

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUM	446955	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	15192/74		14 Noviembre 1974		SUIZA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	60	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS BICICLICOS O TRICICLICOS 1,4-DICARBOXILICO SUSTITUIDOS"	
CONCEDIDA	
17 FEB. 1977	

71	SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
BASILEA (Suiza)	

72	INVENTOR (ES)
Dr. Leonardo Guglielmetti	

73	TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG	

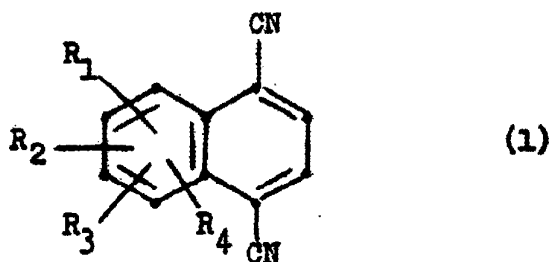
74	REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-disustituidos, así comoa nuevos compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-disustituidos.

5. Por la literatura se han dado a conocer ya procedimientos para preparar 1,4-dicianonaftalinas insustituidas en posición 2 y 3. Estos procedimientos tienen el inconveniente de que los productos finales unicamente pueden prepararse mediante una fusión de cianuro alcalino o ferrocianuro alcalino difícilmente realizable a temperaturas altas o bien partiendo de 1,4-dihalogen-naftalinas difícilmente asequibles. Procedimientos de esta índole están descritos, por ejemplo, en A. 152, 309; B. 55, 120; J. Chem. Soc. 1936, 1739-44 o Monatsh. Chem. 83, 865-869, 1952.
- 10.
15. Por la memoria de patente alemana nº 1.291.329 se ha dado a conocer además la preparación de ácido naptalin-1,4-dicarboxílico por oxidación de 1-metil-4-acetil-naftalina con exceso de dicromato alcalino a temperatura elevada y con presión, para lo cual la 1-metil-4-acetil-
20. -naftalina ha de sintetizarse según Friedel-Crafts a partir de 1-metil-naftalina y cloruro de acetilo, y como inconvenientes de este procedimiento cabe señalar la oxidación difícil de realizar, la dificultad de procurarse las materias de partida y los problemas ecológicos ocasionados por el empleo de grandes excesos de dibromatos alcalinos.
- 25.
- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible preparar compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-disustituidos evitando tales inconvenientes.
- En un primer aspecto, el invento que aquí se
30. expone atañe a un procedimiento para preparar compuestos

bicíclicos o tricíclicos 1,4-disustituídos de la fórmula



5.

en la que

R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, carboalcóxido, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$ (donde R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo o bien forman juntos el complemento de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal), sulfuro, $-\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$ (donde R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes), alquilsulfonilo, arilsulfonilo, ciano o nitro o bien junto con R_2 forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxílico,

10.

15.

R_2 significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, carboalcóxido, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$ (donde R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes), alquilsulfonilo o nitro o bien junto con R_1 forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxílico,

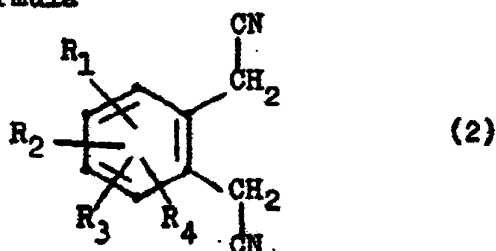
20.

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

25.

caracterizado por hacerse reaccionar un dicianuro de *o*-xilileno de la fórmula



30.

en la que

R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

con glicoxal en presencia de una base y de un disolvente,

5. a temperaturas por debajo de 50°C.

La reacción se efectúa, por ejemplo, a temperaturas entre -20°C y +40°C, y preferentemente entre 0 y 30°C.

10. En calidad de halógenos entran en cuenta el flúor, el cloro y el bromo; de preferencia, el cloro. Los radicales alquílicos, alcoxílicos y carboalcoxílicos R_1, R_2, R_3 y R_4 presentan de 1 a 18, y preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. Los radicales alquílicos R_5 y R_6 y los radicales alquilsulfonílicos tienen preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. En calidad de radical arilsulfonílico entra en consideración especialmente el radical fenilsulfonílico.

15. Por "carboxilo" debe entenderse el radical $-COOM$, y por "sulfo", el radical $-SO_3M$; M significa aquí hidrógeno o un catión salígeno, como el del sodio, el del potasio, el del calcio, el del bario o el del magnesio, pero también el del amonio, eventualmente substituido por alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono. En el significado de M se prefieren, además de hidrógeno, el catión de potasio y el de sodio.

20. En calidad de bases entran en cuenta compuestos inorgánicos y orgánicos; por ejemplo, los del litio, del sodio, del potasio, del rubidio, del cesio o del amonio del tipo, por ejemplo, de los hidróxidos, los alcoho-

latos o las aminas terciarias, como los hidróxidos de litio, de sodio o de potasio, el metilato sódico o potásico, el etilato sódico o potásico, la trietilamina o la piridina.

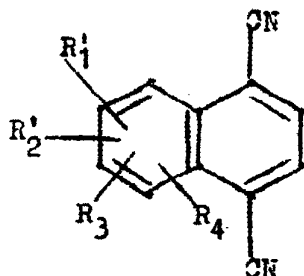
5. En calidad de disolventes entran en cuenta tanto los apróticos como los próticos; de preferencia, los orgánicos miscibles con el agua, como el metanol, el etanol, el isopropanol, los butanoles, el dioxano y la dimetilformamida.

10. La reacción se efectúa de preferencia en un disolvente orgánico anhidro, y de éstos se prefieren aquellos en los que la base que ha de emplearse es soluble total o parcialmente.

15. El glioxal empleado como material de partida puede utilizarse, ya sea en forma de su solución acuosa, corriente en el comercio (por ejemplo, soluciones acuosas al 30 ó 40 %), ya sea en forma de un compuesto que en las condiciones de la reacción desprenda glioxal, como, por ejemplo, glioxal, trimero y polímero, bisulfito de glioxal, sulfato de glioxal y acetales de glioxal.

20. En el cuadro de este primer aspecto tiene interés la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-dicianosustituídos de la fórmula

25.



(3)

en la que

R_1'

significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, carboxilo, carboalcoxilo, $-CONR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo o bien forman juntos el complemento de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal), alquilsulfonilo, arilsulfonilo, ciano o nitró o bien junto con R_2' forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxilico,

5.

10.

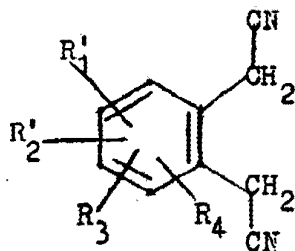
R_2'

significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo o alquilsulfonilo o bien junto con R_1' forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxilico y

15.

R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

20.



(4)

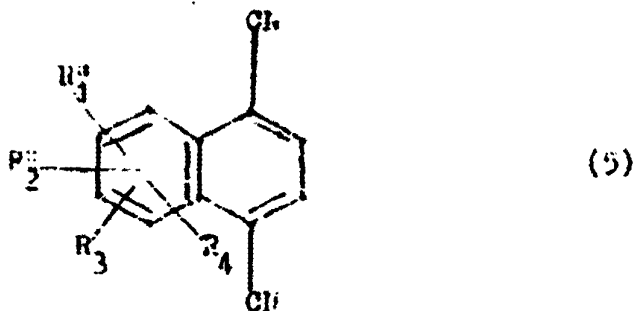
25.

en la que

R_1' , R_2' , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, con glioxal.

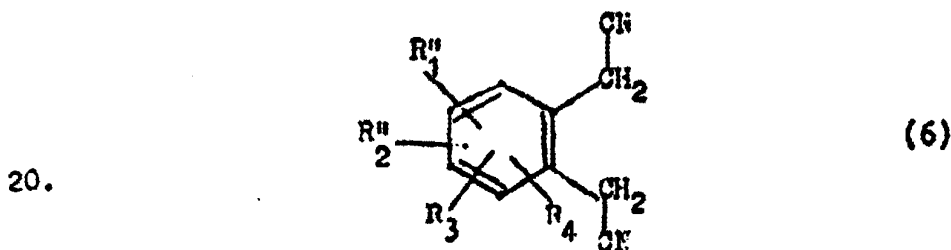
Es importante la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-dicianosustituidos de la fórmula

1a



en la que

10. $R_1^{\prime\prime}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquilsulfonilo o arilsulfonilo o bien junto con $R_2^{\prime\prime}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,
- $R_2^{\prime\prime}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo o alquilsulfonilo o bien junto con $R_1^{\prime\prime}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,
- R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo y
15. R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo, por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

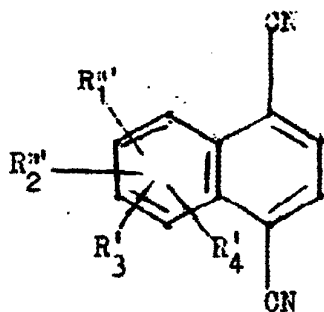


20.

en la que

25. $R_1^{\prime\prime}$, $R_2^{\prime\prime}$, R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, con glioxal.

Tiene igualmente importancia la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-dicianosustituídos de la fórmula



(7)

5.

en la que

R_1'' significa hidrógeno, halógeno o alquilo o bien junto con R_2'' forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,

10.

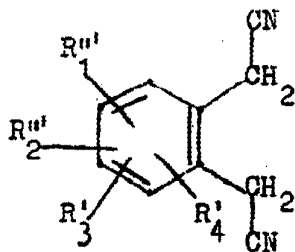
R_2'' significa hidrógeno, halógeno o alquilo o bien junto con R_1'' forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,

R_3' significa hidrógeno o halógeno y

R_4' significa hidrógeno o halógeno,

15.

por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula



(8)

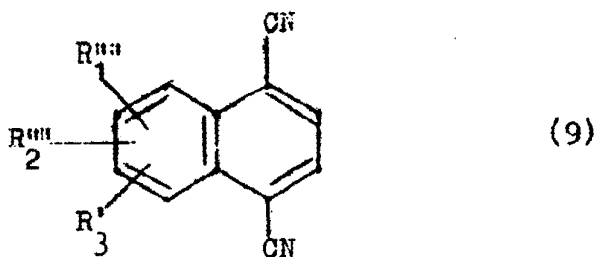
20.

en la que

R_1'' , R_2'' , R_3' y R_4' tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

25.

con glioxal; y asimismo la preparación de naftalinas 1,4-dicianosustituidas de la fórmula



5.

