



229256

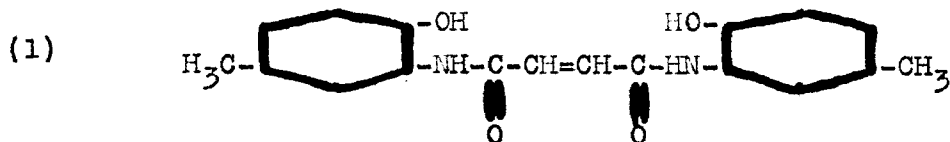
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS DE ACILO", a favor de CIBA, Société Anonyme, de nacionalidad suiza, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

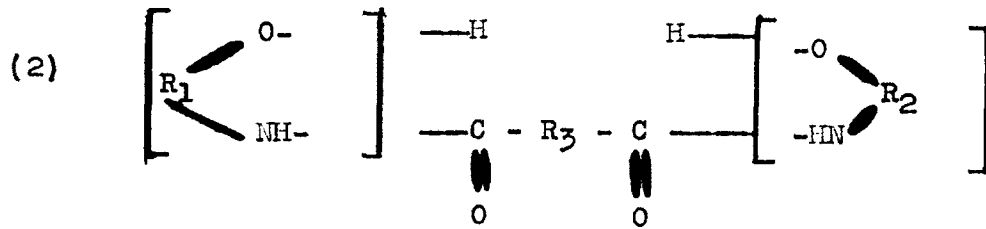
La presente invención se refiere a nuevos compuestos de acilo que, como por ejemplo el compuesto de fórmula



corresponden a la fórmula general



228 16



en la cual  $R_1$  y  $R_2$  significan sendos radicales arilo,  $\text{-OC-R}_3\text{-CO-}$  el radical de un ácido dicarboxílico no saturado, y los puentes  $\text{-O-}$  están situados siempre en posición vecina al grupo  $\text{-NH-}$ .

5. Se llega a los nuevos compuestos de fórmula (2) condensando bilateralmente dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos no saturados en presencia de disolventes orgánicos inertes, es decir, en ambos grupos de halogenuros de ácido carboxílico, con arilaminas primarias que presentan en posición vecina al grupo amino un grupo oxi.
- 10.

15. Por ácidos dicarboxílicos no saturados, han de entenderse aquí, todos los ácidos que contienen entre ambos grupos de ácido carboxílico, uno o más que un doble enlace entre dos átomos de carbono, a cuyo efecto estos enlaces dobles pueden estar presentes, asimismo, en la forma de anillos aromáticos o heterocíclicos, por ejemplo anillos bencénicos o furánicos. Se ha de subrayar los ácidos dicarboxílicos en los que los dos enlaces carbonilo de ambos grupos de ácido carboxílico forman, juntamente con el radical situado entre éstos, una cadena continua de enlaces dobles conjugados, como sucede por ejemplo con el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido tereftálico, el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y el ácido furan-2,5-dicarboxílico.
- 20.

25. Como halogenuros de ácidos se utiliza, por ejemplo, los dibromuros de ácido dicarboxílico o, preferentemente, los



dicloruros de ácido dicarboxílico.

5. Las arilaminas primarias a condensar con estos haloge-  
nuros de ácido contienen un grupo oxi en posición vecina al  
grupo amino enlazado con un átomo de arilcarbono. Pueden utili-  
zarse por ejemplo naftalinas que contienen el grupo amino y el  
grupo oxi en las posiciones 1,2 o 2,1. Ventajosamente, se uti-  
liza arilaminas de la serie bencénica, por ejemplo aquéllas  
que presentan un solo núcleo bencénico, pudiendo contener aun,  
no obstante, además de la agrupación o-oxiamínica ulteriores  
10. substituyentes, por ejemplo grupos alkilo o alcoxi de bajo pe-  
so molecular, como grupos etilo, metilo, etoxi, o metoxi, áto-  
mos de halógeno, como cloro, grupos nitro. Como ejemplos se  
menciona los siguientes o-oxiaminoarilcompuestos:

