

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de ^{(12) ES} ⁽¹¹⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	474,175
FECHA DE PRESENTACION	13 OCT. 1978

(10) A1

(Cas 3-11380/ZFO/+)
PATENTE DE INVENCION

(13) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
12579/77	14 Octubre 1977	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE ACIDO BIS-AZIDOPTALICO"

(71) SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Vratislav KVITA, Dr. Hans ZWEIFEL y Prof. Dr. Gerd GREBER.

(73) TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG.

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

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevos derivados de ácido bis-azidoftálico y al procedimiento para su síntesis. Los derivados de ácido bis-azidoftálico con formas a este invento son aptos para producir mezclas de materia endurecibles (reticulables) por acción de la luz.

5.

Por la literatura se tiene conocimiento de que los derivados de azido-fenilo, como el 4,4'-diazidoestilbeno, la sal disódica del ácido 4,4'-diazidoestilben-2,2'-disulfónico, la 4,4'-diazidobenzonfenona, la 4,4'-diazidochalcona, la 2,6-di-(4'-azidobenzal)-ciclohexanona, la 2,6-di-(4'-azidobenzal)-

10.

-4-metilciclohexanona, la 4,4'-diazidobenzalacetona y la bis-(4'-azidocinamiliden)-ciclopentanona, son aptos como sensibilizadores para polímeros destinados a fines fototécnicos, por ejemplo los llamados "photresists",

15.

o como componentes fotosensibles de las capas coloidales, como la gelatina o la caseína, para producir las llamadas "imágenes curtidas" en la fotografía o procedimientos de la técnica de las reproducciones (véase, por ejemplo, las patentes norteamericanas

20.

2.852.379, 2.940.853 y 3.749.713, la patente alemana 752.852, la patente rusa 503.855 y la patente británica 892.811).

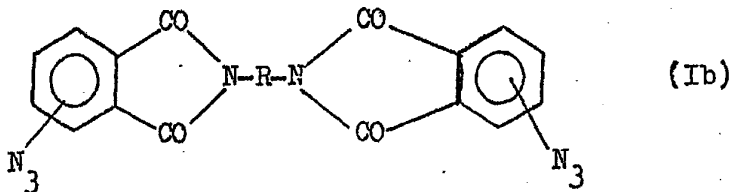
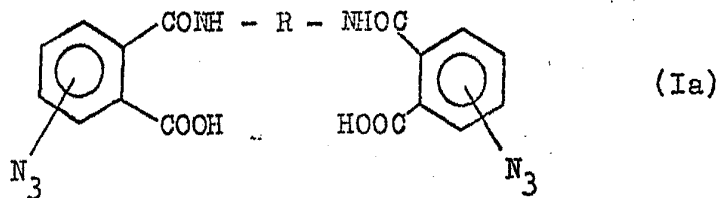
25.

Estos derivados de azido-fenilo ya conocidos son desventajosos por cuanto la estabilidad térmica

y la resistencia a la oxidación de ellos o de las mezclas que los contienen dejan que desear.

5. Misión del invento era pues la puesta en disposición de nuevas sustancias con estabilidad térmica y resistencia a la oxidación mejoradas, al par de resistencia a la luz igualmente buena que la de las sustancias conocidas que se han indicado antes.

10. Los nuevos derivados de ácido bis-azido-ftálico corresponden a la fórmula Ia o Ib

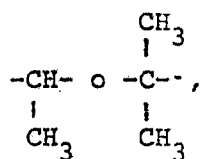


donde

25.

R significa alquileo, insustituído o sustituido, con 2 a 18 átomos de C, fenileno, naftileno, bifenileno o ciclohexileno insustituídos o sustituidos, dicitclohexilmetano insustituído o sustituido o una agrupación, insustituída o sustituida,

Z significa -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -CO-,



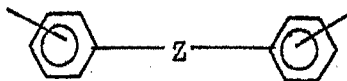
5. en la relación ponderal de compuesto polimérico a compuesto de la fórmula I de 9:1 a 1:4 aproximadamente.

10. Los grupos alquilénicos representados por R pueden ser de cadena lineal o ramificados y eventualmente estar substituídos, por ejemplo por uno o varios grupos fenílicos, cicloalquílicos de 5 a 8 átomos de C o aralquílicos de 7 ó 8 átomos de C. De los grupos alquilénicos R substituídos se prefieren los que están substituídos por uno o dos grupos de fenilo o por uno o dos grupos de cicloalquilo o aralquilo conformes a la definición, como 15. el grupo ciclopentílico, el ciclohexílico, el ciclooctílico o el hecílico.

20. Ejemplos de tales grupos alquilénicos R son: el grupo 1,2-etilénico, el 1,3- o 1,2-propilénico, el 1,4- o 1,3-butilénico, el pentametilénico, el hexametilénico, el 2-metil-4-dimetilhexánico, el 2-dimetil-4-metilhexánico, el 1,10-diciclohexil- y el 1,10-diciclooctildecánico, el 1,10-di-isopropildecánico, el 1,1,10,10-tetrametildecánico, el 1,10- 25. -dietil-1,10-dimetildecánico, el octametilénico, el decametilénico o el dodecametilénico.

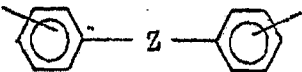
Se prefieren los grupos alquilénicos con 2 a 12, y en particular 2 a 10, átomos de C, insubstituídos, de cadena lineal o ramificados.

Los grupos fenilénicos, naftilénicos, bifenilénicos, ciclohexilénicos o dicitclohexilmetánicos y las agrupaciones



5. representados por R pueden igualmente estar sustituidos, por ejemplo por grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de C, por grupos -OH-, por grupos $\text{-COO}^-\text{M}^+$ o por grupos $\text{-SO}_3^-\text{M}^+$, en los cuales M^+ significa el ión de hidrógeno, un catión de un metal alcalino,
10. el catión de piridinio o HN^+ $\begin{matrix} \diagup \text{X}_1 \\ \text{---} \text{X}_2 \\ \diagdown \text{X}_3 \end{matrix}$, donde X_1 y X_2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 12 átomos de C y X_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de C o bencilo. Los grupos alquílicos X_1 , X_2 y X_3 pueden ser de cadena
15. lineal o ramificados. Preferentemente se trata de grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de C, de cadena lineal. Dichos grupos R pueden presentar en cada anillo varios substituyentes del tipo que se ha indicado, pero con ventaja sólo están substituidos
20. por uno de dichos grupos para cada anillo. En concepto de substituyentes alquílicos entran en cuenta especialmente metilo y etilo. Cuando M^+ representa una agrupación HN^+ $\begin{matrix} \diagup \text{X}_1 \\ \text{---} \text{X}_2 \\ \diagdown \text{X}_3 \end{matrix}$, X_1 y X_2 significan preferentemente
25. grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de C y X_3 significa un grupo alquílic- con 1 a 4 átomos de C o el grupo bencílico.