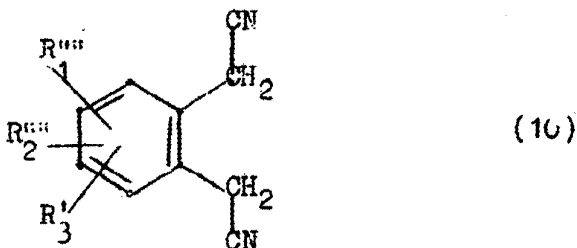
en la que

R''_1 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

R''_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo y

R'_3 significa hidrógeno o halógeno,

10. por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula



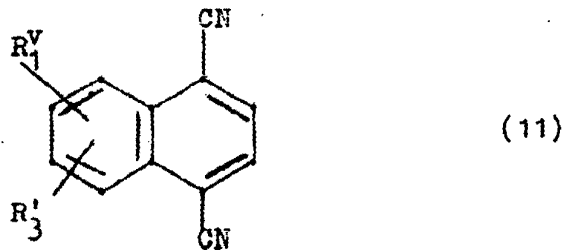
15.

en la que

R''_1 , R''_2 y R'_3 tienen el mismo significado que antes, con glioxal.

20.

Merece particular interés la preparación de naphthalinas 1,4-dicianosustituídas de la fórmula



25.

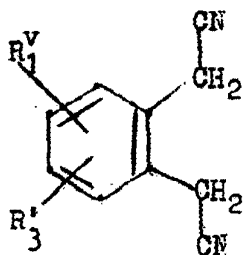
en la que

R_1^V significa hidrógeno o halógeno y

R_3' significa hidrógeno o halógeno,

por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

5.



(12)

10.

en la que

R_1^V y R_3' tienen el mismo significado que antes,

con glioxal.

En el cuadro de las fórmulas (1) a (12) se pre-

fieren los compuestos en los que uno de los cuatro símbo-

15.

los R_1 , R_2 , R_3 o R_4 , o respectivamente de los símbolos

derivados de éstos, representa hidrógeno. Son especialmen-

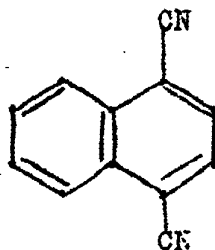
te importantes los compuestos en los que tres de estos

símbolos significan hidrógeno.

Se da particular preferencia a la preparación

20.

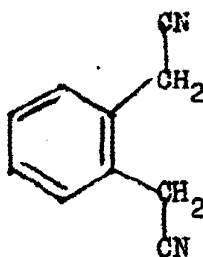
de 1,4-dicianonaftalina de la fórmula



(13)

25.

por reacción de dicianuro de o-xilileno de la fórmula



(14)

5.

con glioxal.

- Los dicianuros de o-xilileno empleados como materiales de partida pueden prepararse con mucha facilidad y con rendimientos muy buenos a partir de los dihaluros respectivos de o-xilileno, por reacción con cianuros alcalinos. El dicianuro de o-xilileno se prepara por ejemplo con rendimiento del 70% en producto recristalizado puro mediante reacción de dibromuro de o-xilileno con cianuro potásico (J.O. Halford y B. Weissmann, *J. Org. Chem.* 17, 1649, 1952; E.F.J. Atkinson y J.F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* 91, 1699, 1907). Los haluros de o-xilileno, a su vez pueden prepararse por métodos conocidos, ya sea mediante halogenación directa de o-xileno, ya sea mediante halogenometilación de tolueno o cloruro de bencilo y separación destilativa de los dicloruros de orto y para xilileno (I. G. Farbenindustrie AG, PB 580 nº 5; PB 14998 nº 94, 99 y 100).
- 10.
- 15.
- 20.

- Por el procedimiento que acaba de describirse han resultado preparables de manera sencilla y con buen rendimiento una serie de compuestos en parte conocidos, pero hasta ahora sólo asequibles por vías de difícil realización, y también pueden obtenerse compuestos nuevos; por ejemplo, los englobados por las fórmulas (1), (3), (5), (7), (9) y (11).
- 25.

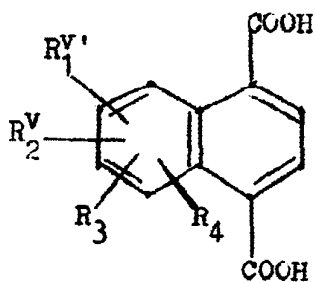
Los compuestos de las fórmulas (1), (3), (5), (7), (9), (11) y (13) preparables según este invento pueden emplearse como productos intermediarios para la fabricación de aclaradores ópticos, colorantes fluorescentes,

5. colorantes normales y materiales sintéticos, si se quiere después de haberlos convertido por saponificación de manera conocida en los derivados respectivos de ácido 1,4-naftalindicarboxílico. En la memoria de patente alemana nº 2.237.874 y en la patente norteamericana nº 3.709,896 se exponen ejemplos para tales aclaradores ópticos, y en la patente francesa nº 876,655 está descrito el uso del ácido naftalin-1,4-dicarboxílico para la preparación de poliamidas.
- 10.

15. La conversión de los compuestos 1,4-diciano-substituidos de las fórmulas (1), (3), (5), (7), (9), (11) y (13) en los ácidos 1,4-dicarboxílicos respectivos se efectúa de manera conocida, mediante saponificación alcalina o ácida.

20. En un segundo aspecto, el procedimiento aquí revelado atañe a un procedimiento para la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos de la fórmula

25.

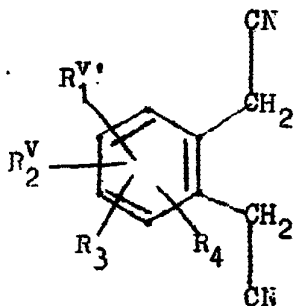


(15)

en la que

5. R_1^V significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, sulfo, $-SO_2NR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo o bien juntos representan el complemento de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal), alquilsulfonilo, arilsulfonilo o nitro o bien, junto con R_2^V , el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxílico,
10. R_2^V significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, alquilsulfonilo o nitro o bien, junto con R_1^V , el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxílico,
15. R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo
y
 R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,
20. el cual se caracteriza por hacerse reaccionar un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

25.



(16)

en la que

R_1^V, R_2^V, R_3 y R_4 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

5. con glioxal, en presencia de una base y de un disolvente, y, sin aislar el producto original de la reacción, saponificar éste a temperaturas superiores a 50°C mediante bases o ácidos.

10. En calidad de bases entran en cuenta tanto compuestos inorgánicos como orgánicos; por ejemplo, los del litio, del sodio, del potasio, del rubidio, del cesio o del amonio del tipo, por ejemplo, de los hidróxidos, los alcoholatos o las aminas terciarias, como los hidróxidos de litio, de sodio o de potasio, el metilato sódico o potásico, el etilato sódico o potásico, la trietilamina o la piridina.
- 15.

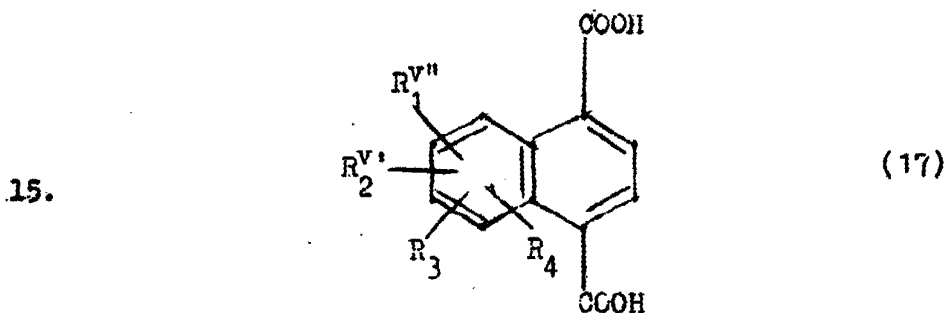
20. En calidad de disolventes entra en cuenta el agua y los disolventes orgánicos, de preferencia los miscibles con el agua y de punto de ebullición alto (por ejemplo, los que hierven entre 50 y 210°C), como los alcoholes monovalentes o polivalentes (por ejemplo, alcoholes propílicos, alcoholes butílicos, etilenglicol, 1,2-propandiol y glicerina).

25. Para la saponificación ácida entran en cuenta los ácidos minerales (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico), lo mismo que los ácidos carboxílicos alifáticos (por ejemplo, ácido acético y ácido propiónico). La saponificación puede realizarse en presencia de agua, preferentemente a la temperatura de reflujo.

En calidad de diluyente o disolvente para los cianuros de solubilidad difícil puede utilizarse el ácido acético glacial.

5. Los derivados de ácido 1,4-dicarboxílico se obtienen con este procedimiento en gran pureza y casi incoloros. Los ácidos dicarboxílicos libres pueden ser convertidos por métodos ya de sí conocidos en los derivados respectivos, como sales, ésteres, amidas o haluros.

10. En el cuadro de este segundo aspecto tiene interés la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos de la fórmula



en la que

20. $R_1^{V''}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo, carboxilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo o nitro o bien junto con $R_2^{V'}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxilico,

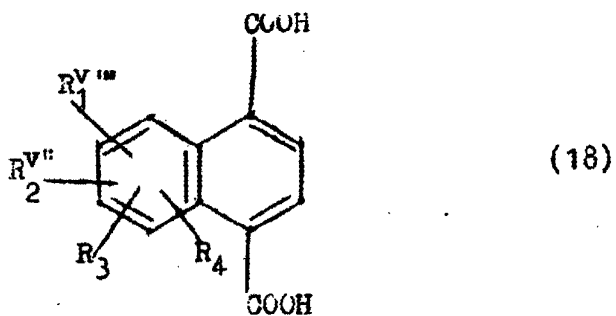
25. $R_2^{V'}$ hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo o alquilsulfonilo o bien junto con $R_1^{V''}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxilico,

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo

y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,
y la de los de la fórmula

5.



en la que

10. $R_1^{V''}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo,
alquilsulfonilo o arilsulfonilo o bien
junto con $R_2^{V''}$ forma el complemento de un
anillo aromático hexagonal,

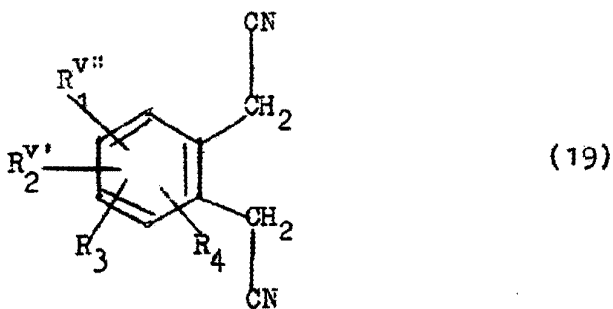
15. $R_2^{V''}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo o
alquilsulfonilo o bien junto con $R_1^{V''}$ forma
el complemento de un anillo aromático hexa-
gonal,

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo

y

20. R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,
por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

25.