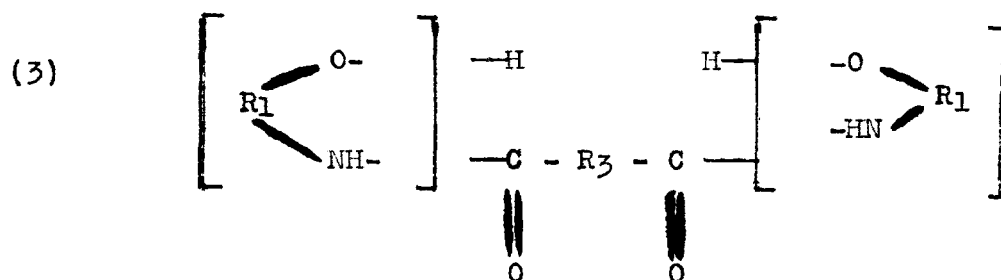
1-amino-2-oxinaftalina,  
1-amino-2-oxibenceno,  
1-amino-2-oxi-5-metilbenceno,  
1-amino-2-oxi-4-metilbenceno,  
1-amino-2-oxi-5-metoxibenceno,  
1-amino-2-oxi-3,5-dimetilbenceno,  
1-amino-2-oxi-5-butyl-terciario-benceno,  
1-amino-2-oxi-4- o -5-nitrobenceno,  
1-amino-2-oxi-5-clorobenceno,  
1-amino-2-oxi-3,5-diclorobenceno.

15. Para la preparación de acilaminocompuestos asimétricos,  
los dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos pueden ser  
condensados con dos aminoarilcompuestos distintos de la com-  
posición indicada y en los compuestos de fórmula (2) así ob-  
tenidos,  $R_1$  y  $R_2$  son diferentes. Pero, el presente proce-  
dimiento es apropiado, ante todo, para la preparación de com-  
puestos simétricos, es decir, de aquéllos que tienen dos radi-  
cales aminoarilo idénticos que son obtenidos condensando el  
20.



229256<sup>6</sup>

halogenuro de ácido dicarboxílico no saturado en la proporción molecular 1:2 con una sola arilamina y que, por consiguiente corresponden a la fórmula



en la cual  $R_1$  y  $R_3$  tiene la significación indicada al principio.

5.

La condensación tiene lugar en presencia de un disolvente orgánico inerte. Al efecto pueden utilizarse los disolventes más diversos en los que ambas materias de partida son estables. Los halogenuros de ácido carboxílico, según las condiciones reaccionales, pueden reaccionar, ya sea con los grupos HO, ya sea con los grupos  $H_2N$  de las arilaminas. Lo primero sucede, preferentemente, con moderadas condiciones reaccionales ácidas, mientras que con condiciones más enérgicas, por regla general son acilados los grupos amino. Los ésteres, obtenibles con condiciones moderadas y ácidas, se transforman fácilmente por ejemplo al calentarlos en disolventes orgánicos, o por tratamiento con bases, en las acilaminas. Para la preparación inmediata de estas últimas, se utiliza convenientemente disolventes con punto de ebullición relativamente elevado, por ejemplo de más de  $100^\circ$ . Se logra buenos resultados, por ejemplo con disolventes de la serie bencénica que hierven por encima de  $100^\circ$ , como tolueno, xiloles, cumol, clorobenceno, di- o triclorobencenos, o nitrobenceno. Para no extender excesivamente el tiempo de transposición, se recomienda operar a temperaturas superiores a  $100^\circ$ , si bien en general no se debe rebasar

10.

15.

20.

25.



16  
228256

los 200°.

5. Después de terminada la transposición, los acilcompuestos pueden ser aislados de la mezcla reaccional de modo usual. En algunos casos son tan difícilmente solubles en el disolvente empleado que se precipitan, eventualmente después del enfriamiento de la mezcla, en muy buen rendimiento y pureza.

