



223 809

22 3809

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

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL n° 223.695"  
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DIIMIDAZOLDERIVADOS"  
a favor de CIBA, Sociéte Anonyme, de nacionalidad suiza, do-  
miciliada en BASILEA, (Suiza).

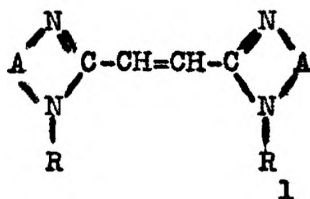
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a unas mejoras en el objeto de la patente principal n° 223.695 por "procedimiento para la preparación de diimidazolderivados".

5. En la patente principal está descrito un procedimiento para la preparación de diimidazolderivados que responden a la fórmula general.



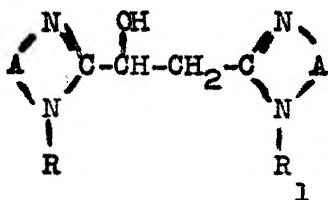
223809



en la cual significan

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

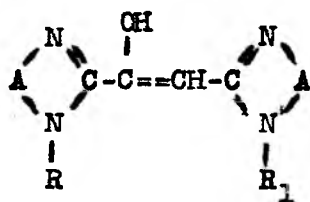
5. R y R<sub>1</sub> hidrógeno, o substituyentes iguales o distintos, que se caracteriza porque se disocia agua de compuestos que responden a la fórmula general



en la cual A, R y R<sub>1</sub> presentan la significación antes facilitada, o de sus sales, y porque se hace reaccionar eventualmente medios de sulfonación, alcoilación, oxialcoilación o aralcoilación con los diimidazolderivados obtenidos.

10.

Ahora bien, se ha encontrado que se llega igualmente a valiosos compuestos de fórmula general



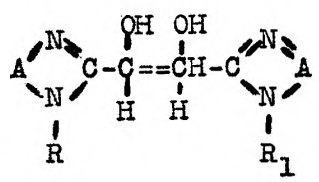
en la cual A significa un núcleo aromático eventualmente substituído, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con ambos átomos de imidazolnitrógeno, y R y R<sub>1</sub> hidrógeno, o substituyentes iguales o diferentes, si se disocia agua de compuestos que responden a la fórmula general

15.



-2

2 3 809



en la cual A, R, y R<sub>1</sub> presentan el significado antes indicado, o de sus sales, y si se hace reaccionar eventualmente medios de sulfonación, alcoilación, oxialcoilación, o aralcoilación con los diimidazolderivados obtenidos.

- 5. Los compuestos a utilizar como materiales de partida pueden ser preparados según el procedimiento de la solicitud de patente suiza nº 16370 (Caso 3333/2). El radical A en la fórmula indicada puede ser mono- o polinuclear. El mismo puede significar por ejemplo un radical naftileno o fenileno, eventualmente substituído por átomos de halógeno, grupos alcohólico, o alcoxi. Preferentemente es el radical fenileno no substituído. Los substituyentes R y R<sub>1</sub> 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 alcohólico u oxialcohólico de bajo peso molecular, como el radical metilo o el radical oxietilo. Las sales de los compuestos pueden derivarse de cualquiera ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo del ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fórmico o acético.
- 10.
- 15.
- 20.

La disociación de agua, según la invención, puede tener lugar de modo sencillo por calentamiento de los compuestos de partida, o de sus sales, a altas temperaturas, vg. 150 - 220°. Al efecto se puede operar sin disolventes. No obstante, es más conveniente el empleo simultáneo de disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición, como o-diclorobenceno, triclorobencenos, tetralina, decalina, nitrobenzeno. En este caso se procede ventajosamente efectuando la disociación a la tempera-

25.



3809

tura de ebullición del disolvente y conduciendo éste, antes de retornarlo al recipiente reaccional, a través de un separador de agua, en el cual el agua disociada puede ser separada. El empleo simultáneo de medios que disocian agua, como bi sulfato sódico, cloruro de cinc, o pentóxido de fósforo puede ser favorable.

5.

Para la preparación de derivados sulfonados se utiliza como me dios que disocian agua, convenientemente, ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico fumante, es decir ácido sulfúrico que contiene trióxido de azufre, a cuyo efecto la disociación de agua y la sulfonación pueden ser llevadas a cabo en una fase operatoria.

10.