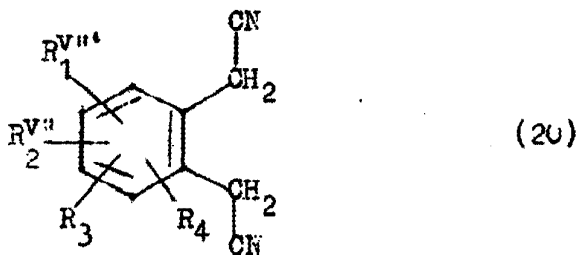


en la que

$R_1^{V''}$, $R_2^{V''}$, R_3 y R_4 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

o respectivamente de la fórmula

5.



10.

en la que

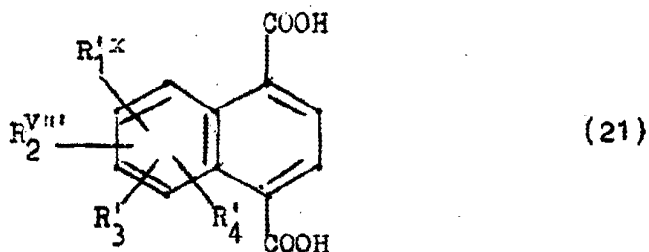
$R_1^{V''}$, $R_2^{V''}$, R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes.

con glioxal.

15.

En el cuadro del segundo aspecto tiene importancia la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos de la fórmula

20.



en la que

25.

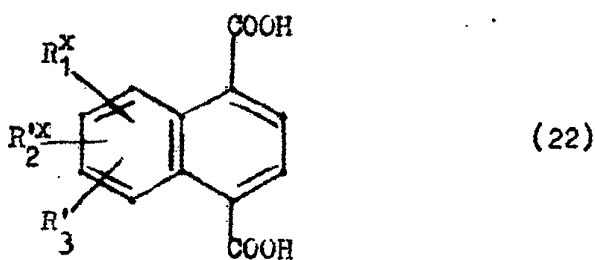
R_1^x significa hidrógeno, halógeno o alquilo o bien junto con $R_2^{V''}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,

$R_2^{V''}$ significa hidrógeno, halógeno o alquilo o bien junto con R_1^x forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,

R_3 significa hidrógeno o halógeno

y
 R_4^1 significa hidrógeno o halógeno,
y especialmente la de los ácidos naftalin-1,4-dicarboxílicos de la fórmula

5.



10.

en la que

R_1^X significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

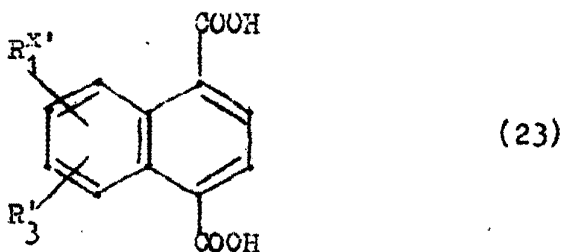
R_2^X significa hidrógeno, halógeno o alquilo

y

R_3^1 significa hidrógeno o halógeno,

15.

así como la de los de la fórmula



20.

en la que

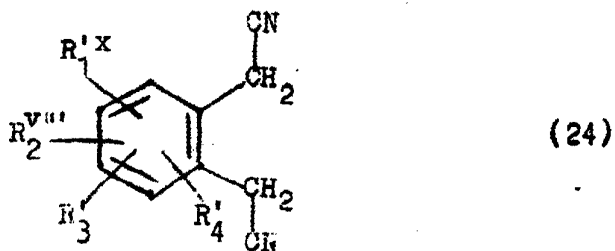
$R_1^{X'}$ significa hidrógeno o halógeno

y

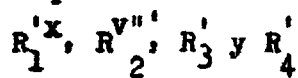
R_3^1 significa hidrógeno o halógeno,

25.

por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula



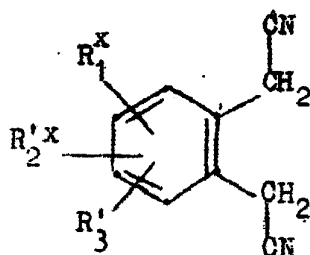
en la que



tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

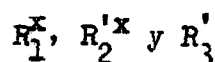
de la fórmula

5.



10.

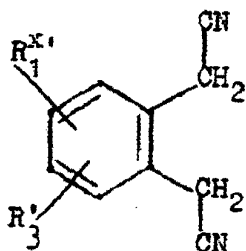
en la que



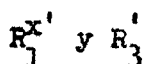
tienen el mismo significado que antes,

o respectivamente de la fórmula

15.



en la que



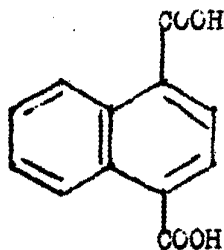
tienen el mismo significado que antes,

20.

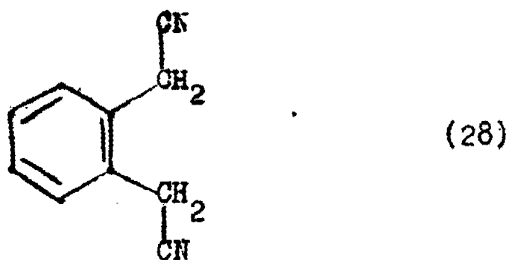
con glioxal.

Interés muy especial en el cuadro del segundo aspecto tiene la preparación del ácido naftalín-1,4-dicarboxílico de la fórmula

25.



por reacción de dicianuro de o-xilileno de la fórmula

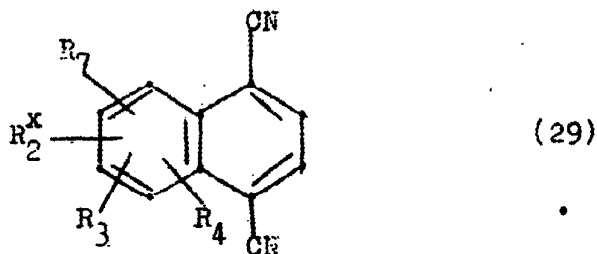


5.

con glioxal.

En el cuadro de este invento presentan además interés las naftalinas 1,4-dicianosubstituidas de la fórmula

10.



15.

en la que

R_7 significa halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, carboalcóxido, $-CONR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo, o bien juntos forman el complemento de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal),

20.

sulfo, $-SO_2NR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 tienen el mismo significado que antes), alquilsulfonilo, arilsulfonilo, ciano o nitro,

25.

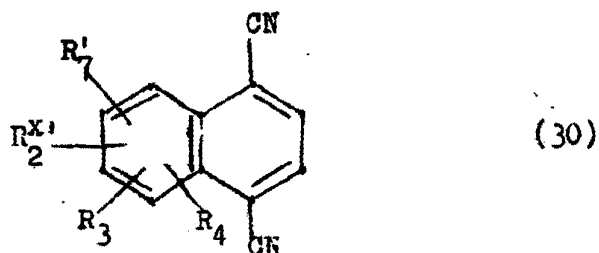
R_2^X significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, carboalcóxido, $-CONR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 tienen el mismo significado que antes), alquilsulfonilo o nitro,

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo

y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo, lo mismo que las naftalinas 1,4-dicianosustituidas de la fórmula

5.



10. en la que

R_7' significa halógeno, alquilo, alcoxilo, carboxilo, carboalcoxilo, $-CONR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo, o bien

15. juntos forman el complemento de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal), alquilsulfonilo, arilsulfonilo, ciano o nitro,

$R_2^{X'}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo o alquilsulfonilo

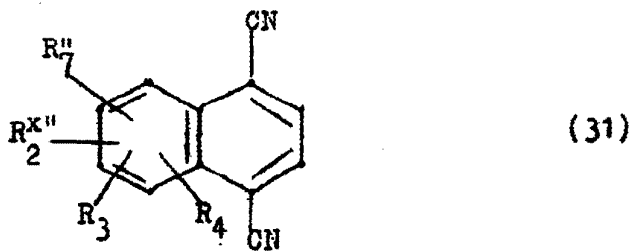
20.

y

R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes.

Presentan interés particular las naftalinas 1,4-dicianosustituidas de la fórmula

25.



en la que

R_{70}'' significa halógeno, alquilo, alquilsulfo -
nilo o arilsulfonilo,

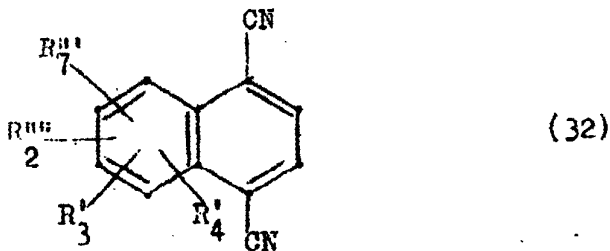
5.

$R_{2}^{X''}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo o
alquilsulfonilo,

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo
y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

lo mismo que las naftalinas 1,4-dicianosustituídas de la
10. fórmula



15.

en la que

$R_7^{'''}$ significa halógeno o alquilo,

$R_2^{''''}$ significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

R_3^i significa hidrógeno o halógeno

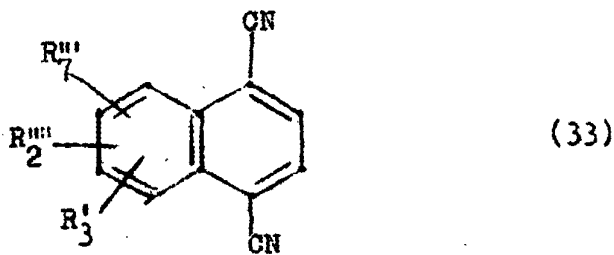
20.

y

R_4^i significa hidrógeno o halógeno.

Cabe destacar las naftalinas 1,4-diciano-subs-
tituídas de la fórmula

25.



en la que



significa halógeno o alquilo,



significa hidrógeno, halógeno o alquilo

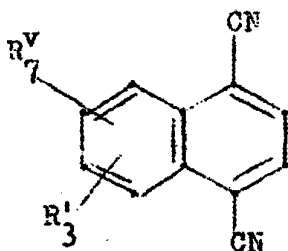
y

5.



significa hidrógeno o halógeno,

así como las naftalinas 1,4-dicianosustituídas de la fórmula



(34)

10.

en la que



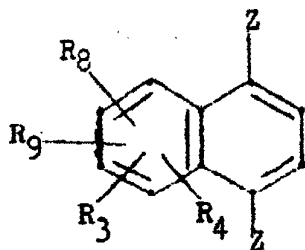
significa halógeno y



significa hidrógeno o halógeno.

15.