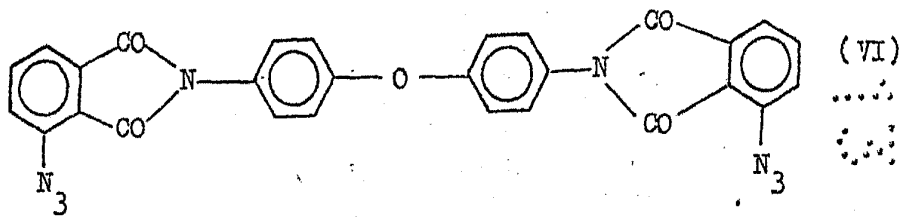
5. Substituyentes $-\text{COO}^-\text{M}^+$ o $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ preferidos son aquellos en los cuales M^+ representa el ión de hidrógeno, un catión de un metal alcalino o un catión de bencilalquil- o trialquil-amonio con 1 a 4 átomos de C en cada caso en las porciones alquílicas. Con especial preferencia M^+ significa el ión de hidrógeno o el catión de sodio o de potasio.

10. Los grupos fenilénicos, naftilénicos, bifenilénicos, ciclohexilénicos y dicitclohexilmetánicos o los grupos  están de preferencia insustituídos. Miembros puente Z preferidos son $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$ y $-\text{CH}_2-$.

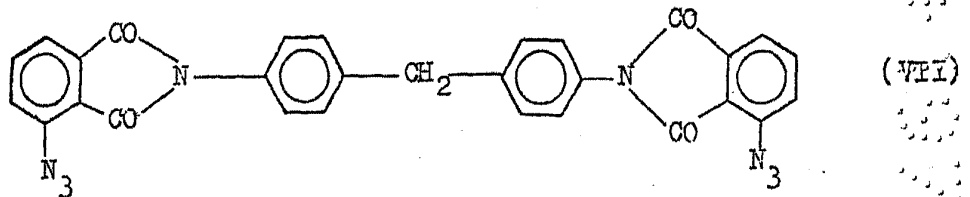
15. Los grupos N_3 están de preferencia ligados cada uno al anillo bencénico en posición ortho respecto a un grupo de carbonilo o respectivamente de carboxilo o a un grupo carbonamídico.

20. Se prefieren los compuestos de la fórmula Ia, y especialmente los compuestos de la fórmula Ib, en los que R significa alquileno lineal o ramificado, insustituído, con 2 a 12 y en especial 2 a 10 átomos de C, fenileno insustituído, bifenileno, un radical insustituído de éter difenílico, de difenilmetano o de difenilsulfona o el radical 3,3'-dimetil-dicitclohexilmetánico.

25. Substancias conformes a este invento que se prefieren especialmente son el compuesto de la fórmula VI

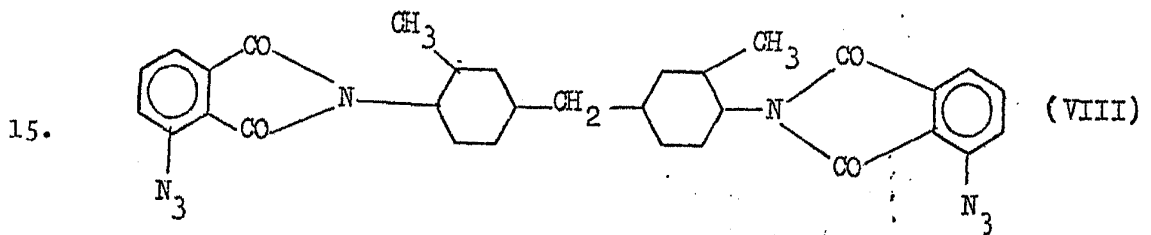


5. los compuestos de la fórmula VII



10.

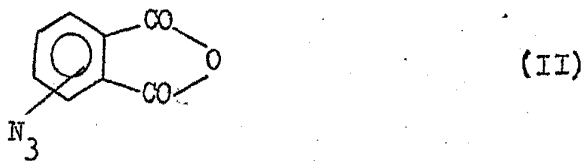
y el compuesto de la fórmula VIII



15.

Los compuestos de las fórmulas Ia y Ib pueden sintetizarse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II

20.

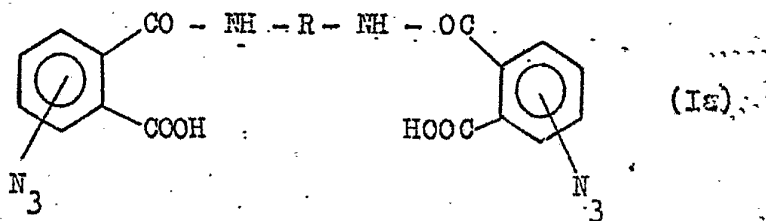


en relación molar de 1:2 por lo menos, con una diamina de la fórmula III

25.



para formar un compuesto de la fórmula Ia



5. donde

R tiene el mismo significado que se le ha asignado en la fórmula Ia y la Ib,

y, eventualmente, ciclizando a continuación el compuesto de la fórmula Ia.

10.

La reacción de los anhídridos de la fórmula II con las diaminas de la fórmula III se realiza convenientemente en medio orgánico, en cuyo caso se actúa, según la naturaleza de los componentes de la reacción, a temperaturas entre más o menos 0° C y 120° C.

15.

Es conveniente incluir el anhídrido de la fórmula II en cantidad estequiométrica o en ligero exceso respecto a la diamina de la fórmula III, por ejemplo en exceso hasta un 20 % molar, aproximadamente.

20.

