



223694

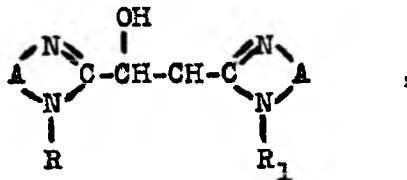
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DIIMIDAZOL-
DERIVADOS", a favor de CIBA Société Anonyme, de nacionalidad
suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

==.==

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos diimida-
zolderivados que responden a la fórmula general



en la cual significan

5. A un núcleo aromático eventualmente substituido, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con ambos átomos de imidazolnitr geno, y



- 2. 223694 26A8

- R y R₁ hidrógeno o sustituyentes iguales o distintos, y a sus sales. El radical A en la fórmula indicada puede ser mono- o polinuclear. Puede significar por ejemplo un radical naftileno o fenileno, eventualmente substituído por átomos de halógeno, grupos alcoílo o grupos alcoxi. De preferencia representa el radical fenileno no substituído. Los substituyentes R y R₁ simbolizan, preferentemente, hidrógeno. Pueden ser, además, radicales de cualquier naturaleza, por ejemplo aromática, o heterocíclica. Son, particularmente, radicales alifáticos o aralifáticos, y de preferencia, radicales alcoílo u oxialcoílo de bajo peso molecular, como el radical metilo o el oxietilo. Las sales de los nuevos compuestos pueden derivarse de cualesquier ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo del ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fórmico o acético.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se llega a los nuevos compuestos, si se transpone o-diaminas aromáticas apropiadas o sus sales, eventualmente en presencia de catalizadores, con ácido málico o sus derivados funcionales, haciendo reaccionar eventualmente medios de alcoilación, oxalcoilación, o aralcoilación con los diimidazoles obtenidos.
- 20.

- Por o-diaminas aromáticas, a las que se ha de recurrir como materias de partida para el procedimiento, ha de entenderse aquellas en las que un grupo amino es primario, mientras que el otro grupo amino es primario o secundario. Tales o-diaminas son por ejemplo:
- 25.

- o-fenilendiamina, 1,2-naftilendiamina, además, isopropil-o-fenilendiamina, 1-metoxi-3,4-diaminobenceno, 1-amino-2-monometilamino-benceno o 1-cloro-3,4-diaminobenceno. De preferencia se recurre a o-fenilendiamina. Como derivados del
- 30.



223694

- ácido málico que entran en consideración para la condensación, en lugar del ácido libre, han de indicarse en primera línea ésteres con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular. La transposición entre los componentes tiene lugar,
5. convenientemente, por calentamiento en presencia de disolventes inertes, eventualmente bajo adición de catalizadores, a temperaturas moderadamente elevadas, ventajosamente en un gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno. Como disolventes llegan a aplicación, particularmente, ácidos minerales acuosos, moderadamente concentrados. También entran
10. en cuenta disolventes orgánicos, como tolueno, xileno. Para llevarse a cabo la condensación se han mostrado como favorables, temperaturas comprendidas entre 80-140°. Con ventaja, la transposición es dirigida de tal modo que la acilación de
15. las aminas y el cierre del anillo de imidazol tienen lugar en una fase operatoria. No obstante, también es posible acilar las diaminas sólo en un grupo amino, aislar el producto de acilación, y llevar a cabo el cierre de anillo, formando los diimidazoles en una segunda fase.
20. Una forma de realización ulterior del presente procedimiento consiste en condensar, en vez de las o-diaminas aromáticas, o-nitroaminas de la serie aromática con ácido málico o sus derivados funcionales, reduciendo seguidamente el grupo nitro de modo conocido, y causando luego la formación de los diimidazoles mediante cierre de anillo.
25. La alcoilación o aralcoilación de los diimidazoles a llevar a cabo eventualmente, puede tener lugar de manera usual, por ejemplo por tratamiento con alcoil-, oxialcoil-, o aralcoíhalogenuros, como cloruro de bencilo, convenientemente bajo adición de medios que fijan ácidos. Para la al-
- 30.