Asimismo tienen interés dentro del cuadro de este invento los derivados naftalínicos de la fórmula



(35)

20.

en la que



significa carboxilo, carboalcoxilo o

-CONY₁Y₂ (donde Y₁ e Y₂, independientemente uno de otro, denotan hidrógeno o alquilo),

25.



significa halógeno, alquilo, alcoxilo, carboxilo, sulfo, -SO₂NR₅R₆ (donde R₅ y R₆, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo, o bien juntos forman

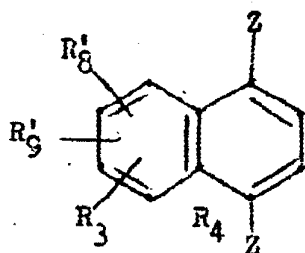
el complemento de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal), alquilsulfonilo o arilsulfonilo o nitro,

5. R_9 significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, carboxilo, alquilsulfonilo o nitro,

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo
y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo.

10. Especialmente interesantes son los derivados nafalínicos de la fórmula



(36)

15.

en la que

Z tiene el mismo significado que se le ha asignado antes,

20. R_8' significa halógeno, alquilo, alcoxilo, carboxilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo o nitro,

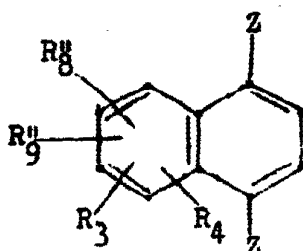
R_9' significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, carboxilo, alquilsulfonilo o nitro,

25.

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo
y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

lo mismo que los de la fórmula



(37)

5.

en la que

Z tiene el mismo significado que antes,
R₈^{''} significa halógeno, alquilo, alquilsulfo -
nilo o arilsulfonilo,

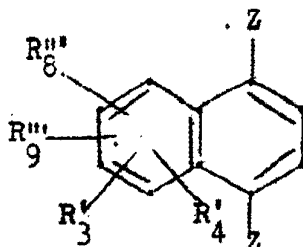
10. R₉^{''} significa hidrógeno, halógeno, alquilo o
alquilsulfonilo,

R₃ significa hidrógeno, halógeno o alquilo

y

R₄ significa hidrógeno, halógeno o alquilo.

15. Cabe destacar los derivados naftalínicos de la
fórmula



(38)

20.

en la que

Z tiene el mismo significado que antes,

R₈^{'''} significa halógeno o alquilo,

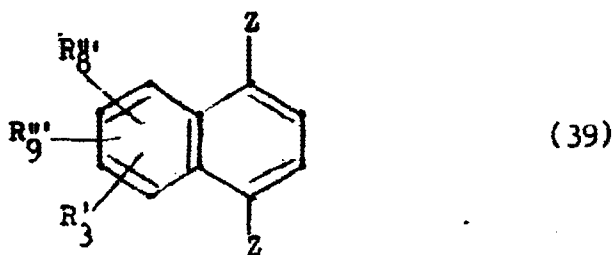
R₉^{'''} significa hidrógeno, halógeno o alquilo,

25. R₃['] significa hidrógeno o halógeno

y

R₄['] significa hidrógeno o halógeno,

y especialmente los de la fórmula



5.

en la que

Z tiene el mismo significado que antes,

R₈^{''} significa halógeno o alquilo

R₉^{''} significa hidrógeno, halógeno o alquilo

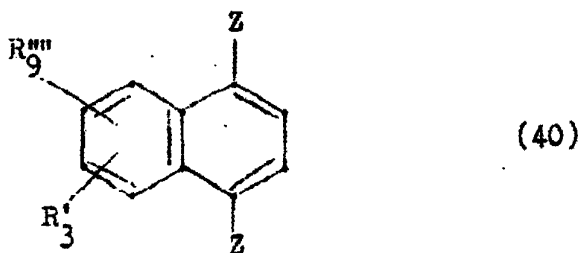
10.

y

R₃['] significa hidrógeno o halógeno,

lo mismo que los de la fórmula

15.



en la que

Z tiene el mismo significado que antes,

20.

R₉^{'''} significa halógeno y

R₃['] significa hidrógeno o halógeno.

EJEMPLO 1

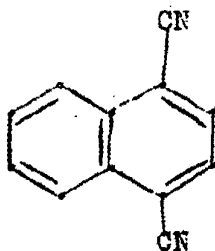
25.

Se remueven en 200 volúmenes de metanol 15,6 partes en peso de dicianuro de o-xilileno y 8,5 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; 3 C₂H₂O₂·2H₂O) con un contenido de glioxal liberable de 80 %. Luego se trata esta mezcla reaccional, a 15° C, con agitación, bajo nitrógeno y en porciones, con 11,2 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado.

Después de la adición del hidróxido potásico se agita la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente durante 15 horas, bajo nitrógeno. A continuación, en vacío, se descarga del metanol la mezcla reaccional, de color pardo claro, y se la diluye con 500 volúmenes de agua. Se separa por succión la 1,4-dicianonaftalina bruta precipitada y se la lava neutramente con agua. Se obtienen 11 partes en peso de 1,4-diciano-naftalina (61,8 % de la teoría) en forma de agujetas de color pardo claro y punto de fusión 175 a 185° C.

Después de una recristalización a partir de alcohol, con ayuda de 5 partes en peso de carbón activo, se obtienen 5,5 partes en peso del compuesto

15.



(101)

20.

en forma de hermosas agujas con punto de fusión de 204 a 205° C.

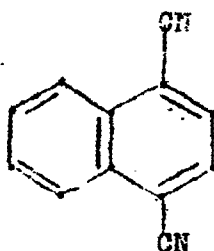
EJEMPLO 2

Se remueven en 400 volúmenes de metanol 78 partes en peso de dicianuro de o-xilileno y 42 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 C_2H_2O_2 \cdot 2H_2O$) con un contenido de glioxal liberable de 80 %. A temperatura de 0 a 5° C, agitando y bajo nitrógeno, se trata en porciones la mezcla reaccional con 56 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado.

Después de la adición del hidróxido potásico

se sigue agitando a temperatura de 0 a 5°C y bajo nitrógeno durante 12 horas. A continuación se neutraliza con ácido clorhídrico diluido la mezcla reaccional, de color ligeramente pardo, se la descarga en vacío del metanol, se la filtra por succión se lava neutramente con agua el filtrado y se seca éste en vacío. Se obtienen 88 partes en peso (99 % de la teoría) de 1,4-dicianonaftalina de la fórmula

10.



(102)

15. en forma de polvo cristalino de color ligeramente pardo y punto de fusión de 158 a 168°C.

20. Se toma el producto bruto en 700 volúmenes de 1,2-dicloroetano, se le trata con 50 partes en peso de cloruro sódico y se calienta en reflujo. Se instilan despacio en la mezcla reaccional 44,5 partes en peso de oxiclорuro de fósforo en 50 volúmenes de 1,2-dicloroetano y a continuación se la mantiene en reflujo durante 5 horas, se la descarga de las partes insolubles, por filtración, y se la concentra hasta sequedad, en vacío. Se obtienen 67 partes en peso de 1,4-dicianonaftalina (75 % de la teoría) en forma de polvo cristalino de color ligeramente pardo y punto de fusión 198 a 204°C.

25.

EJEMPLO 3

Se remueven con 80 volúmenes de metanol 21 partes en peso de 4-tercibutil-1,2-bis-cianometilbenceno y 8,5 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero;

3C₂H₂O₂·2H₂O) con un contenido de glicoxal liberable de 80 % . Se continúa agitando la mezcla reaccional bajo nitrógeno, a temperatura de 0 a 5°, y se la trata en porciones con 11,2 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado.

5.

Después de la adición del hidróxido potásico se continúa la agitación a temperatura de 0 a 5°, bajo nitrógeno, durante 5 horas. A continuación se neutraliza con ácido clorhídrico diluido la mezcla reaccional, de color ligeramente pardo, se la descarga en vacío del metanol y se la extrae con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lava neutramente con agua,

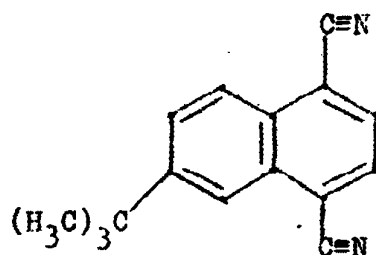
10.

se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío, hasta sequedad. Se obtienen 24 partes en peso de un aceite amarillo, que se cromatografía en óxido de aluminio. Mediante elución con clorobenceno se obtienen 4 partes en peso (17 % de la teoría) de 6-tercibutil-1,4-dicianonafalina de la fórmula

15.

Mediante elución con clorobenceno se obtienen 4 partes en peso (17 % de la teoría) de 6-tercibutil-1,4-dicianonafalina de la fórmula

20.



(103)

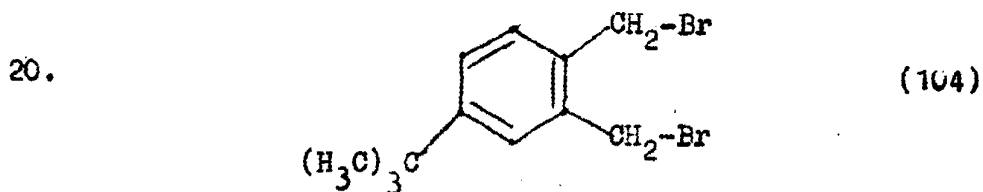
25.

en forma de cristales blancos, de punto de fusión 138 a 143°C. Después de dos recristalizaciones a partir de alcohol, se obtienen agujetas blancas, de punto de fusión 148 a 149° C.

El 4-tercibutil-1,2-bis-cianometil-benceno empleado como material de partida puede prepararse, por

ejemplo, de la manera siguiente:

5. Se diluyen con 2000 volúmenes de tetracloruro de carbono 389 partes en peso de 4-tercibutil-o-xileno (preparado según los datos de B.W. Lerner y A.T. Peters, J. Chem. Soc. 1952, 682) y se trata la dilución con 855 partes en peso de N-bromosuccinamida y 5 partes en peso de peróxido de dibenzóilo. Se calienta despacio en reflujo la mezcla reaccional hasta el inicio de la reacción exotérmica y una vez ha remitido ésta se mantiene la mezcla en reflujo durante dos horas y luego se la enfría hasta la temperatura de reflujo. Se separa por succión la succinimida precipitada y se la lava con tetracloruro de carbono. Descargando el filtrado en vacío del tetracloruro de carbono, se obtienen 715 partes en peso de un aceite de color pardo claro, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 63,7 % de 4-tercibutil-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno, de la fórmula
- 10.
- 15.

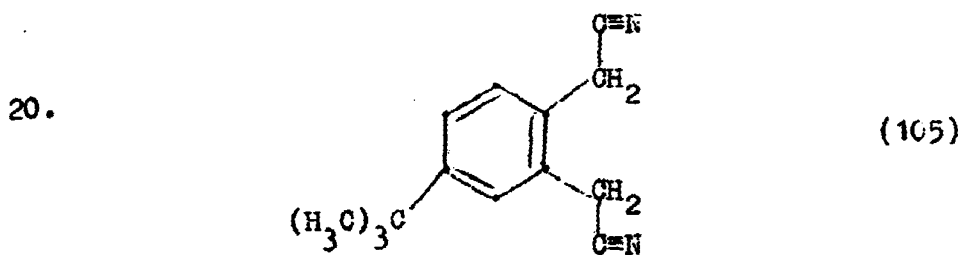


25. El producto se destila en alto vacío. La fracción con gama de ebullición de 125 a 130° C (0,05 Torr) contiene 450 partes en peso de 4-tercibutil-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno, de punto de fusión 54 a 56° C, que después de una recristalización a partir de metanol se obtiene como agujetas blancas de punto de fusión 58 a 59° C.