Una forma de realización muy ventajosa del presente procedimiento para la preparación de los nuevos compuestos consiste en combinar la disociación de agua con la preparación de los compuestos de partida, de modo que no se aisla los compuestos de partida durante su preparación, sino que se disocia agua directamente a continuación, en la mezcla reaccional. Esta forma de realización, por lo tanto, se caracteriza porque se transpone apropiadas o-diaminas aromáticas, o sus sales, eventualmente en presencia de catalizadores, con ácido tartárico, o con sus derivados funcionales a temperaturas moderadamente altas, y porque entonces se disocia agua a altas temperaturas, haciendo reaccionar con los diimidazoles así obtenidos, eventualmente, medios de sulfonación, alcoilación, oxialcoilación, o aralcoilación. Por temperaturas moderadamente altas han de entenderse las comprendidas entre más o menos 80 y alrededor de 140°, y por altas temperaturas aquellas de entre unos 150° y aproximadamente 220°. Los componentes pueden ser fundidos unos con otros de manera sencilla y la masa fundida puede ser expuesta a las temperaturas indicadas,

15.

20.

25.

30.

223809<sup>2</sup>



hasta que ya no se desprende agua alguna. El procedimiento se presenta más ventajoso empleando los disolventes orgánicos de punto de ebullición elevado ya mencionado antes a cuyo efecto la presentación de las diferentes reacciones de condensación y de disociación puede ser dirigida escalonadamente por observación de apropiados intervalos de temperatura.

5.

Por apropiadas o-diaminas aromáticas a emplear para esta forma de realización del procedimiento, han de entenderse aquellas, en las cuales un grupo amino es primario, en tanto que el otro grupo amino es primario o secundario.

10.

o-diaminas de esta naturaleza son por ejemplo:

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. En lugar de las o-diaminas se puede recurrir, asimismo, a o-nitraminas que son alcoiladas, después de lo cual el grupo nitro es reducido y los diimidazoles son producidos por cierre de anillo.

15.

20.

Como derivados del ácido tartárico que entran en consideración en vez del ácido libre para la condensación, han de indicarse en primera línea, ésteres con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular.

25.

La alcoilación o aralcoilación, a efectuar eventualmente, de los diimidazoles puede tener lugar del modo usual, por ejemplo por tratamiento con halogenuros de alcoílo, de oxialcoílo, o de aralcoílo, como cloruro de bencilo, convenientemente, con adición de medios que fijan ácidos. Para la alcoilación se puede recurrir, asimismo, a sulfatos de dialcoílo, como sulfato de dimetilo. La sulfonación, a e-

30.



223809

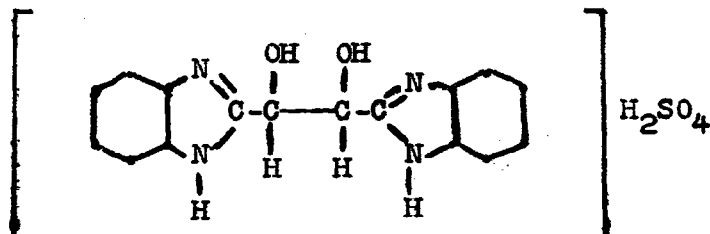
fectuar eventualmente, puede tener lugar con los usuales medios de sulfonación.

5. Los nuevos compuestos presentan intensa fluorescencia en la luz ultravioleta, pudiendo ser utilizados para la producción de efectos ópticos. Además pueden servir como componentes de copulación para la preparación de azocolorantes.

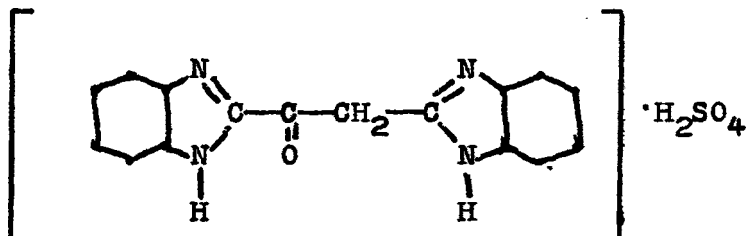
10. En el siguiente ejemplo las partes significan partes en peso; la proporción de parte en peso a parte en volumen es la misma que la de kilogramo a litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO

1.000 partes del producto que responde a la fórmula



15. son calentadas durante 6 a 8 horas a 170 - 180°, a cuyo efecto se produce una disociación de agua. Al compuesto amarillo que se ha formado le corresponde la fórmula



El mismo es claramente soluble en solución de hidróxido sódico diluido. Tanto las soluciones que presentan acidez



223809

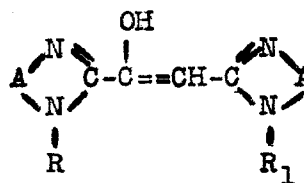
mineral, como asimismo las alcalinas, de este compuesto, presentan, vertidas sobre un papel de filtro, y expuestas a los rayos ultravioletas, fluorescencia azul que tira a verde.