10. Los compuestos de fórmula (2) son valiosos productos intermedios que pueden utilizarse por ejemplo para la preparación de colorantes, pero particularmente para la preparación de medios aclaradores ópticos. Pueden ser transformados, por ejemplo con ayuda de medios que disocian agua, en compuestos heterocíclicos (oxazoles) que de esta manera pueden ser preparados de modo esencialmente más fácil y más puro que según los métodos conocidos, por ejemplo por calentamiento de oxiaminoarilcompuestos con ácidos dicarboxílicos de la naturaleza del ácido succínico y subsiguiente dehidrogenación, o por simple fusión de oxiaminoarilcompuestos con ácidos dicarboxílicos no saturados.

15. En los siguientes ejemplos, si no se observa otra cosa las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas, tal como en la descripción que antecede, en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

20. A una solución de 123 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno en 1200 partes de monoclorobenceno se adiciona a gotas bajo agitación y exclusión de aire, a 125-130°, dentro de una hora, 76,5 partes de dicloruro de ácido fumárico, manteniendo seguidamente aún durante 6 horas en ligera ebullición. Se deja enfriar, se filtra el producto de condensación y se lo lava con clorobenceno, alcohol y agua. El material de

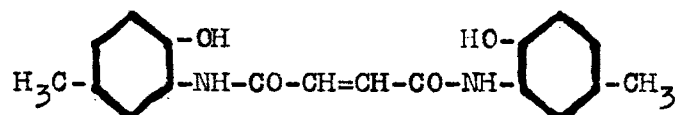
25.

30.



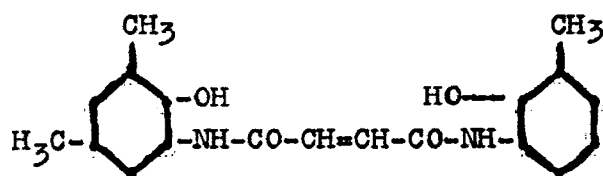
filtración es disuelto a 0° en lejía de sosa diluída, filtrado y el producto de condensación amarillo es precipitado con ácido clorhídrico diluído, filtrado, lavado con agua, y secado.

El polvo amarillo obtenido, de fórmula



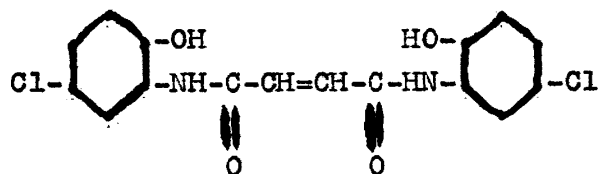
5. cristalizado de dimetilformamida acuosa, funde a 255°. La condensación se puede llevar a cabo, asimismo en m-xileno.

Si se substituye las 123 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno por cantidades equimoleculares de 1-amino-2-oxi-3,5-dimetil-benceno, se obtiene el compuesto de fórmula



10. como un polvo claro con propiedades similares.

Si se substituye las 123 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno por la cantidad equimolecular de 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno, entonces se obtiene el compuesto de fórmula



15. La condensación puede llevarse a cabo, asimismo, en ácido acético glacial.

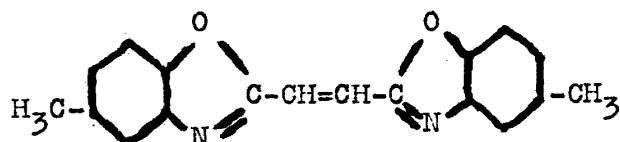
A base de los compuestos obtenidos de esta manera, se puede preparar medios aclaradores ópticos del siguiente modo:

A una masa fundida de 10 partes de etilenglicol y 150 partes de cloruro de cinc, se adiciona a 155-160°, dentro de aproximadamente 1/4 hora, 30 partes de acilaminocompuesto ob-