Se disuelven en 1200 volúmenes de agua 286 par

tes en peso de cianuro potásico y se trata la solución con 14 partes en peso de bromuro de bencil-tri-n-butil-amonio con catalizador de la transferencia de fases. Se calienta a 95° C la mezcla reaccional, mientras se la agita fuertemente, y después de apartar la calefacción, se instilan en el curso de 15 minutos 640 partes en peso de 4-tercibutil-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno fundido.

5. Después de la adición del compuesto de dibromo se agita la mezcla reaccional en reflujo durante 30 minutos todavía, se la enfría rápidamente con hielo hasta la temperatura del ambiente, se la toma en cloruro de metileno y se la lava neutramente con agua. La capa de cloruro de metileno se seca sobre sulfato sódico y se descarga en vacío del cloruro de metileno. Se obtienen 402 partes en peso de un aceite de color pardomarrillo, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 70,4 % de 4-tercibutil-1,2-bis-cianometil-benceno de la fórmula
- 10.
- 15.



- El producto se destila en alto vacío. La fracción con gamma de ebullición de 166 a 170° C (0,08 Torr) contiene 230 partes en peso de 4-tercibutil-1,2-bis-cianometil-benceno, de punto de fusión 46 a 48° C, que después de una recristalización a partir de metanol se obtiene en forma de agujetas de color amarillo claro y punto de ebullición de
- 25.

48° C.

EJEMPLO 4

Se remueven con 100 volúmenes de metanol 17 partes en peso de 4,5-dimetil-1,2-bis-cianometil-benceno y

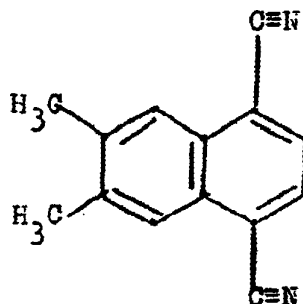
5. 7,8 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con un contenido de glioxal liberable de 80 %. Luego se trata la mezcla reaccional, a temperatura de 0 a 5° C, agitando y bajo nitrógeno, con 10,5 partes en peso de hidróxido potásico en polvo, por porciones.

10. Después de la adición del hidróxido potásico se sigue agitando a temperatura de 0 a 5° C y bajo nitrógeno durante 5 horas. A continuación se neutraliza con ácido clorhídrico diluido la mezcla reaccional de color ligeramente pardo, se la descarga del metanol en vacío y se la

15. extrae con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío, hasta sequedad. Se obtienen 18 partes en peso de un aceite pardo, que se cromatografía en óxido de aluminio. Mediante elución con cloroben-

20. ceno se obtienen 6,5 partes en peso (34 % de la teoría) de la 6,7-dimetil-1,4-dicianonaftalina de la fórmula

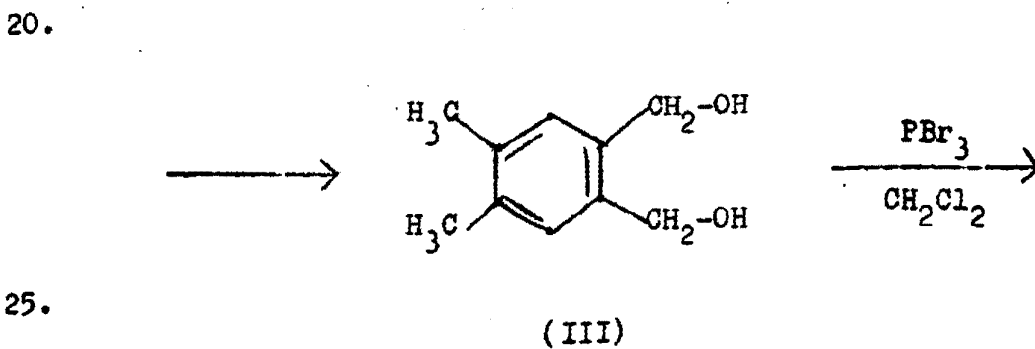
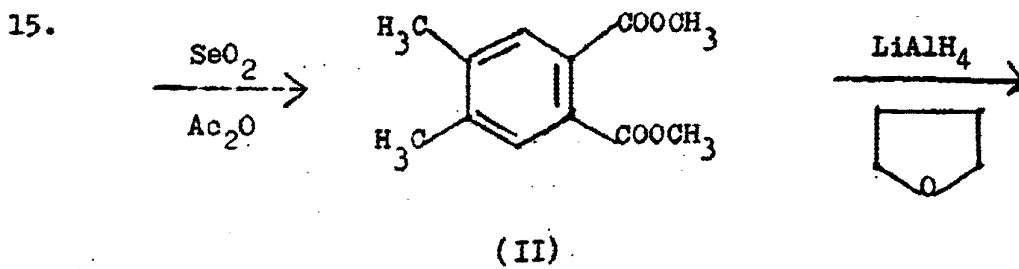
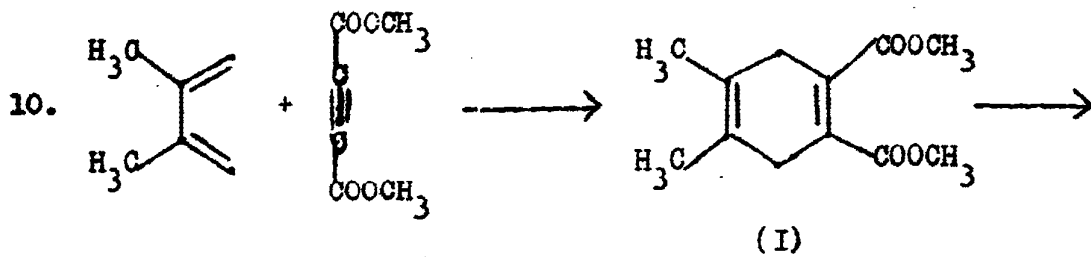
25.



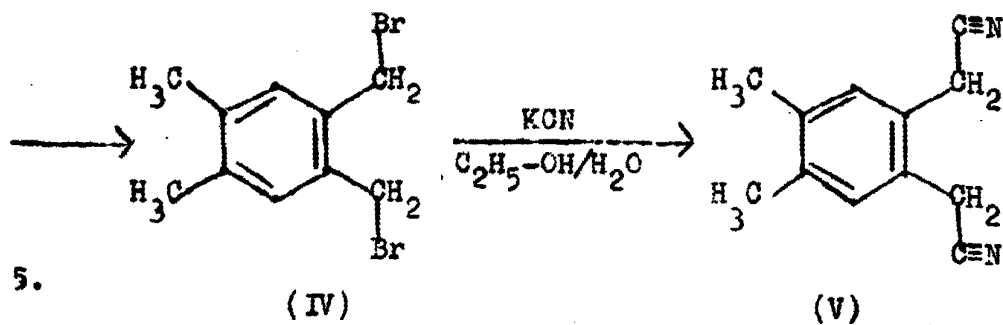
(106)

en forma de cristales blancos, de punto de fusión 212 a 220°C. Después de dos recristalizaciones a partir de alcohol, se obtienen agujetas blancas, de punto de fusión 225 a 227° C.

5. El 4,5-dimetil-1,2-cianometil-benceno usado como material de partida puede, de acuerdo con el esquema de reacción :



25.



prepararse de la manera siguiente :

A) Ester dimetílico de ácido 5,6-dimetil-1,4-dihidro-ftálico (I)

10. A 142 partes en peso de éster dimetílico de ácido acetilendicarboxílico se añade primeramente una pizca de hidroquinona y luego, a gotas y despacio, se agregan 90 partes en peso de 2,3-dimetil-1,3-butadieno, sin que la temperatura de la reacción exotérmica sobrepase los
15. 70° C. A continuación se mantienen en reflujo (70° C) la mezcla reaccional durante dos horas y luego se la enfría hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene un aceite de color ligeramente amarillo, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 90,9 % de éster dimetílico de ácido 5,6-dimetil-1,4-dihidro-ftálico. El pro-
20. ducto se hace reaccionar ulteriormente sin más purificación .

B) Ester dimetílico de ácido 4,5-dimetil-ftálico (II)

25. Se descargan primeramente en vacío de las porciones fácilmente volátiles 232 partes en peso del éster dimetílico de ácido 5,6-dimetil-1,4-dihidro-ftálico (I) obtenido antes y luego se diluye con 400 volúmenes de anhídrido acético. Se añaden despacio, en porciones, 133 partes en peso de dióxido de selenio a la mezcla reac -

cional, calentada a 100° C, con lo que la temperatura sube hasta 130° C sin aportación externa de calor. A continuación se mantiene la mezcla reaccional tres horas en reflujo y se la descarga en vacío del anhídrido acético.

5. Se toma el residuo en cloruro de metileno, se le exime por filtración del selenio precipitado, se le descarga de las porciones ácidas con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío hasta sequedad.
10. Se obtienen 230 partes en peso de un aceite pardomari- llo, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 94 % de éster dimetilico de ácido 4,5-dimetil-ftálico (II). El producto se destila en alto vacío. La fracción con gama de ebullición de 116 a 120° C (0,04 Torr)
15. contiene 174 partes en peso (78 % de la teoría) de éster dimetilico de ácido 4,5-dimetil-ftálico (II), de punto de fusión 54 a 55° C.

C) Alcohol 4,5-dimetil-ftálico (III)

- En atmósfera de nitrógeno, se suspenden en 1500
20. volúmenes de tetrahidrofurano absoluto 58,5 partes en peso de hidruro de litio-aluminio. A la suspensión agitada se añade a gotas en el curso de dos horas una solución de 173 partes en peso de éster dimetilico de ácido 4,5-dimetil-ftálico (II) en 1000 volúmenes de tetrahidrofurano
 25. absoluto. La mezcla reaccional obtenida se calienta en reflujo durante tres horas y luego se enfría hasta 10°C. Se añaden a la mezcla reaccional, enfriada con hielo y agitada, 59 volúmenes de agua, 59 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 15 % y 177 volúmenes de agua, con-

secutivamente. Se prosigue la agitación por otra hora y luego se separan las sales por filtración y se lavan con tetrahidrofureno. Se seca el filtrado con sulfato sódico y se le concentra en vacío hasta sequedad. Se obtienen 102 partes en peso (83 % de la teoría) de alcohol 4,5-dimetil-ftálico (II), en forma de polvo cristalino blanco, de punto de fusión 100 a 103° C, que después de sublimación en alto vacío aparece en forma de cristales blancos, de punto de fusión 103 a 104° C.