Como disolventes orgánicos entran en cuenta sobre todo los disolventes apróticos. Ejemplos de disolventes orgánicos apróticos que resultan apropiados son:

25.

hidrocarburos alifáticos o aromáticos, eventualmente clorados, como benceno, tolueno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1,2-tricloroetano, 1,2-dicloroetileno y clorobenceno;

- cetonas alifáticas y cicloalifáticas, como acetona, metiletilcetona, ciclopentanona y ciclohexanona;
- 5. - éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano;
- amidas cíclicas, como N-metil-2-pirrolidona, N-acetil-2-pirrolidona y N-metil-ε-caprolactama;
- N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 3 átomos de C en la porción de ácido, como la N,N-dimetilformamida, la 10. N,N-dimetilacetamida, la N,N-dietilamida y la N,N-dimetilmetoxiacetamida;
- ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos con un total de 2 a 6 átomos de C, como el éster metílico, el etílico y el n-butílico del ácido fórmico o del ácido acético,
- 15. - triamida de ácido hexametilfosfórico (hexametapol);
- N,N,N',N'-tetrametilurea;
- 20. - dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano);
- sulfóxidos de dialquilo, como el sulfóxido de dimetilo o el de dietilo.

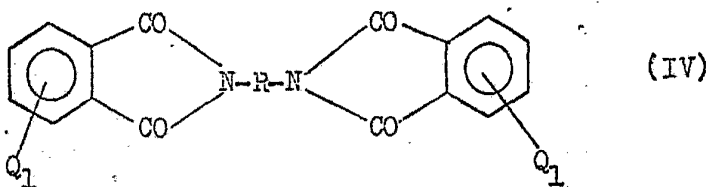
También pueden emplearse mezclas de tales disolventes.

25. La ciclización de los compuestos de la fórmula Ia puede realizarse de manera ya conocida,

químicamente, o sea con adición de agentes de deshidratación ya conocidos. Según la naturaleza de los componentes de la reacción, las condiciones de ésta y el disolvente que se emplee, la ciclización, especialmente a temperaturas elevadas, puede efectuarse también sin adición de deshidratante, en cuyo caso es conveniente eliminar azeotrópicamente el agua formada.

La ciclización se realiza por lo general a temperaturas entre más o menos 40 y 120° C, de preferencia a 70-90° C, en presencia de agentes de deshidratación y eventualmente en presencia de un disolvente orgánico aprótico. Como agentes de deshidratación entran en cuenta sobre todo los anhídridos de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 5 átomos de C, eventualmente substituídos por átomos de halógeno o por grupos alquílicos, como el anhídrido acético, el propiónico, el butírico y el valeriano, el anhídrido tricloroacético y el trimetilacético. El agente de deshidratación preferido es el anhídrido acético.

Los compuestos de la fórmula Ib pueden, según un procedimiento preferido, sintetizarse de manera muy sencilla también directamente haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula IV

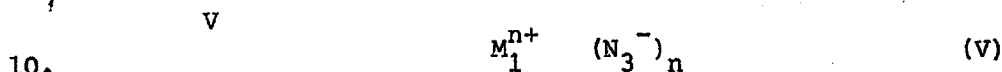


en la que

R tiene el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula Ia y la Ib y

5. Q_1 significa un átomo de halógeno (como loro, flúor o bromo) o el grupo nitro,

en un disolvente orgánico inerte, a temperatura entre más o menos 0 y 120° C, preferentemente entre más o menos 70 y 100° C, con una azida de la fórmula



en la que

n significa el número 1 ó 2 y

15. M_1 significa un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo o un catión de amonio cuaternario.

20. Se sabe por la literatura (Tetrahedron Letters, 12, 1305-1309 -1966-) que el anhídrido 3-nitroftálico se deja transformar, a temperatura de 110° C, con azida sódica y en presencia de un disolvente orgánico inerte, en el anhídrido 3-azidoftálico. Sin embargo, por este método el anhídrido 4-nitroftálico y el anhídrido 3-cloroftálico no se dejan transformar en la azida respectiva. Resulta pues sorprendente que procediendo según el invento tanto las bis-

25. (3-nitroftalimidias) como las bis-(4-nitroftalimidias de la fórmula IV y los compuestos 3- y 4-halogenados respectivos se dejan transformar con rendimientos

buenos y hasta muy buenos y en parte también a temperaturas más bajas en las azidas respectivas. En virtud de ello no hay necesidad en el procedimiento de este invento de la dispendiosa separación previa de los productos de partida en los isómeros 3 y 4.

5.

Q_1 representa de preferencia el grupo nitro.

10.

Cuando M_1 significa un catión de amonio cuaternario, se trata, por ejemplo, de un catión de tetraalquilamonio o benciltrialquilamonio con 1 a 12 y en particular 1 a 4 átomos de C en las porciones alquílicas en cada caso, y especialmente del catión de tetrametilamonio y el catión de trimetilbencilamonio.

15.

Ejemplos de azidas de metal alcalino y de metal alcalinotérreo apropiadas son la azida de litio, la de sodio, la de potasio, la de calcio, la de magnesio y la de bario. Se emplean con preferencia las azidas de metal alcalino, sobre todo la azida sódica.

20.

La azida de la fórmula V se incluye de conveniencia en exceso, por ejemplo en un exceso molar del 5 al 50 % aproximadamente y de preferencia del 10 al 30 % aproximadamente.

25.

Como disolventes orgánicos inertes entran en cuenta sobre todo los disolventes polares; por ejemplo:

- alcoholes alifáticos inferiores, como los de 6 átomos de C a lo sumo; por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles y pentanoles;
- 5. - éteres dibencílicos y éteres dialquílicos con 1 a 4 átomos de C en cada caso en las porciones alquílicas, como el éter dietílico, el éter di-n-propílico y el éter di-isopropílico;
- éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano;
- 10. - éteres dialquílicos de dietilenglicol y trietilenglicol con 1 a 4 átomos de C en cada caso en las porciones alquílicas, como el éter dietílico y el di-n-butílico de dietilenglicol y el éter dimetílico de trietilenglicol;
- 15. - nitrilos alifáticos y aromáticos, como los alquilnitrilos con 2 a 5 átomos de C en la porción alquílica, por ejemplo acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo y benzonitrilo;
- 20. y asimismo disolventes orgánicos polares apróticos del tipo que se mencionado antes, como amidas cíclicas, N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 3 átomos de C en la porción de ácido, sulfócidos de dialquilo, triamida de ácido hexametilfosfórico (hexametapol) y dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano).
- 25.

También pueden emplearse mezclas de tales disolventes.

5. Disolventes preferidos son los sulfóxidos de dialquilo, en especial el sulfóxido de dimetilo, y las N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 3 átomos de C en la porción de ácido, en especial la N,N-dimetilformamida y la N,N-dimetilacetamida.