16

- tenido según el párrafo 1 del presente ejemplo, agitando aún durante 10 horas a 160°-165°. Se adiciona a gotas todavía 600 partes de agua fría, con lo que se hace bajar la temperatura; seguidamente se añade ácido clorhídrico concentrado hasta reacción ácida. Se agita todavía durante una hora a aproximadamente 60°, se filtra el producto segregado, se lo lava con agua hasta reacción neutra del filtrado y se lo cristaliza, en caso de necesidad, de dioxano. Se obtiene el alfa,beta-di-[5-metilbenzoxazolil-(2)]-etileno de fórmula



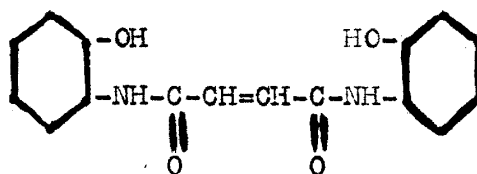
10. en forma de cristales claros que funden a 183-184°. La solución en dioxano presenta fluorescencia azulada.
- Si se substituye las 30 partes del compuesto obtenido, según el párrafo 1 del presente ejemplo por el que se obtiene mediante condensación de 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno y dicloruro de ácido fumárico, entonces se obtiene el alfa,beta-di-[5-clorobenzoxazolil-(2)]-etileno de punto de fusión 262-263° que presenta propiedades similares.

#### E J E M P L O 2.

20. En una suspensión de 58 partes de ácido fumárico en 1000 partes de o-diclorobenceno se incorpora a gotas, a 160° a 165°, dentro de 4 a 6 horas, bajo buena agitación, 131 partes de cloruro de tionilo. Se obtiene una solución de la que es eliminado el cloruro de tionilo eventualmente aun presente, por agitación a aproximadamente 150°. Bajo exclusión de aire
25. se enfría a aproximadamente 110°, se adiciona 109 partes de 1-amino-2-oxibenceno y se agita durante 8 horas a 140-150°, en



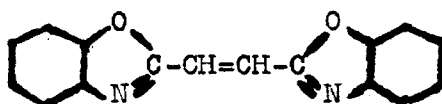
cuya operación se segrega la mayor parte del producto de condensación, sólido amarillo que tira a verde, de fórmula



El o-diclorobenceno es destilado con vapor, el residuo es filtrado, lavado con agua caliente y secado.

5. El producto de condensación, que responde a la fórmula anterior, forma un polvo amarillo verdoso que es soluble en solución de hidróxido sódico diluída, pudiendo ser precipitado otra vez con ácido. El nuevo producto funde a 262°. De este producto se puede preparar un medio aclarador óptico del modo siguiente:

10. 90 partes del diacilcompuesto son adicionadas dentro de 15 a 30 minutos a una masa fundida a la temperatura de 160 a 168° de 30 partes de agua y 450 partes de cloruro de cinc, agitando entonces aún durante 6 horas a esta temperatura. Seguidamente se adiciona a gotas 450 partes de agua, dejando descender simultáneamente la temperatura, se agita a 90-100° hasta que el filtrado quede incoloro y neutro y se seca a 90-100°. Se obtiene el conocido alfa,beta-[benzoxazolil-(2)]-etileno de fórmula



20. que, cristalizado de dioxano, funde a 246-247°.

E J E M P L O 3.

25. A 109 partes de 1-amino-2-oxibenceno en 800 partes de clorobenceno, se introduce a gotas, a 125-130° y dentro de una hora, una solución de 101,5 partes de dicloruro de ácido tereftálico en 200 partes de clorobenceno y luego se mantiene en

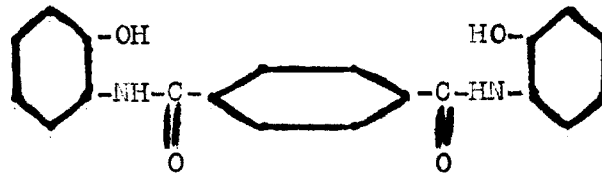


256<sup>16</sup>

ligera ebullición todavía durante 6 horas.

