

-2



223808

223808

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

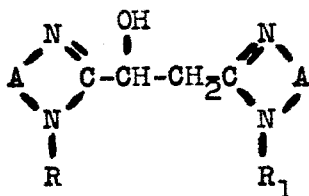
por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 223.694"
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS DIIMIDAZOL-
DERIVADOS", a favor de CIBA, Sociéte Anonyme, de nacionalidad
suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a unas mejoras en el objeto de la patente principal n° 223.694" por "Procedimiento para la preparación de nuevos diimidazolderivados".

5. En la patente principal esta descrito un procedimiento para la preparación de diimidazolderivados de fórmula general

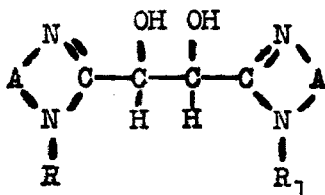


223808

en la cual significan

5. A un núcleo aromático eventualmente substituído, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con los dos átomos de imidazolnitrógeno, y R y R₁ hidrógeno, o substituyentes iguales o diferentes, el cual está 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 eventualmente medios de alcoilación, oxialcoilación o aralcoilación, con los diimidazoles obtenidos.
- 10.

Ahora bien, se ha encontrado que se llega igualmente a valiosos productos que corresponde a la fórmula general



en la cual significan

15. A un núcleo aromático eventualmente substituído, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con los dos átomos de imidazolnitrógeno, y R y R₁ hidrógeno, o substituyentes iguales o distintos, si se transpone apropiadas o-diaminas aromáticas o sus sales, eventualmente en presencia de catalizadores, con ácido tartárico o sus derivados funcionales, haciendo reaccionar, eventualmente, medios de alcoilación, oxialcoilación, o aralcoilación, con los diimidazoles obtenidos.
- 20.

25. El radical A en la fórmula indicada puede ser mono- o polinuclear. Puede significar por ejemplo un radical naftile-



223 808

-2

- no o fenileno, eventualmente substituído por átomos de halogeno, grupos alcoílo o alcoxi. Es, preferentemente, el radical fenileno no substituído. Los substituyentes R y R₁ simbolizan de preferencia hidrógeno. Además pueden ser radicales de cualquier naturaleza, por ejemplo aromática o heterocíclica. Particularmente son radicales alifáticos o aralifáticos y, preferentemente, radicales alcoílo u oxialcoílo de bajo peso molecular, como el radical metilo, o el radical oxietilo. Las sales de los nuevos compuestos pueden derivarse de cualesquiera ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo del ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fórmico, o acético.
- 5.
- 10.

Por o-diaminas aromáticas, apropiadas para su empleo como materias de partida para el procedimiento, han de entenderse aquellas, en las que un grupo amino es primario, mientras que el otro grupo amino puede ser primario o secundario. Tales o-diaminas son, por ejemplo:

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 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 ácido tartárico que entran en consideración en lugar del ácido libre para la condensación, han de indicarse, en primera línea, ésteres con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular. La transposición entre los componentes tiene lugar, convenientemente, por calentamiento en presencia de un disolvente inerte, eventualmente bajo adición de catalizadores, a temperaturas moderadamente altas, ventajosamente en un gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno. Como disolventes llegan a aplicación, particularmente ácidos mine-



223808

5. rales acuosos, moderadamente concentrados. También disolven
tes orgánicos, como tolueno, xileno, han de tomarse en consi
deración. Para llevar a cabo la condensación se han mostra
do como favorables, temperaturas comprendidas entre 80 y
140°. La transposición es dirigida, ventajosamente, de tal
modo que la acilación de las aminas y el cierre del anillo
de imidazol tienen lugar en una fase operatoria. No obstan
te, es igualmente posible acilar las diaminas sólo en un
grupo amino, aislar el producto de acilación, y llevar a ca
10. bo en una segunda fase el cierre de anillo, formando los di
imidazoles.

