino-4-clorobenceno, 1-amino-4-nitrobenceno, 1-amino-2,6-dimetilbenceno, 1-amino-2,4-dimetilben

15 ceno, 1-amino-2,5-dimetilbenceno.

20

25

La preparación de orto-fenilendiacetonitrilo puede efectuarse con buenos rendimientos, de acuerdo con la prescripción de Thorpe (J. Chem. Soc. 93 (1908), 175), a partir de halogenuro de orto-xilileno y cianuro potásico o cianuro sódico de modo correspondiente al siguiente esquema de fórmulas.



15 La ciclización del orto-fenilendiacetonitrilo con la glioxalbisdimina para formar el 1,4-nafodinitrilo puede lograrse por simple calentamiento de los componentes a 30° hasta 160°C, en donde un disolvente aprótico tal como dimetilformamida o dimetilsulfóxido aumenta el rendimiento y el grado de pureza del producto de reacción. La utilización de aldiminas alifáticas inferiores tiene la ventaja de que la amina

20 que se forma en la ciclización puede ser inmediatamente separada por destilación y empleada de nuevo. Una adición de catalizadores básicos aporta mejores rendimientos sobre todo en el caso de aldiminas aromáticas. Son ventajosos catalizadores débilmente básicos, tales

25 como acetato de sodio, carbonato de potasio o también

22 DEC 1978

lejía de sosa, preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10% en moles. El 1,4-naftodinitrilo formado, gracias a su difícil solubilidad, puede ser separado directamente del disolvente mediante filtración con succión, y es obtenido en forma pura sin recristalización adicional.

Resultó sorprendente que de este modo se llegase al 1,4-naftodinitrilo, ya que la reacción de orto-fenilendiacetonitrilo con glioxal propiamente dicho o con derivados del mismo, tales como glioxal, bisulfito de glioxal, acetato de glioxal, cloroacetato de glioxal, glioxal-acilal, tetraaminoetano o 1,2-dialcoxi-1,2-diaminoetano en diferentes medios de reacción no proporciona nada de 1,4-naftodinitrilo. El procedimiento de acuerdo con el invento parte de productos de partida fácilmente asequibles y proporciona el deseado producto final en un procedimiento de una sola etapa, mientras que, a diferencia de ello, el 1,4-naftodinitrilo sólo podía obtenerse hasta ahora en un procedimiento complicado de varias etapas - (Lindstead y otros, J. Chem. Soc. 1936, 1942).

El 1,4-naftodinitrilo es un importante producto intermedio para la química orgánica. Así, por ejemplo, por reacción con alcoholes y aminas se obtienen iminoéteres y amidinas. Por saponificación con --



álcalis y ácidos se obtienen ácidos 1,4-naftalenodicarboxílicos, los cuales son importantes compuestos de partida para la preparación de aclaradores ópticos.

Ejemplo 1.

5 15,6 g (0,1 moles) de orto-feniléndiacetonitrilo son calentados a 115°C y en 40 minutos se incorporan en porciones 26,4 g (0,12 moles) de N-ciclohexilamino-glioxal-bisaldimina. Se lleva a término la reacción con agitación a 120-125°C, se deja enfriar, se
10 pone en ebullición con 30 ml de metanol y, después de nuevo enfriamiento a 10°C, se filtra con succión el producto de reacción. Finalmente se lava posteriormente con metanol frío. Se obtienen 6,5 g de 1,4 naftodinitrilo; punto de fusión 209°C (bibliografía: Linstead,
15 J. Chem. Soc. 1936, 1739, punto de fusión 208°C).

Ejemplo 2.

 15,6 g (0,1 moles) de orto-feniléndiacetonitrilo, 20,1 g (0,1 moles) de N-(butil terciario)-amino-glioxalbisaldimina y 50 ml de dimetilformamida
20 son calentados a 130°C durante una hora con agitación y son agitados posteriormente durante 3-4 horas a 130-135°C. En este caso se separan por destilación 16 ml de (butil terciario)-amina (correspondientes a 83,5% de rendimiento de la aldimina). Después de que se ha
25 enfriado a 10-20°C, se separa de la papilla cristalina



formada por filtración con succión, se lava posteriormente con metanol frío y se seca. Rendimiento: 12 g de 1,4-naftodinitrilo (68,5 % de la teoría). Punto de fusión: 209°C.

5

Ejemplo 3.

15,6 g (0,1 moles) de orto-fenilendiacetonitrilo, 26 g (0,11 moles) de N-orto-toluidin-glioxalbisaldimina y 50 ml de dimetilsulfóxido son disueltos -
10 por calentamiento a 50°C, luego se añade a esto 1 g de lejía de potasa pulverizada y se continúa calentando a 90 hasta 95°C. Después de que se ha agitado posteriormente a 95°C durante 3-4 horas; se enfría a 10°C y se separa de la papilla cristalina por filtración con succión, lavándose posteriormente con metanol frío. Se obtienen 11,2 g de 1,4-naftodinitrilo correspondientes a
15 un rendimiento de 63% de la teoría. Punto de fusión - 208°C.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 28 de Enero de 1975, bajo el Número P 25 03 321.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



1076

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1^a.- Procedimiento para la preparación de 1,4-naftodinitrilo, caracterizado porque se hace reaccionar orto-fenilendiace-tonitrilo con una glioxalbisaldimina.

15

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente aprótico.

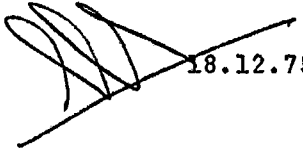
20

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador básico.

25

4^a.- Procedimiento para la preparación de 1,4-naftodinitrilo.

-7-

 18.12.75



1976

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

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, .

22 ENE. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Fed.
Arta

~~*[Signature]*~~
18.12.75

J.L.