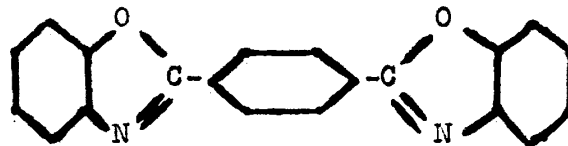
Se deja enfriar, se filtra el producto de condensación segregado, se lo lava con clorobenceno y alcohol y se lo seca.

El producto obtenido de fórmula



5. forma un polvo amarillento que es soluble en álcalis acuosos, pudiendo ser precipitado otra vez con ácido.

Según el modo operatorio del ejemplo 1, a base del mismo puede ser preparado el 1,4-di[benzoxazolil-(2')]benzeno de fórmula



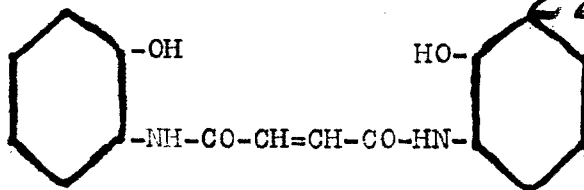
10. E J E M P L O 4.

- A una solución de 109 partes de 1-amino-2-oxibenceno en 1200 partes de clorobenceno se adiciona a gotas bajo agitación y exclusión de aire, a 125-130° y dentro de 1 hora, 67 partes de dicloruro de ácido fumárico, manteniendo seguidamente aún durante 6 horas en ligera ebullición. Se deja enfriar, se filtra el producto de condensación y se lo lava con clorobenceno, alcohol y agua. El material de filtración es disuelto a 0 grados con lejía de sosa diluída, filtrado, y el producto de condensación amarillo es precipitado con ácido clorhídrico diluído, lavado a neutralidad con agua y secado.
- 15.
- 20.

El polvo amarillo obtenido de fórmula



229256



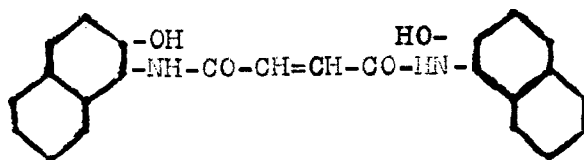
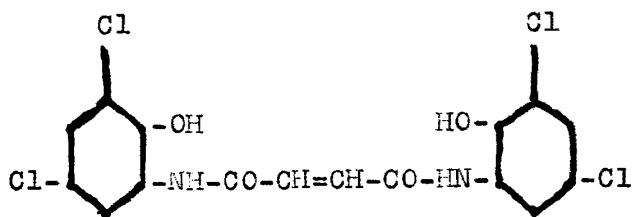
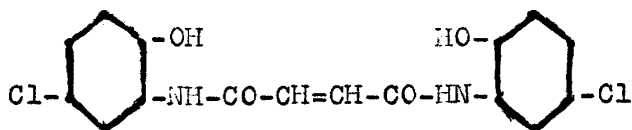
cristalizado de dimetilformamida acuosa, funde a 262°. La condensación se puede llevar a cabo, asimismo, en m-xileno.

Si se substituye las 109 partes de 1-amino-2-oxi-benceno por cantidades equimoleculares de los siguientes oxicompuestos:

5.

- 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno,
- 1-amino-2-oxi-3,5-diclorobenceno, o
- 1-amino-2-oxi-naftalina.

entonces se obtiene los compuestos de las siguientes fórmulas que presentan propiedades similares:



10.

Se llega a una mezcla de productos que presentan propiedades similares a las de los compuestos antes descritos, si se condensa según las indicaciones anteriores 1 mol de 1-amino-

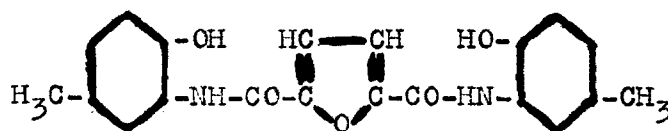


229256

-2-oxibenceno y 1 mol de 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno con 1 mol de dicloruro de ácido fumárico.