10. Los productos de partida de las fórmulas II a V son conocidos o pueden sintetizarse de manera ya conocida. Los compuestos de la fórmula IV, por ejemplo, pueden obtenerse según métodos conocidos por reacción de anhídrido 3- o 4-nitroftálico, o de los compuestos halogenados respectivos, con diaminas
15. de la fórmula III y ciclización consecutiva de los ácidos amidocarboxílicos así formados.

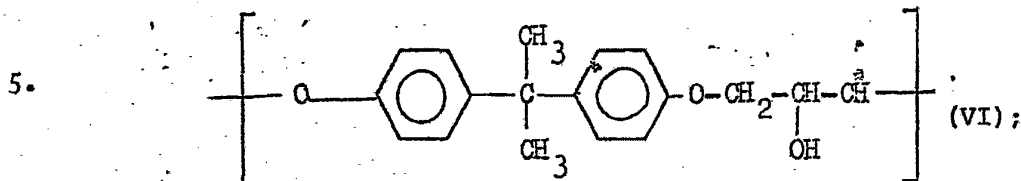
Los anhídridos azidofálticos de la fórmula II están descritos en la patente norteamericana n° 3.002.003.

20. Los compuestos de las fórmulas Ia y Ib pueden de la manera ordinaria aislarse y eventualmente purificarse, por ejemplo mediante exclusión del disolvente o mediante concentración en vacío de la solución o suspensión reaccional y lavado consecutivo del producto de la reacción con agua o con un disolvente
25. orgánico inerte que sea apropiado, como el metanol, el etanol, el dioxano, el éter dietílico, el cloruro

de metileno o el cloroformo. Los ácidos amidocarboxílicos de la fórmula Ia se ciclizan por lo general directamente, sin aislamiento intermedio, para formar las bis-imidas de la fórmula Ib.

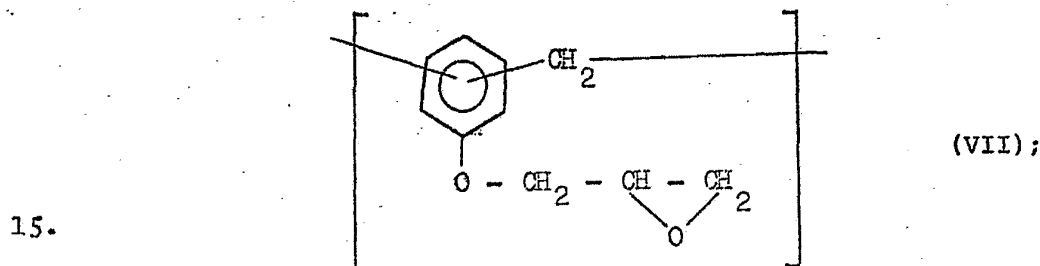
5. Los compuestos de de la fórmula Ib. conformes a este invento son aptos para producir mezclas de materia endurecibles (reticulables) por acción de la luz que se destinan a usos fotomecánicos. Tales mezclas de materia contienen un compuesto polimérico, a lo menos, y un compuesto de la fórmula Ib, a lo menos, en la relación ponderal de compuesto polimérico a compuesto de la fórmula Ib de más o menos 9:1 a 1:4, de conveniencia, y de más o menos 9:1 a 1:1, preferentemente. Como compuestos poliméricos que se dejan reticular o endurecer por acción de la luz, particularmente de la luz ultravioleta, con los compuestos de bis-azidoftalimidilo de la fórmula Ib pueden utilizarse cualesquiera de los polímeros sintéticos o naturales ya conocidos, por ejemplo poliésteres, poliésteramidas, poliamidas, ácidos poliámídicos, ácidos poliamido-amídicos, poliimidas, poliamidoimidas, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliuretanos, poliureas, poliuretano-ureas, policarbonatos, policondensados a base de fenol-formaldehído, polisacáridos, gelatinas y polímeros que se obtienen por homopolimerización o copolimerización de monómeros que contienen enlaces dobles de C=C reactivos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Se prefieren los poliéteres, en particular los que presentan elementos estructurales recurrentes de la fórmula VI



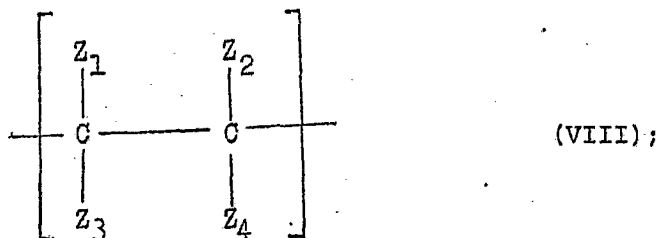
los productos de condensación de fenol-formaldehído (novolacas) que presentan elementos estructurales recurrentes de la fórmula VII

10.



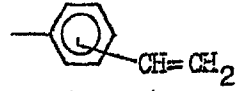
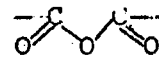
los homopolímeros o copolímeros hechos de monómeros insaturados etilénicamente que presentan elementos estructurales recurrentes de la fórmula VIII

20.

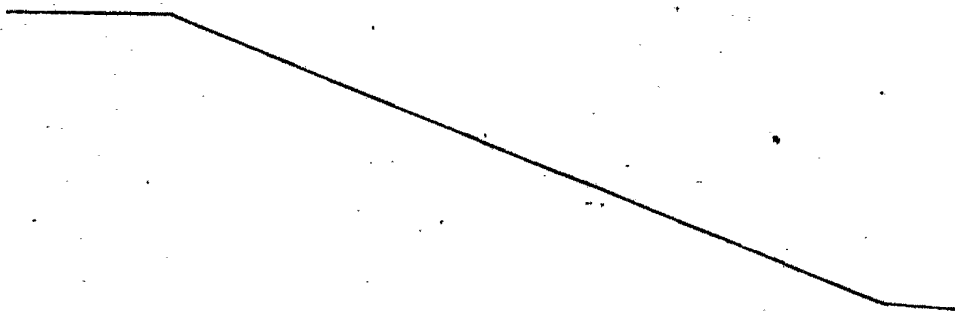


25. y los polímeros de isopreno ciclizados.