10. D) 4,5-dimetil-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno (IV).

A una solución de 100 partes en peso de alcohol 4,5-dimetil-ftálico (III) en 1000 volúmenes de cloruro de metileno se añade a gotas, a la temperatura del ambiente, una solución de 165 partes en peso de tribromuro de fósforo en 500 volúmenes de cloruro de metileno, en el curso de dos horas y sin que la temperatura de la mezcla reaccional supere los 35° C. Se agita la mezcla por tres horas más a la temperatura del ambiente, se la enfría luego hasta 10° C y se la trata en el curso de 10 minutos con 500 volúmenes de agua. La temperatura permanece por debajo de 25° C. Se separa la capa de cloruro de metileno, se la exonera de las porciones ácidas con carbonato sódico 2 N, se la lava neutramente con agua, se la seca con sulfato sódico y se la concentra en vacío hasta sequedad. Se obtienen 168 partes en peso (95 % de la teoría) de 4,5-dimetil-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno (IV) en forma de polvo cristalino blanco, de punto de fusión 116 a 120° C, que después de una recrystalización a partir de alcohol aparece en forma de agujetas blancas de punto de fusión 119

a 120° C.

E) 4,5-dimetil-1,2-bis-cianometil-benceno (V)

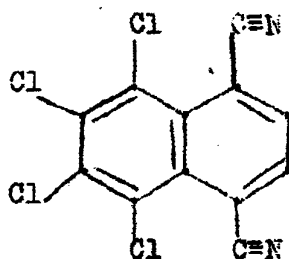
- Se disuelven en 100 volúmenes de agua 47 partes en peso de cianuro potásico, se diluye la solución con
5. 300 volúmenes de etanol y se la calienta en reflujo. Se añaden en porciones en el curso de 15 minutos 95 partes en peso de 4,5-dimetil-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno en polvo, mientras la mezcla reaccional permanece en reflujo sin aportación de calor. A continuación se mantiene en
10. reflujo la mezcla reaccional por una hora, se la enfría rápidamente con hielo, se la acidifica con ácido clorhídrico 2 N y se la exime del etanol en vacío. Se filtra por succión la suspensión acuosa y el filtrado se lava neutramente con agua. Se obtienen 55 partes en peso (91 % de la
15. teoría) de 4,5-dimetil-1,2-bis-cianometil-benceno (V), en forma de polvo cristalino amarillo, de punto de fusión 95 a 102° C, que después de una recristalización a partir de alcohol con ayuda de carbón activo aparece en forma de hermosas agujetas de color amarillo pálido. Después de sublimación en alto vacío, éstas presentan un punto de fu-
20. sión de 103 a 104° C.

EJEMPLO 5

- Se agitan con 240 volúmenes de metanol 12 partes en peso de 3,4,5,6-tetracloro-1,2-bis-cianometil-benceno
25. y 12 volúmenes de una solución acuosa de glioxal al 30 %. A -10° C, agitando y bajo nitrógeno se trata la mezcla reaccional en porciones con 4,8 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado, con lo cual la temperatura sube hasta -1° C.

Después de la adición del hidróxido potásico, se prosigue la agitación a -10° C y bajo nitrógeno durante 5 horas. A continuación se neutraliza con ácido clorhídrico 2 N la mezcla reaccional; de color ligeramente pardo, se la descarga en vacío del metanol, se la filtra por succión y se la lava neutramente con agua. Se obtienen 9 partes en peso (70 % de la teoría) de 5,6,7,8-tetracloro-1,4-dicianonaftalina, de la fórmula

10.



(107)

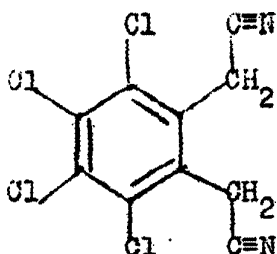
15. en forma de polvo cristalino de color ligeramente pardo y punto de fusión de 215 a 220° C. Después de dos recristalizaciones a partir de alcohol con ayuda de carbón activo se obtienen agujetas blancas, de punto de fusión 221 a 222° C.

20. El 3,4,5,6-tetracloro-1,2-bis-cianometil-benceno empleado como material de partida puede prepararse de la manera siguiente, por ejemplo :

Se disuelven en caliente 160 partes en peso de 3,4,5,6-tetracloro-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno en 300 volúmenes de benceno, se diluye con 600 volúmenes de metanol y se calienta en reflujo. En el curso de 15 minutos se añaden en porciones a la mezcla reaccional, intensamente agitada, 41,2 partes en peso de cianuro sódico. Después de la adición del cianuro sódico se sigue agitando la mez-

cla reaccional por una hora, en reflujo, se la enfría rápidamente hasta 08 C con hielo y se la acidifica con 400 volúmenes de ácido clorhídrico 2 N. La suspensión amarilla obtenida se descarga en vacío del metanol y el benceno, se filtra por succión y el filtrado se lava neutramente con agua. Se obtienen 110 partes en peso (94 % de la teoría) de 3,4,5,6-tetracloro-1,2-bis-cianometil-benceno, de la fórmula

10.



(108)

15. en forma de polvo cristalino amarillo, de punto de fusión 182 a 196° C.

Después de dos recristalizaciones a partir de clorobenceno con ayuda de 25 partes en peso de carbón activo, se obtienen 32 partes en peso de agujas amarillas,

20. de punto de fusión 227 a 229° C.

El 3,4,5,6-tetracloro-alfa,alfa'-dibromo-o-xileno empleado como material de partida se preparó a partir de o-xileno según las indicaciones de la patente alemana nº 1.568,607 y la patente norteamericana nº 2.702.825.

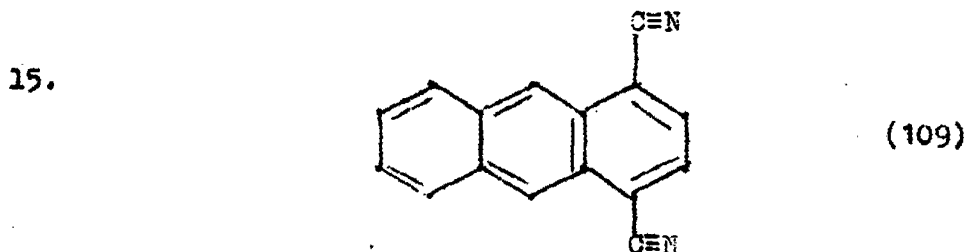
25.

EJEMPLO 6

En una mezcla de 300 volúmenes de metanol y 50 volúmenes de sulfóxido de dimetilo se agitan 20 partes en peso de 2,3-bis-cianometil-naftalina y 8,5 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; 3 C₂H₂O₂·2H₂O) con

un contenido de glioxal liberable de 80 %. A temperatura de 0 a 5° C, bajo nitrógeno y agitando, se trata en porciones la mezcla reaccional con 11,2 partes en peso de hidróxido potásico en polvo.

5. Después de la adición del hidróxido potásico se sigue agitando bajo nitrógeno por 24 horas más, a la temperatura del ambiente. A continuación se acidifica con 200 volúmenes de ácido clorhídrico 2 N la mezcla reaccional, de color ligeramente pardo, se la descarga en vacío del metanol, se la diluye con 100 volúmenes de agua, se la filtra por succión y el filtrado se lava neutramente con agua. Se obtienen 22,7 partes en peso (100 % de la teoría) de 1,4-diciano-antraceno de la fórmula
- 10.



- en forma de polvo cristalino pardo, de punto de fusión
20. 190 a 222° C.

- Se toma el producto bruto en cloruro de metileno, se lo exonera por filtración de las porciones insolubles, se lo decolora con carbón activo y se le recristaliza a partir de clorobenceno. Después de dos recristalizaciones a partir de clorobenceno, se obtienen agujas amarillas, de punto de fusión 264 a 265° C.
- 25.

La 2,3-bis-cianometil-naftalina empleada como material de partida se preparó a partir de 2,3-dimetil-naftalina según los datos de W. Ried y H. Bodem, Ber. 89,

708-712 (1956).

EJEMPLO 7

- Se agitan con 200 volúmenes de metanol 31,2 partes en peso de dicianuro de o-xilileno y 17 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con un contenido de glioxal liberable de 80 %. Luego se trata en porciones la mezcla reaccional con 21,6 partes en peso de metilato sódico pulverizado, a temperatura de 0 a 5° C, agitando y bajo nitrógeno.
- 5.
10. Después de la adición del metilato sódico, se continúa agitando a temperatura de 0 a 5° C y bajo nitrógeno durante 5 horas. A continuación se diluye con 200 volúmenes de etilenglicol la mezcla reaccional, de color ligeramente pardo, se la trata con 56 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado y se calienta despacio hasta 190° C, bajo nitrógeno, mientras se separa el metanol por destilación y escapa ya amoníaco a 60° C. Después de 15 horas de agitación a temperatura de 185 a 190° C bajo nitrógeno, se enfría la mezcla reaccional hasta unos 100° C y se la trata con 1000 volúmenes de agua. Se decolora con 15 partes en peso de carbón activo la solución limpia, de color pardo claro, sobre el baño de vapor y se la acidifica con 150 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Se separa por succión en caliente el ácido precipitado y se lava el filtrado lentamente con agua.
- 15.
- 20.
25. Se obtienen 30 partes en peso de ácido naftalin-1,4-dicarboxílico (69 % de la teoría) en forma de polvo cristalino de color amarillo pálido y punto de fusión 310 a 315° C.

EJEMPLO 8

Se realiza la reacción en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 7, pero en lugar de 21,5 partes en peso de metilato sódico pulverizado se emplean 22,4 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado.

5. Se obtienen 29 partes en peso de ácido naftalin-1,4-dicarboxílico (57 % de la teoría) en forma de polvo cristalino de color amarillo pálido y punto de fusión de 310 a 315° C.

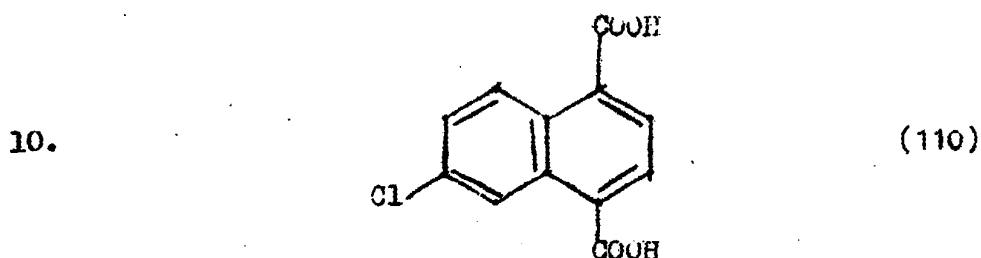
EJEMPLO 9

10. Se agitan con 150 volúmenes de metanol 38 partes en peso de 4-cloro-1,2-bis-cianometil-benceno y 17 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 C_2H_2O_2 \cdot 2H_2O$) con un contenido de glioxal liberable de 80%. Luego se trata la mezcla reaccional, a temperatura de 0 a 5° C, agitando y bajo nitrógeno, con 16 partes en peso de hidróxido sódico pulverizado, por porciones.