EJEMPLO 5.

5. Según las indicaciones del ejemplo 4 se obtiene, a base de 24,6 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno, 19,3 partes de dicloruro de ácido furan-2,5-dicarboxílico y 300 partes de monoclorobenceno, el compuesto de fórmula



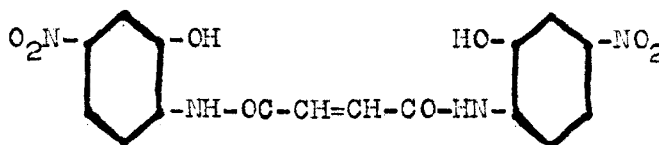
como un polvo claro de punto de fusión 272°, el cual presenta propiedades similares.

10. EJEMPLO 6.

77 partes de 1-amino-2-oxi-4-nitrobenceno en 700 partes de ácido acético glacial son agitadas a 105-110°. Se les adiciona a gotas, dentro de una hora, 76 partes de dicloruro de ácido fumárico, manteniendo seguidamente aún durante 6 horas en ligera ebullición. El producto de condensación se segrega como compuesto sólido amarillo verdoso. Éste es filtrado. lavado con ácido acético glacial y agua, y secado.

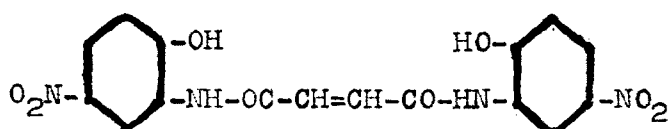
15. El polvo amarillo verdoso obtenido funde a 267°, se disuelve en álcalis acuosos, por ejemplo en solución de hidróxido sódico, dando color rojo anaranjado, siendo precipitado otra vez, con ácidos, por ejemplo con ácido clorhídrico.

20. Presenta la fórmula





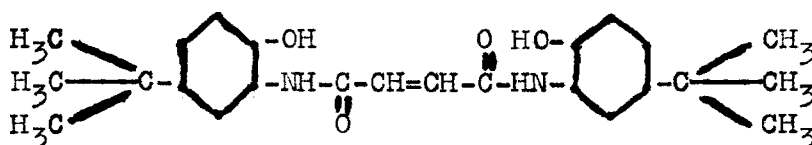
Si se substituye en el ejemplo anterior el 1-amino-2-oxi-4-nitrobenceno por 1-amino-2-oxi-5-nitrobenceno, entonces se obtiene el producto de fórmula



5. como un polvo de color ligeramente amarillo pardusco de punto de fusión 304° que presenta similares propiedades.

E J E M P L O 7.

10. A una solución de 16,5 partes de p-butil-terciario-o-aminofenol en 80 partes de clorobenceno se adiciona a gotas bajo agitación y exclusión de aire, a 125-130° y dentro de 10 minutos 7,6 partes de dicloruro de ácido fumárico diluido en 20 partes de clorobenceno. Seguidamente es mantenido durante 4 horas al reflujo, se deja enfriar y se filtra. El producto de condensación amarillo, de fórmula



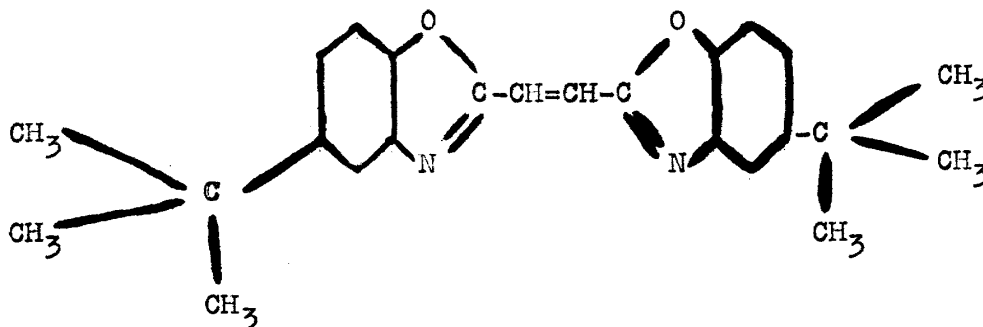
después de recristalizado funde a 140-143°.