En la fórmula VIII, Z_1 y Z_3 significan cada uno hidrógeno, Z_2 significa hidrógeno, cloro o

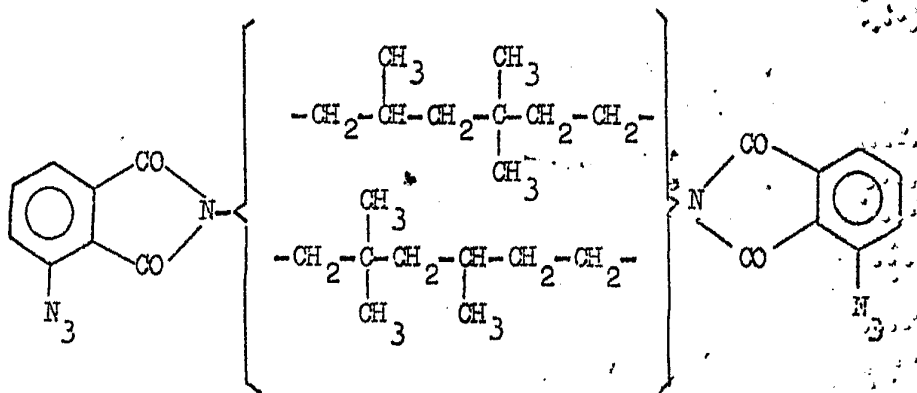
- metilo y Z_4 significa hidrógeno, metilo, cloro, $-CN$, $-COOH$, $-CONH_2$, fenilo, metilfenilo, metoxifenilo, ciclohexilo, piridilo, imidazolilo, pirrolidonilo, $-COO$ -alquilo con 1 a 12 átomos de C en la porción alquílica, $-COO$ -fenilo, $-COOCH_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{CH}_2$, $\frac{z}{2}COO$ -alquilo-OH con 1 a 3 átomos de C en el alquilo, $-COOR_7-(OOC-C=CH_2)_z$ (donde R_7 significa un radical alifático saturado, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de C, R_5 significa hidrógeno o metilo y z significa un número entero por valor de 1 a 3), $-OCO$ -alquilo con 1 a 4 átomos de C en el alquilo, $-OCO$ -fenilo, $-CO$ -alquilo con 1 a 3 átomos de C en el alquilo, alcóxido con 1 a 6 átomos de C, fenóxido, $-CH=CH_2$ o  o bien Z_1 y Z_2 significan cada uno hidrógeno y Z_3 y Z_4 constituyen juntos la agrupación  o cada una representa $-COOH$ o $-COO$ -alquilo con 1 a 6 átomos de C en el alquilo.
20. Se prefieren particularmente el cloruro de polivinilo, el poliestireno, los ésteres alquílicos de ácido poliacrílico y de ácido polimetacrílico con 1 a 8 átomos de C en la porción alquílica, los polímeros de isopreno ciclizados, los copolímeros de anhídrido maleico y éteres vinílicos o α -olefinas, como el éter metilvinílico o el etileno, lo mismo que los poliésteres con elementos estructurales recurrentes de la fórmula VI.

- Tales mezclas de materia son aptas, por ejemplo, para producir planchas de impresión para el procedimiento offset, para fabricar lacas de foto-offset, para la fotografía no convencional, por ejemplo para la producción de las imágenes llamadas "vesiculares", o para teñir con colorantes apropiados, como los colorantes solubles en aceite o (cuando el polímero presenta grupos ácidos, como grupos de ácido carboxílico o de ácido sulfónico), colorantes catiónicos;
5. imágenes de polímero de mala visibilidad después de la exposición y el revelado. Dichas mezclas de materia hallan empleo especialmente como los llamados "photoresists" en la producción de circuitos impresos por métodos ya de sí conocidos. Para ello
10. el lado de la placa conductora provisto de la capa fotosensible se expone a través de un dianegativo que presente la imagen conductora y luego se revela, con lo que las partes de la capa no expuestas son barridas por el líquido de revelado. La exposición
15. puede efectuarse con luz solar, con arco de electrodo de carbón o con lámparas de xenón. Se realiza con ventaja valiéndose de lámparas de mercurio de alta presión.
- 20.



Ejemplo 1.

5.



10.

15.

20.

25.

Se agitan a 80° C durante 20 horas en 100 cc de N,N-dimetilformamida 20,3 g (0,04 moles) de una mezcla isomérica de 1,6-bis-(3-nitroftalimidil)-2-metil-4-dimetilhexano y 1,6-bis-(3-nitroftalimidil)-2-dimetil-4-metilhexano con 7,78 g (0,104 moles) de NaN₃. Se concentra luego la mezcla reaccional en vacío, a 80° C, se suspende en 200 cc de agua el residuo oleoso y se agita intensamente durante 60 horas. La suspensión, que se va solidificando paulatinamente, es filtrada por succión, lavada a continuación con agua y secada durante 6 días a 25° C sobre pentóxido de fósforo. Se obtienen 17,6 g (88 % de la teoría) de una mezcla isomérica de 1,6-bis-(3-azidoftalimidil)-2-metil-4-dimetilhexano y 1,6-bis-(3-azidoftalimidil)-2-dimetil-4-metilhexano. El producto aparece como masa vidriosa finamente dividida, delicuescente con el calentamiento y que se descompone a 180° C con espumación.

Espectro infrarrojo (KBr): 1780 cm^{-1} y 1725 cm^{-1}

(CO-N-CO);

2120 cm^{-1} (N_3).

5. La mezcla isomérica de 1,6-bis-(3-nitroftalimidil)-2-metil-4-dimetilhexano y 1,6-bis-(3-nitroftalimidil)-2-dimetil-4-metilhexano puede sintetizarse así:

10. Se calientan a 130° C en la autoclave durante 12 horas 8,1 g (0,042 moles) de anhídrido 3-nitroftálico, 3,12 g (0,02 moles) de montamina (mezcla isomérica de 1,6-diamino-2-metil-4-dimetilhexano y 1,6-diamino-2-dimetil-4-metilhexano) y 30 cc de ácido acético. Se concentra luego la mezcla reaccional a 80° C , en vacío, hasta sequedad, se
15. disuelve en 200 cc de cloruro de metileno y se extrae con solución saturada de bicarbonato sódico. La solución de cloruro de metileno se seca con sulfato sódico anhidro y por último se evapora. Se
20. obtienen 8,7 g (86 % de la teoría) de una mezcla isomérica de 1,6-bis-(3-nitroftalimidil)-2-metil-4-dimetilhexano y -2-dimetil-4-metilhexano en forma de un aceite amarillo, no destilable.

Espectro infrarrojo (CH_2Cl_2):

1785 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO);

25. 1550 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} (NO_2).