Una forma de realización ulterior del presente pro
cedimiento consiste en condensar, en vez de las o-diaminas
aromáticas, o-nitraminas de la serie aromática con ácido tar
15. tárico o sus derivados funcionales, reduciendo a continua
ción de modo conocido el grupo nitro, y causando luego, me
diante cierre de anillo, la formación de los diimidazoles.

La alcoilación o aralcoilación de los diimidazoles,
a efectuar eventualmente, puede tener lugar de la manera u
20. sual, por ejemplo por tratamiento con halogenuros de alcoílo,
de oxialcoílo, o de aralcoílo, como cloruro de bencilo, con
venientemente bajo adición de medios que fijan ácidos. Para
la alcoilación se puede recurrir asimismo a sulfatos de dial
coílo, como sulfato de dimetilo.

25. Los nuevos compuestos y sus sales, son sustancias
bien cristalizadas, incoloras o de coloración ligera, que
son bastante difícilmente solubles en la mayoría de los di
solventes. Pueden servir como productos intermedios para la
preparación de medios auxiliares textiles.

30. En el siguiente ejemplo, las partes significan par-

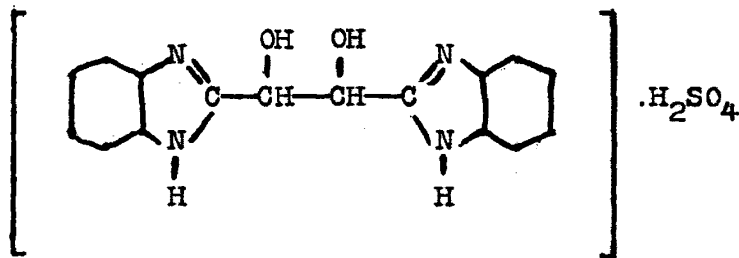
223808



tes en peso, la proporción entre parte en peso y parte en volumen es la misma que la de kilogramo a litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O

5. En 1000 partes de ácido sulfúrico al 40% son incorporadas con exclusión de aire, bajo agitación, 216 partes de o-fenilendiamina y después 168 partes de ácido tartárico. Seguidamente se hace subir la temperatura dentro de dos horas hasta ligera ebullición y se agita la solución clara durante 20 a 40 horas a 105 - 110° bajo exclusión de aire. Seguidamente, la mezcla reaccional es enfriada a 10 - 15° y agitada durante unas cuantas horas en frío. La masa cristalina segregada es filtrada, el material de filtración es lavado a neutralidad al congo con agua fría y secado. El producto de condensación que se ha formado, de fórmula



15. forma un polvo cristalino blanco que tira ligeramente a verde, que es soluble en caliente en ácido sulfúrico diluido.

La base libre puede ser obtenida, si se mezcla la solución diluida de ácido sulfúrico del producto de condensación con solución acuosa de hidróxido amónico, filtrando el producto de condensación precipitado, lavándolo a neutralidad con agua, y secándolo. Forma un polvo blanco.

20.

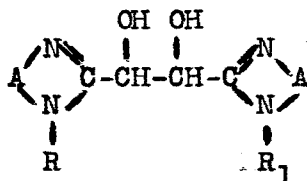


N O T A

223808

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 16370 del 22 de Febrero de 1.955.

- 5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 223.694 por "procedimiento para la preparación de nuevos diimidazolderivados de fórmula general.



en la cual significan

- 10. A un núcleo aromático eventualmente substituído, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con los dos átomos de imidazolnitrógeno, y
- 15. 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 tartárico, o sus derivados funcionales y haciendo reaccionar, eventualmente, medios de alcoilación, oxialcoilación o aralcoilación con los diimidazoles obtenidos.

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

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

- 25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se condensa o-fenilendiamina y ácido tartárico en ácido sulfúrico acuoso.



223 808

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

6. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 223.694 por "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.

CIBA, Sociéte Anonyme - Madrid, a 2 de Septiembre 1955.

p.a

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.