- Después de la adición del hidróxido sódico se sigue agitando a temperatura de 0 a 5° C y bajo nitrógeno por 5 horas más. A continuación se trata con 200 volúmenes de ácido sulfúrico al 80 % y 80 volúmenes de ácido acético glacial la mezcla reaccional, de color ligeramente pardo, y se la calienta despacio hasta 140° C, bajo nitrógeno y mientras se separa el metanol por destilación. Al cabo de 5 horas de agitación a temperatura de 140 a 150° C, bajo nitrógeno, se enfría la mezcla reaccional hasta unos 100° C y se la trata con 500 volúmenes de agua. Se separa por succión el precipitado, se le lava neutramente con agua, se le toma en 500 volúmenes de agua y se le trata con 60 volúmenes de hidróxido sódico al 30%. La solución,
- 20.
- 25.

de color pardo oscuro, se decolora sobre el baño de vapor con 15 partes en peso de carbón activo y se acidifica con 150 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Se filtra por succión en caliente el ácido precipitado y se lava el

5. filtrado neutramente con agua. Se obtienen 34 partes en peso de ácido 6-cloro-naftalin-1,4-dicarboxílico (68 % de la teoría), de la fórmula



en forma de polvo cristalino, de color ligeramente pardo y punto de fusión de 278 a 280° C.

15. Después de una recristalización a partir de ácido acético glacial, se obtienen agujetas de color amarillo pálido y punto de fusión de 281 a 283° C.

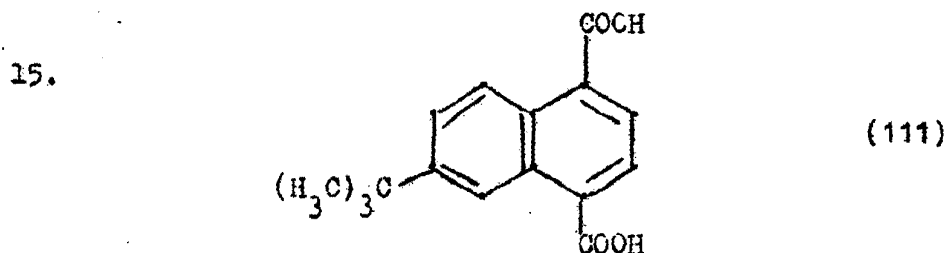
El 4-cloro-1,2-bis-cianometil-benceno usado como material de partida se preparó según los datos de A.S. Dey, A. Rosowsky y E.J. Modest, J. Org. Chem. 1970, 536-539.

EJEMPLO 10

25. Se agitan con 400 volúmenes de metanol 106 partes en peso de 4-tercibutil-1,2-bis-cianometil-benceno y 42 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 C_2H_2O_2 \cdot 2H_2O$) con un contenido de glioxal liberable de 80 %. Luego se trata en porciones la mezcla reaccional con 56 partes en peso de hidróxido potásico pulverizado, bajo nitrógeno, a temperatura de 0 a 5° C y agitando.

Después de la adición del hidróxido potásico se continúa la agitación a temperatura de 0 a 5° C y bajo nitrógeno durante 5 horas. A continuación se diluye la mezcla reaccional, de color ligeramente pardo, con 250 volúmenes de etilenglicol, se trata con 84 partes en peso de hidróxido potásico en polvo y se calienta despacio hasta

5. 190° C, bajo nitrógeno, mientras se destila metanol y escapa amoníaco a 80° C. Después de 5 horas de agitación a la temperatura de 185 a 190° C bajo nitrógeno, se elabora la mezcla reaccional de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7. Se obtienen 89 partes en peso de ácido 6-tercibutil-naftalín-1,4-dicarboxílico (65 % de la teoría) de la fórmula:



20. en forma de polvo cristalino de color ligeramente pardo y punto de fusión 276 a 279° C.

Después de una recristalización a partir de ácido acético glacial, se obtienen con ayuda de carbón activo agujetas de color amarillo pálido y punto de fusión de 286 a 288° C.

25. El 4-tercibutil-1,2-bis-cianometil-benceno empleado como material de partida puede prepararse tal como se ha descrito en el Ejemplo 3.

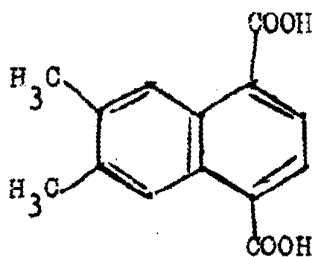
EJEMPLO 11

Se agitan con 100 volúmenes de metanol 18,4 par-

tes en peso de 4,5-dimetil-1,2-bis-cianometil-benceno y 8,4 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con un contenido de glioxal liberable de 80%. Luego se trata la mezcla reaccional en porciones, a la temperatura de 0 a 52 C, agitando y bajo nitrógeno, con 11,2 partes en peso de hidróxido potásico en polvo.

5. Después de la adición del hidróxido potásico, se sigue la agitación a temperatura de 0 a 52 C y bajo nitrógeno durante 5 horas. A continuación se diluye con 100 volúmenes de etilenglicol la mezcla reaccional de color ligeramente pardo, se la trata con 28 partes en peso de hidróxido potásico en polvo y se la calienta despacio hasta 1902 C, bajo nitrógeno, mientras se destila metanol y se desprende a 802 C amoníaco. Después de 5 horas de agitación a temperatura de 185 a 1902 C, bajo nitrógeno, se acaba la elaboración de la mezcla reaccional igual que en el Ejemplo 7. Se obtienen 7,5 partes en peso de ácido 6,7-dimetil-naftalin-1,4-dicarboxílico (31 % de la teoría) de la fórmula

20.



(112)

25.

en forma de polvo cristalino, de color ligeramente pardo y punto de fusión de 268 a 2802 C.

Después de una recristalización a partir de ácido acético glacial, se obtienen con ayuda de carbón acti-

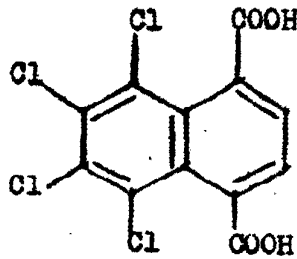
vo agujetas de color amarillo pálido y punto de fusión de 288 a 291° C.

El 4,5-dimetil-1,2-bis-cianometil-benceno emplea-
do como material de partida puede prepararse de la manera
5. que se ha descrito en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 12

Se agitan con 240 volúmenes de metanol 12 par-
tes en peso de 3,4,5,6-tetracloro-1,2-bis-ciano-metil-ben-
ceno y 12 volúmenes de una solución acuosa de glioxal al
10. 30 %. A -10°C, agitando y bajo nitrógeno, se trata en por-
ciones la mezcla reaccional con 4,8 partes en peso de hi-
dróxido potásico en polvo, lo que hace que la temperatura
suba hasta -1° C.

Después de la adición del hidróxido potásico se
15. sigue agitando a -10°C y bajo nitrógeno por 5 horas. A con-
tinuación se trata la mezcla reaccional, de color ligera-
mente pardo, con 80 volúmenes de ácido sulfúrico al 80 % y
15 volúmenes de ácido acético glacial y se la calienta des-
pacio hasta 140° C, bajo nitrógeno, mientras se destila el
20. metanol. Después de 5 horas de agitación a temperatura de
140 a 150° C, bajo nitrógeno, se enfría la mezcla reaccio-
nal hasta unos 100° C y se la trata con 200 volúmenes de
agua. Se separa por succión el precipitado, se le lava neu-
tramento con agua y se le seca en vacío a 100° C. Se obtie-
25. nen 12 partes en peso de ácido 5,6,7,8-tetracloro-naftalin-
-1,4-dicarboxílico (85 % de la teoría), de la fórmula



(113)

5.

en forma de un polvo cristalino de color negropardusco y punto de fusión de 285 a 290° C.

10. Se toma el producto bruto en 200 volúmenes de agua y se le trata con 30 volúmenes de solución acuosa de hidróxido sódico al 30%. Se decolora la solución pardooscurea con 5 partes en peso de carbón activo, sobre el baño de vapor, y se la acidifica con 100 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Se separa por succión en caliente el ácido precipitado y se lava el filtrado neutramente con agua.
15. Después de dos recristalizaciones a partir de ácido acético glacial, se obtienen 2 partes en peso de agujetas blancas, de punto de fusión 319 a 321° C.

20. El 3,4,5,6-tetracloro-1,2-bis-cianometil-benceno empleado como material de partida puede prepararse tal como se ha descrito en el Ejemplo 5.

EJEMPLO 13

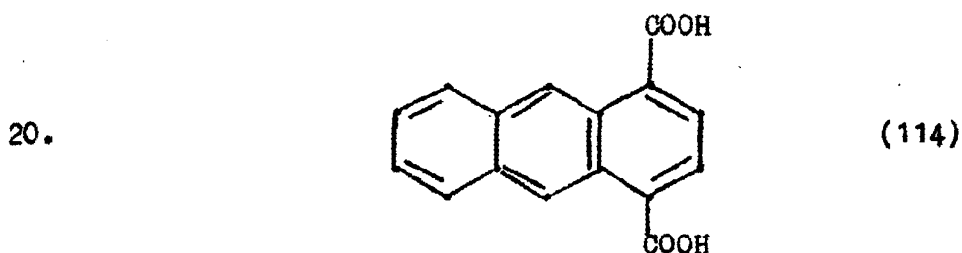
25. Se agitan en una mezcla de 600 volúmenes de metanol y 100 volúmenes de sulfóxido de dimetilo 40 partes en peso de 2,3-bis-cianometil-naftalina y 17 partes en peso de hidrato de glioxal (trímero; $3 C_2H_2O_2 \cdot 2H_2O$) con un contenido de glioxal liberable de 80%. A continuación se trata en porciones la mezcla reaccional, a temperatura de 0 a 5°C, agitando y bajo nitrógeno, con 22,4 partes en peso de hidróxido potásico en polvo.

Después de la adición del hidróxido potásico se sigue agitando bajo nitrógeno durante 24 horas, a la temperatura del ambiente. A continuación se acidifica con 200 volúmenes de ácido clorhídrico 2 N la mezcla reaccional,

5. de color ligeramente pardo, se la descarga en vacío del metanol, se la diluye con 200 volúmenes de agua, se la filtra por succión y se lava neutramente con agua el filtrado.