Ejemplo 2

Se disuelven en 80 cc de sulfóxido de dimetilo 9,5 g (0,017 moles) de 4,4'-bis-(3-nitro-

- ftalimidil)-difenilmetano y 2,8 g (0,044 moles) de azida sódica y se agita durante 14 horas a 80° C. Luego se concentra en vacío la mezcla reaccional, a 80° C, se la remueve con 100 cc de agua, se filtra por succión y se lava a continuación con 10 cc de agua. Se obtienen 8,8 g (81,5 % de la teoría) de 4,4'-bis-(3-azidofthalimidil)-difenilmetano. Punto de fusión: 182° C (descomposición).

Espectro infrarrojo (KBr):

10. 1790 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO);
2130 cm^{-1} (N_3).

El 4,4'-bis-(3-nitroftalimidil)-difenilmetano empleado en este ejemplo puede sintetizarse de la manera siguiente:

15. Se calientan en reflujo durante 5 horas en 300 cc de ácido acético 44,36 g (0,23 moles) de anhídrido 3-nitroftálico y 21,61 g (0,109 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, se concentra luego en vacío y se remueve con 400 cc de agua. El precipitado cristalino, de color amarillo, que se origina es separado por succión, removido a 40° C con solución acuosa al 20 % de NaOH, lavado a continuación con agua y separado otra vez por succión. Después de remover con 200 cc de alcohol metílico la sustancia todavía húmeda, se separa el producto por succión y se le seca durante 24 horas a 120° C / 100 Torr. Se obtienen 54 g (90 % de la teoría) de 4,4'-bis-(3-nitroftalimidil)-difenilmetano. Punto de fusión: 260-262° C (descomposición).

Espectro infrarrojo (KBr):

1790 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} (CO-N-CO);

1550 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} (NO_2).

5.

Ejemplo 3

Se disuelven en 100 cc de sulfóxido de dimetilo, a 100° C, 22 g (0,04 moles) de éter 4,4'-bis-(3-nitroftalimidil)-difenílico y se trata la solución con 7,78 g (0,104 moles) de azida sódica. Se agita la mezcla reaccional durante 16 horas, a 100° C, y luego se la concentra a 100° C en vacío. Se remueve el residuo con 200 cc de agua, se filtra por succión y se seca a 100° C en el armario secador durante 24 horas. Se obtienen 19,2 g (88,5 % de la teoría) de éter 4,4'-(3-azidoftalimidil)-difenílico. Punto de fusión: 185° C (descomposición).

10.

15.

Espectro infrarrojo (KBr):

1790 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO);

2130 cm^{-1} (N_3).

20.

El éter 4,4'-bis-(3-nitroftalimidil)-difenílico empleado en este ejemplo puede sintetizarse así:

25.

Se disuelven en 50 cc de N,N-dimetilformamida 21,86 g (0,113 moles) de anhídrido 3-nitroftálico y se instila una solución de 10,8 g (0,054 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico en 50 cc de N,N-dimetilformamida. Se añaden luego 200 cc de to-

- luego, se calienta hasta ebullición la mezcla reaccional y se destila azeotrópicamente el agua que se va originando. Se evapora hasta sequedad la mezcla reaccional, se remueve el residuo con agua, se filtra por succión y se seca a 100° C. Se obtienen
5. 29,5 g (98 % de la teoría) de éter 4,4'-(3-nitroftalimidil)-difenílico, en forma de polvo de color amarillo claro. Punto de fusión: 296° C (descomposición).
10. Espectro infrarrojo (KBr):
1790 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} (CO-N-CO);
1550 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} (NO_2).

Ejemplo 4

15. Se calienta a 80° C durante 18 horas una mezcla de 21,3 g (0,048 moles) de 1,4-bis-(3-nitroftalimidil)-butano y 7,2 g (0,11 moles) de azida sódica en 225 cc de N,N-dimetilformamida y luego se la evapora en vacío a la misma temperatura.
20. Se remueve el residuo con 200 cc de agua y se acidifica con 1 cc de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión de producto originada es filtrada por succión, y el producto se lava a continuación con 20 cc de agua y se seca durante 24 horas a 80° C
25. en el armario secador. Se obtienen 20,4 g (98,8 % de la teoría) de 1,4-bis-(3-azidofthalimidil)-butano. Punto de fusión: 162° C (descomposición).

Espectro infrarrojo (KBr):

1775 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} (CO-N-CO);
2120 cm^{-1} (N_3).

5.

El 1,4-bis-(3-nitroftalimidil)-butano empleado en este ejemplo puede sintetizarse de la manera siguiente:

10.

En una autoclave, se suspenden 8,1 g (0,042 moles) de anhídrido 3-nitroftálico en 15 cc de ácido acético. Se trata la suspensión con 1,76 g (0,02 moles) de 1,4-diaminobutano en 15 cc de tolueno y se agita durante 6 horas a 120° C. El precipitado espeso que se origina es separado por succión y secado durante 24 horas a 120° C / 100 Torr. Se obtienen 7,8 g (90 % de la teoría) de 1,4-bis-(3-nitroftalimidil)-butano. Punto de fusión: 245° C.

15.

Espectro infrarrojo (KBr):

1780 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO);
1550 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} (NO_2).

20.

Ejemplo 5

25.

Se mezclan las soluciones de 3,78 g (0,02 moles) de anhídrido 3-azidoftálico en 50 cc de cloruro de metileno y de 1,98 g (0,01 mol) de 4,4'-diaminodifenilmetano en 50 cc de cloruro de metileno. Al cabo de breve tiempo cristaliza el ácido amídico correspondiente. Después de separar éste por succión, se le suspende en 100 cc de dioxano, se trata la suspen-

- sión con 5 cc de anhídrido acético y se la calienta a 85° C durante una hora. Luego se concentra la solución hasta sequedad, se la remueve con agua, se lava con etanol y se seca a 60° C. Se obtienen 4,3 g (80 % de la teoría) de 4,4'-bis-(3-azidofthalimidil)-difenilmetano. Punto de fusión: 180° C (descomposición).

Ejemplos 6 y 7

10. Procediendo de manera análoga a la descrita en los Ejemplos 1 a 4, se sintetizan 1,6-bis-(3-azidofthalimidil)-hexano y 1,10-bis-(3-azidofthalimidil)-1,10-dimetil-decano a partir de:

15. 20 g (0,043 moles) de 1,6-bis-(3-nitroftalimidil)-hexano y 7,2 g (0,111 moles) de azida sódica; rendimiento, 78 % de la teoría; punto de fusión, 147° C (descomposición);

y respectivamente

20. 8 g (0,014 moles) de 1,10-bis-(3-nitroftalimidil)-1,10-dimetildecano y 2,36 g (0,035 moles) de azida sódica; rendimiento, 80 % de la teoría; aceite espeso.