- 5. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con medios y aparatos los más adecuados por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 16371 del 22 de Febrero de 1.955.

- 15. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 223.695 por procedimiento para la preparación de nuevos diimidazolderivados que responden a la fórmula general

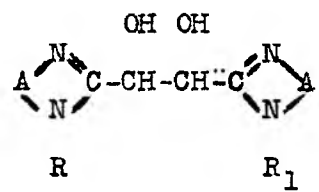


en la cual significan



223809

5. A un núcleo aromático eventualmente sustituido, en el cual dos átomos de carbono vecinos están enlazados con los dos átomos de imidazolnitrógeno, y R y R<sub>1</sub> hidrógeno, o sustituyentes iguales o diferentes, y de las sales de los mismos, caracterizado porque se disocia agua de compuestos que corresponden a la fórmula general

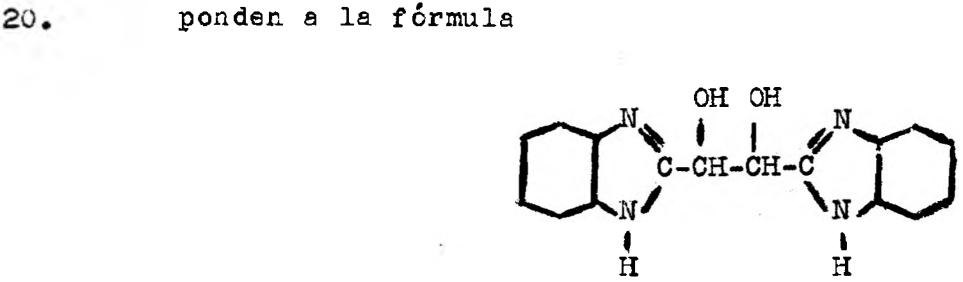


10. en la cual A, R y R<sub>1</sub> presentan la significación antes facilitada, o de sus sales, haciendo reaccionar, eventualmente medios de sulfonación, alcoilación, o aralcoilación con los diimidazolderivados obtenidos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disocia agua de compuestos en los cuales A simboliza un radical fenileno.

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se disocia agua de compuestos en los cuales R y R<sub>1</sub> simbolizan hidrógeno.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se disocia agua de los compuestos que responden a la fórmula



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,



223 809

- 2 -

caracterizado porque se disocia agua del monosulfato del compuesto indicado en la reivindicación de patente 4.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la disociación de agua es llevada a cabo por calentamiento en presencia de un disolvente de alto punto de ebullición.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se prepara derivados sulfonados, haciendo intervenir ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico fumante que sirven como medio que disocia agua y como medio de sulfonación.

15. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone apropiadas o-diaminas aromáticas, o sus sales eventualmente en presencia de catalizadores, con ácido tartárico, o con sus derivados funcionales a temperaturas moderadamente altas, disociando seguidamente agua a altas temperaturas y haciendo reaccionar eventualmente medios de sulfonación, oxialcoilación, o aralcoilación, con los diimidazolderivados así obtenidos.

20. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se transpone una o-diamina de la serie de los benzenos.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque se transpone o-fenilendiamina.

25 11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 - 10, caracterizado porque se calienta o-fenilendiamina y ácido tartárico en presencia de un disolvente de elevado punto de ebullición, primero a unos 80° hasta a alrededor de 140° y porque seguidamente, después de que la condensación ha quedado  
30. terminada, se disocia agua a más o menos 150° hasta aproxima-



- 2 3 6

223 809

damente 220°.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en vez de o-diaminas, se transpone o-nitraminas, porque se acila éstas, porque se reduce el grupo nitro, porque se forma los diimidazolderivados mediante cierre de anillo y porque, finalmente, se disocia agua.

13. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 223.695" por "procedimiento para la preparación de diimidazolderivados".

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

Madrid, a 2 de Septiembre de 1.955

CIBA, Sociéte Anonyme

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P. P.

tr:jpt  
o/tp.