10. El filtrado húmedo se toma en 300 volúmenes de etilenglicol, se trata con 36 partes en peso de hidróxido potásico en polvo y se calienta despacio hasta 180° C, bajo nitrógeno, mientras se destila agua y escapa, a 80° C, amoníaco. Después de 5 horas de agitación a temperatura de 170 a 180° C, bajo nitrógeno, se acaba la elaboración

15. de la mezcla reaccional igual que en el Ejemplo 7. Se obtienen 29 partes en peso de ácido antracén-1,4-dicarboxílico (55 % de la teoría), de la fórmula



en forma de polvo cristalino de color rojo amarillo y punto de fusión 301 a 302° C.

25. Después de una recristalización a partir de ácido acético glacial, se obtienen con ayuda de carbón activo agujetas de color rojo amarillo y punto de fusión 303 a 304° C.

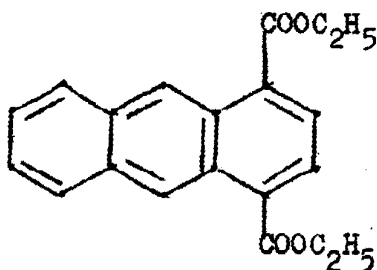
La 2,3-bis-cianometil-naftalina empleada como

material de partida se preparó a partir de 2,3-dimetil-naftalina según las indicaciones de W. Ried y H. Bodem, Ber. 89, 708-712 (1956).

Se agitaron 15 partes en peso de ácido antracen

5. -1,4-dicarboxílico con 200 volúmenes de clorobenceno y 0,5 volúmenes de dimetilformamida. Luego se calentó en reflujo la mezcla reaccional y se la trató a gotas con 20 partes en peso de cloruro de tionilo, con lo cual se originó una solución límpida. Después de una hora de reflujo, se excluyó el exceso de cloruro de tionilo por destilación con unos 100 volúmenes de clorobenceno y se enfrió la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente. Se añadieron entonces 100 volúmenes de etanol, se calentó en reflujo por una hora todavía la solución amarilla límpida y se la concentró en vacío hasta sequedad. Después de una recristalización a partir de etanol, con ayuda de carbón activo, se obtuvieron 12 partes en peso de éster dietílico de ácido antracen-1,4-dicarboxílico (66 % de la teoría) de la fórmula

20.



(115)

25.

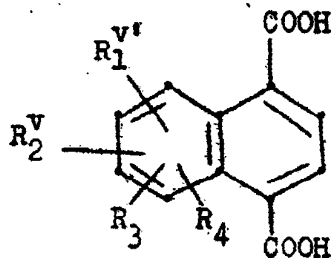
en forma de agujas largas, amarillas, de punto de fusión 99 a 100° C.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones como divisionales de la solicitud de patente española nº 442.578, de fecha 15 de Noviembre de 1975, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 15191/74 del 15 de Noviembre de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-dicarboxílico-substituidos, de la fórmula

10.



en la que

15.

$R_1^{V'}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, sulfo, $-SO_2NR_5R_6$ (donde R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo o bien juntos representan al complemento

20.

de un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal), alquilsulfonilo, arilsulfonilo o nitro o bien, junto con R_2^V , el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxiílico,

25.

R_2^V significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxido, carboxilo, alquilsulfonilo o nitro o

bien, junto con R_1^V , el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxfílico,

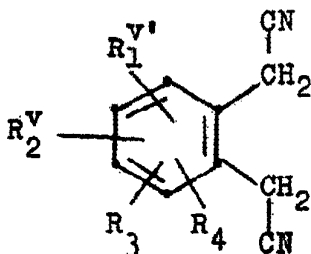
R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo

5.

y

R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo, caracterizado porque se hace reaccionar un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

10.



15.

en la que

R_1^V , R_2^V , R_3 y R_4

tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

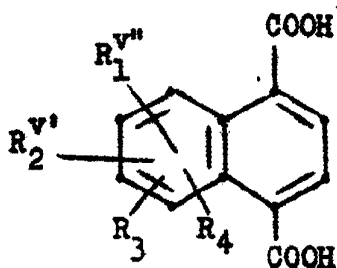
con glioxal, en presencia de una base y de un disolvente,

20.

y, sin aislar el producto originado de la reacción, saponificar éste a temperaturas superiores a 50°C mediante bases o ácidos.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que cuando los compuestos bicíclicos o tricíclicos adoptan selectivamente la fórmula



5.

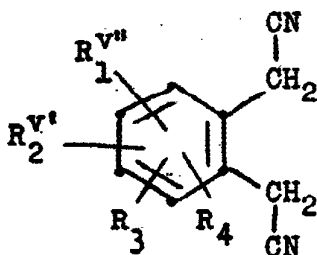
en la que

10. $R_1^{V'}$ significa hidrógeno, halógeno, alquilo carboxilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo o nitro o bien junto con $R_2^{V'}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxiílico,

15. $R_2^{V'}$ hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo o alquilsulfonilo o bien junto con $R_1^{V'}$ forma el complemento de un anillo aromático hexagonal o el radical metilendioxiílico,

R_3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo
y

20. R_4 significa hidrógeno, halógeno o alquilo, se hace reaccionar un dicianuro de o-xilileno de la fórmula



25.

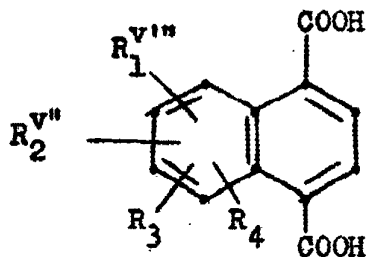
en la que

$R_1^{V'}$, $R_2^{V'}$, R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, con glioxal.

3. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en que cuando los compuestos bicíclicos o tricíclicos adoptan selectivamente la fórmula

5.



en la que

10.

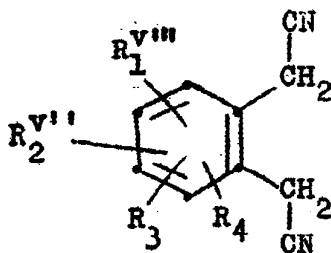
R₁^{VIII} significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquilsulfonilo o arilsulfonilo o bien junto con R₂^{VII} forman el complemento de un anillo aromático hexagonal,

15.

R₂^{VII} significa hidrógeno, halógeno, alquilo o alquilsulfonilo o bien junto con R₁^{VIII} forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,

R₃ significa hidrógeno, halógeno o alquilo, se hace reaccionar un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

20.



25.

en la que

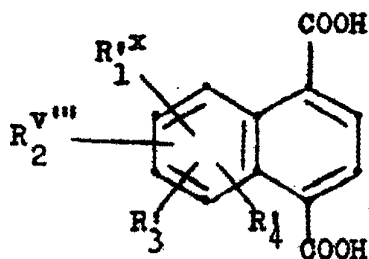
R₁^{VIII}, R₂^{VII}, R₃ y R₄ tienen el mismo significado que antes,

con glicoxal.

4. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en que cuando los compuestos bicíclicos o tricíclicos adoptan también selectivamente la estructura

5.



en la que

10.

R_1^x significa hidrógeno, halógeno o alquilo o bien junto con R_2^{viii} forma el complemento de un anillo aromático, hexagonal, R_2^{viii} significa hidrógeno, halógeno o alquilo o bien junto con R_1^x forma el complemento de un anillo aromático hexagonal,

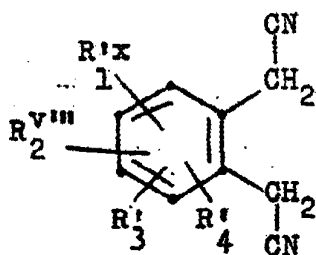
15.

R_3 significa hidrógeno o halógeno y

R_4 significa hidrógeno o halógeno,

se hace reaccionar un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

20.



25.

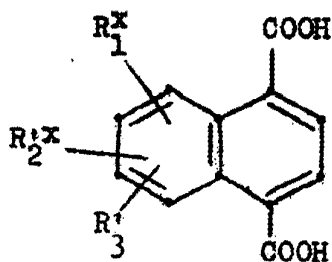
en la que

R_1^x , R_2^{viii} , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes,

con glioxal.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente se obtienen ácidos naftalin-1,4-dicarboxílicos de la fórmula

5.

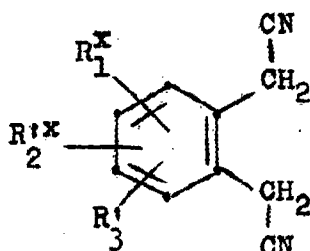


en la que

10.

R₁^X significa hidrógeno, halógeno o alquilo,
R₂^X significa hidrógeno, halógeno o alquilo y
R₃^X significa hidrógeno o halógeno,
por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

15.



20.

en la que

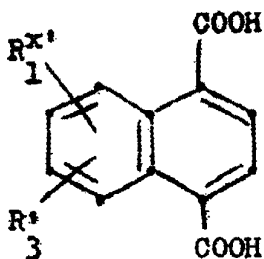
R₁^X, R₂^X y R₃^X tienen el mismo significado que antes,

con glioxal.

25.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también particularmente se obtienen los ácidos naftalin-1,4-dicarboxílicos de la fórmula

5.



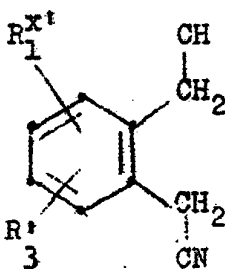
en la que

R_1^X significa hidrógeno o halógeno y

R_3 significa hidrógeno o halógeno,

por reacción de un dicianuro de o-xilileno de la fórmula

10.



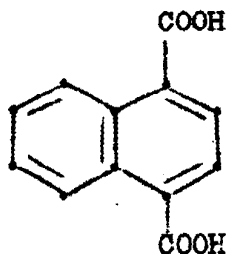
15.

en la que

R_1^X y R_3 tienen el mismo significado que antes, con glioxal.

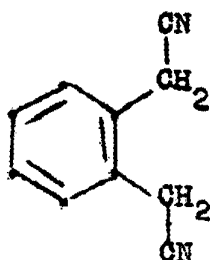
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que así mismo particularmente se obtiene el ácido naftalin-1,4-dicarboxílico de la fórmula

20.



25.

por reacción de dicianuro de o-xilileno de la fórmula



5.

con glioxal.

8. Procedimiento para la preparación de compuestos bicíclicos o tricíclicos 1,4-dicarboxílico sustituidos.

10.

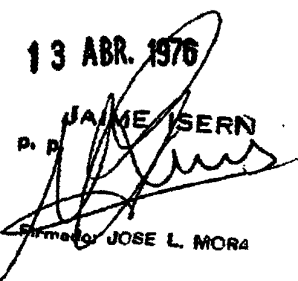
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 57 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABR. 1976

P. U.

J. A. M. IERN

P. P.



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jaime Iern', is written over the typed name 'J. A. M. IERN'.

JOSE L. MORA