Ejemplo 8

25. Valiéndose de una centrifugadora (300 revoluciones por minuto) se reviste con una solución de 3 g de 1,4-bis-(3-azidofthalimidil)-butano y 5 g de un copolímero a base de anhídrido maleico y etileno

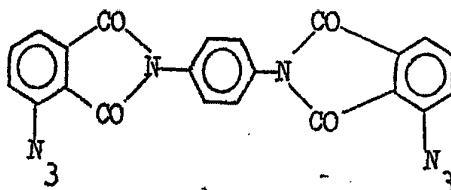
5. ("EMA 21", producto comercial de la firma Monsanto) en 72 cc de N,N-dimetilformamida una placa de aluminio. Una vez seco el revestimiento, se expone con luz ultravioleta durante un minuto, a través de un negativo de línea, la placa revestida (foco de alta presión de mercurio, con filtro Pyrex intercalado; longitud de onda superior a 320 nm). Se revela luego en solución acuosa al 5 a 10 % de bicarbonato sódico la placa expuesta, con lo que se origina una imagen en relieve que corresponde al negativo de línea y la cual puede teñirse si se quiere con un colorante catiónico.

Ejemplo 9

15. Se disuelven en 100 cc de ciclohexanona 1,35 g de éter 4,4'-bis-(3-azidoftalimidil)-difenilico y luego, con exclusión de la luz, se mezcla la solución con 100 g de una solución en clorobenceno de 2,5 % de un polímero de isopreno sintético ("Cariflex IR 309", producto comercial de la firma Shell).

20. Con esta solución se revista una placa de epóxido chapeada de cobre, se seca la capa a 40° C, en vacío, y luego se expone a través de un negativo con luz ultravioleta (λ superior a 320 nm).
25. Después del revelado con 1,1,1-tricloroetano aparece una imagen correspondiente al negativo.

Ejemplo 10



5. Se agita a 80° C durante 24 horas una
mezcla de 9,16 g (0,02 moles) de 1,4-bis-(3-nitro-
ftalimidil)-benceno, 2,84 g (0,044 moles) de azida
sódica y 180 cc de sulfóxido de dimetilo. Se evapora
10. en vacío la mezcla reaccional y se la remueve con
200 cc de agua. Se separan por succión los cristales
precipitados, se lavan seguidamente con 100 cc de
agua y se secan durante 12 horas a 80° / 100 Torr.
Se obtienen 8,8 g (98 % de la teoría) de 1,4-bis-
15. -(3-azidoftalimidil)-benceno. Punto de fusión: 189°
C (descomposición).

Espectro infrarrojo (KBr):

1780 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO)

2130 cm^{-1} ($-\text{N}_3$).

20. El 1,4-bis-(3-nitroftalimidil)-benceno
empleado en este ejemplo puede sintetizarse así:

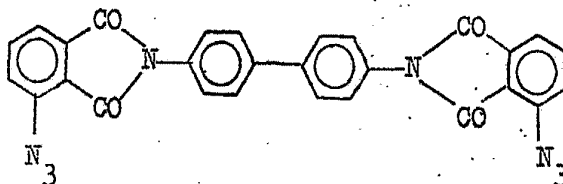
Se hierve una mezcla de 21,2 g (0,11
moles) de anhídrido 3-nitroftálico, 5,4 g (0,05
moles) de p-fenilendiamina, 100 cc de dimetilforma-
25. mida y 200 cc de tolueno y se elimina aceotrópica-
mente el agua que se va formando en el curso de la

reacción. Luego se concentra hasta sequedad la mezcla reaccional, se remueve el residuo con 100 cc de agua, se filtra por succión y se seca a 100 / 100 Torr durante 24 horas. Se obtienen 16,8 g (73 % de la teoría) de 1,4-bis-(3-nitroftalimidil)-benceno. Punto de fusión: superior a 250° C.

5.

Ejemplo 11

10.



15.

Se agita a 80° C durante 24 horas una mezcla de 10,7 g (0,02 moles) de 4,4'-bis-{3-nitroftalimidil}-difenilo, 2,94 g (0,044 moles) de azida sódica y 20 cc de sulfóxido de dimetilo. Se concentra hasta sequedad la mezcla reaccional y se remueve el residuo con 100 cc de agua. Los cristales resultantes se lavan a continuación dos veces con 50 cc de agua cada vez y se secan a 80° / 100 Torr durante 24 horas.

20.

Se obtienen 9,8 g (92,8 % de la teoría) de 4,4'-bis-{3-azidoftalimidil}-difenilo. Punto de fusión: superior a 250°.

25.

Espectro infrarrojo (KBr):

1775 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO)

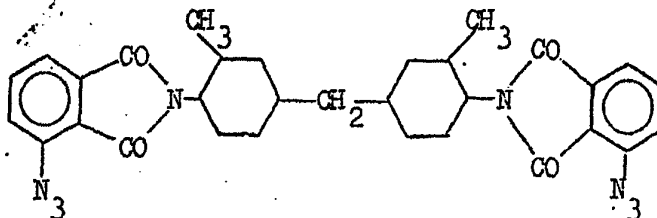
2130 cm^{-1} (N_3).

El 4,4'-bis-{3-nitroftalimidil}-difenilo empleado en este ejemplo puede sintetizarse de la manera siguiente:

5. Se hierve una mezcla de 21,2 g (0,11 moles) de anhídrido 3-nitroftálico, 8,7 g (0,05 moles) de bencidina, 100 cc de dimetilformamida y 200 cc de tolueno, mientras se elimina aceotrópicamente el agua que se va formando en el curso de la reacción. Se concentra luego hasta sequedad la mezcla reaccional,
10. se remueve el residuo con 1000 cc de agua y se filtra por succión. El producto todavía húmedo se remueve con 500 cc de solución al 10 % de sosa, se filtra por succión, se lava a fondo con agua (al final el agua debe tener pH 7) y se seca a 80° / 100 Torr
15. durante 24 horas. Se obtienen 20,2 g (75,6 % de la teoría) de 4,4'-bis-{3-nitroftalimidil}-difenilo. Punto de fusión: superior a 250° C.

Ejemplo 12

20.



25.