- 4 - 223694 26 55



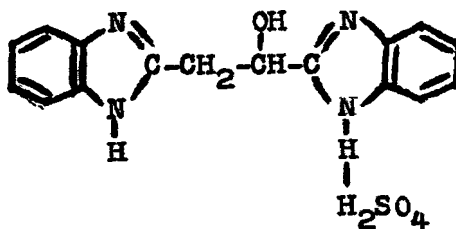
colación se puede recurrir, asimismo, a sulfatos de dialcoílo, como sulfato de dimetilo.

5. Los nuevos compuestos y sus sales son sustancias incoloras o de débil coloración, bien cristalizables que son bastante difícilmente solubles en la mayoría de disolventes. Pueden servir como productos intermedios para la preparación de medios auxiliares textiles.

10. En el siguiente ejemplo las partes significan partes en peso, la proporción entre parte en peso y parte en volumen es la misma que la existente entre el kilogramo y el litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

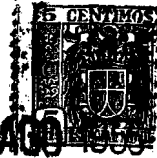
E J E M P L O.

15. En 2000 partes de ácido sulfúrico al 40% son incorporadas con exclusión de aire, bajo agitación, 432 partes de o-fenilen-diamina y, seguidamente, 268 partes de ácido d,l-málico. Seguidamente la temperatura es aumentada dentro de dos horas hasta débil ebullición y la solución clara es agitada a 105-110° durante 18-48 horas, con exclusión de aire. Seguidamente la mezcla reaccional es enfriada a 10-15° y
20. agitada durante unas cuantas horas en frío. La masa cristalina segregada es filtrada, el material de filtración es lavado con agua fría a neutralidad al congo, y secado. El producto de condensación que se ha formado, el cual responde a la fórmula



25. forma un polvo de ligera coloración amarillenta hasta verdo-

223694 26400



sa, que es difícilmente soluble en agua y en los usuales disolventes orgánicos. En ácido sulfúrico concentrado se disuelve dando un color azul claro.

5. La base libre puede ser obtenida, si se mezcla la solución sulfúrica diluida del producto de condensación, con álcalis, por ejemplo con amoníaco o solución acuosa de hidróxido sódico, y si se filtra el producto de condensación precipitado, lavándolo a neutralidad con agua, y secándolo. Forma un polvo casi incoloro, y es claramente soluble en solución de hidróxido sódico alcohólica.
- 10.

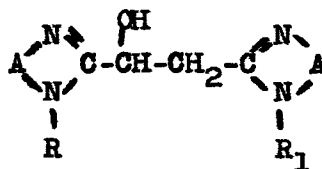
Si en lugar de las 2000 partes de ácido sulfúrico al 40%, en el ejemplo anterior se utiliza 2400 partes de ácido clorhídrico al 20%, entonces se llega al clorhidrato del producto de condensación.

La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplos, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 9596 del 27 de Agosto de 1954.

- 1. Procedimiento para la preparación de nuevos diimidazolderivados de formula general



en la cual significan

A un núcleo aromático eventualmente substituído, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con ambos átomos de imidazolnitrógeno, y

- 10. R y R₁ hidrógeno, o substituyentes iguales o diferentes, y de sus sales, caracterizado porque se transpone apropiadas o-diaminas aromáticas o sus sales, eventualmente en presencia de catalizadores, con ácido málico o sus derivados funcionales y porque se hace reaccionar con los
- 15. diimidazoles obtenidos, eventualmente medios de alcoilación, oxialcoilación, o aralcoilación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone una o-diamina de la serie de los bencenos.

- 20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se transpone o-fenilendiamina.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se condensa o-fenilendiamina y ácido



26 AGO

223694

málico en ácido sulfúrico acuoso.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en vez de las o-diaminas se transpone o-nitraminas, condensando éstas con ácido málico o sus derivados funcionales, reduciendo los grupos nitro, y formando, finalmente los diimidazoles por cierre de anillo.

6. Procedimiento para la preparación de nuevos diimidazolderivados.

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

Madrid, a 26 de Agosto de 1.955

CIBA, Societé Anonyme

p. a.

JAIME ISERN

p. d.