Se agita a 80° C durante 24 horas una mezcla de 11,74 g (0,02 moles) de 3,3'-dimetil-4,4'-bis-{3-nitroftalimidil}-dicyclohexilmetano, 3,64 g

- (0,056 moles) de azida sódica y 180 cc de sulfóxido de dimetilo. Se concentra hasta sequedad la mezcla reaccional, se remueve el residuo con 100 cc de agua, se filtra por succión, se lava seguidamente por tres veces con 50 cc de agua cada vez y se seca sobre pentóxido de fósforo durante 24 horas a 40° / 0,1 Torr. Se obtienen 9,9 g (85,3 % de la teoría) de 3,3'-dimetil-4,4'-bis-[3-azidoftalimidil]-díciclohexilmetano, de punto de fusión 95-100° (descomposición).
10. Espectro infrarrojo (KBr):
1780 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (CO-N-CO)
2130 cm^{-1} (N_3).
15. El 3,3'-dimetil-4,4'-bis-[3-nitroftalimidil]-díciclohexilmetano empleado en este ejemplo puede sintetizarse así:
20. Se hierve una mezcla de 21,2 g (0,11 moles) de anhídrido 3-nitroftálico, 11,9 g (0,05 moles) de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodíciclohexilmetano, 100 cc de dimetilformamida y 200 cc de tolueno mientras se elimina aceotrópicamente el agua que se va formando en el curso de la reacción. Se concentra luego hasta sequedad la mezcla reaccional, se remueve el residuo por tres veces con 100 cc de agua cada vez y se le separa por succión. El producto todavía húmedo se
25. remueve con 250 cc de solución al 10 % de sosa, se filtra por succión, se lava con agua hasta reacción neutra y se seca durante 24 horas a 80° / 100 Torr.

Se obtienen 29 g (98,6 % de la teoria) de 3,3'-dimetil-4,4'-bis-(3-nitroftalimidil)-diciclohexilmetano, de punto de fusión 125º.

= . =

5.

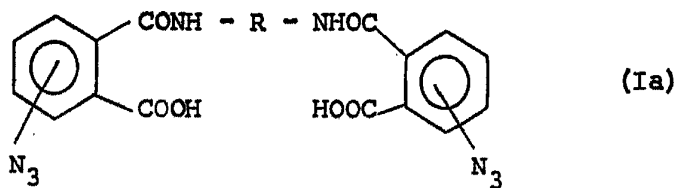
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

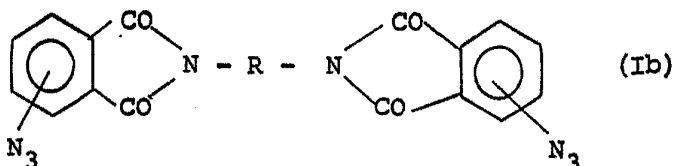
10.

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos derivados de ácido bis-azidoftálico de la fórmula general Ia o Ib

15.



ó

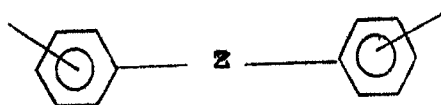


20.

donde

R significa alquileno, insustituido o sustituido, con 2 a 18 átomos de C, fenileno insustituido o sustituido, naftileno, bifenileno, ciclohexileno, diciclohexilmetano insustituido o sustituido o una agrupación, insustituida o sustituida,

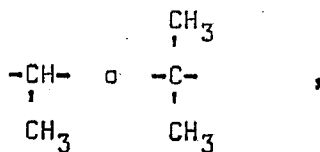
25.



y

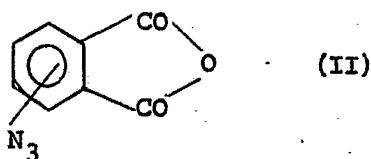
Z significa -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -CO-,

5.



caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II

10.

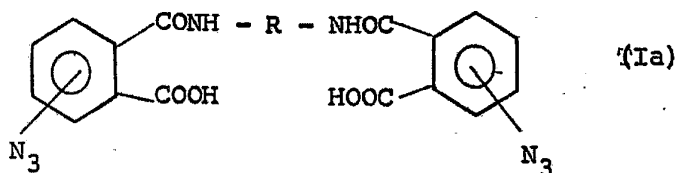


con una diamina de la fórmula III



15.

para formar un compuesto de la fórmula Ia



20.

donde

R tiene el mismo significado en la fórmula

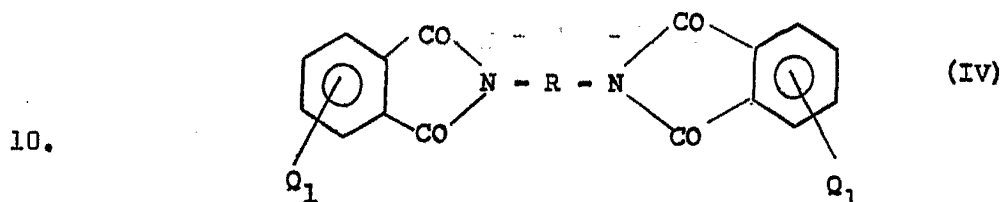
Ia o Ib de la reivindicación 1,

y, eventualmente, ciclizarse a continuación el compuesto de la fórmula Ia para formar un compuesto de la fórmula Ib.

25.

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una alternativa de realización particular, se obtiene un compuesto de la fórmula Ib definida en la reivindicación 1, haciendo reaccionar un

5. compuesto de la fórmula IV

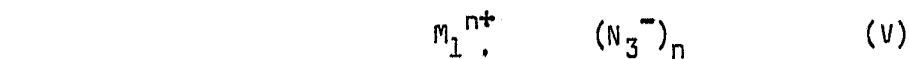


en la que

R tiene el mismo significado que en la fórmula Ia o Ib y

15. Q₁ significa un átomo de halógeno o el grupo nitro,

en un disolvente orgánico inerte, a temperatura entre más o menos 0° C y 120° C, con una azida de la fórmula V



en la que

n significa el número 1 ó 2 y

M₁ significa un catión de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de amonio cuaternario.

25.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque para su realización se prefiere un compuesto de partida de la fórmula IV en el que Q₁ representa el grupo nitro.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque para su realización se prefiere así mismo como compuesto de partida de la fórmula V una azida de un metal alcalino, en particular la azida sódica.

5. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por efectuarse la reacción preferentemente a temperatura entre 70 y 100° C más o menos.

6. Un procedimiento para la preparación de compuestos derivados de ácido bis-azidofáltico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Octubre 1978

p.a.

JAI ME I SERN

p. p.


Firmador: JESUS PICAZO