15. A base de este diacilcompuesto puede ser preparado un producto aclarador óptico, del siguiente modo:

20. 12,6 partes del diacilcompuesto son adicionadas a una masa fundida, calentada a 160-170°, de 4 partes de agua y 70 partes de cloruro de cinc, y amasadas durante 3 horas a esta temperatura. Seguidamente se incorpora a gotas, a 100°, 60 partes de agua y se agita, hasta que se haya formado una solución homogénea. Seguidamente se acidifica al congo mediante ácido clorhídrico concentrado y se continúa agitando durante



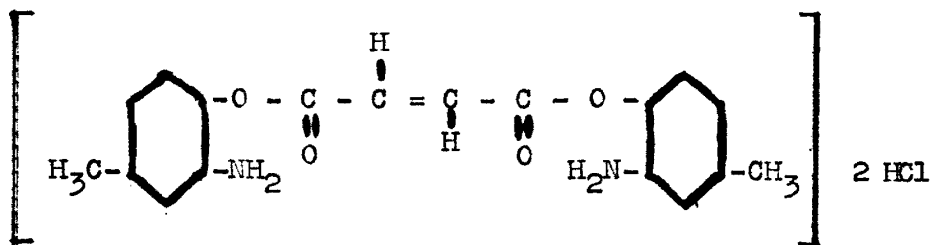
1/2 hora a 50°, se filtra, se lava con agua a 50° hasta que el filtrado presente reacción neutra, y se seca. Después de la recristalización de dioxano-agua el producto de condensación amarillo, de fórmula



5. funde a 157 - 158°.

EJEMPLO 8.

10. A una suspensión de 12,3 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno en 100 partes de benceno, se adiciona a gotas agitando a temperatura ambiente (21°) durante 2 minutos, 7,6 partes de dicloruro de ácido fumárico. Al cabo de 10 minutos es filtrado, lavado con 30 partes de benceno y secado. El producto de condensación amarillo claro, de fórmula



funde a 218°.

15. A base de este acilcompuesto se puede preparar un medio aclarador óptico de la siguiente manera:



16

220258

5. A una masa fundida de 150 partes de cloruro de cinc y 10 partes de agua se añade, a 155 - 160° y durante un cuarto de hora 27 partes de acilcompuesto y se sigue agitando durante 8 horas a la misma temperatura. Seguidamente se adiciona a gotas haciendo simultáneamente descender la temperatura hasta a 100°, 250 partes de agua y se acidifica seguidamente a 50° al congo con ácido clorhídrico concentrado. Después se continúa agitando a 50-60° durante 1 hora, se filtra, se lava a neutralidad y se seca. Así se obtiene el alfa,beta-di- $\sqrt{5}$ -metilbenzoxazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etileno. El producto, recristalizado de cloruro de metileno-metanol, funde a 183 a 184°.
- 10.

15. 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 los medios, proporciones, tiempos, temperaturas y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

229256

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suizas n° 21050 del 17 de Junio de 1955 y n° 32929 del 5 de Mayo de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de acilo, caracterizado porque se condensa bilateralmente dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos no saturados en presencia de disolventes orgánicos inertes, con arilaminas primarias que presentan en posición vecina al grupo amino un grupo oxi.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos como materias de partida, en los que los dos carbonilcompuestos de ambos grupos de halogenuro de ácido carboxílico forma, juntamente con el radical situado entre ellos, una cadena continua de enlaces dobles conjugados.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea como materias de partida dicloruros de ácido dicarboxílico.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza arilaminas de la serie de las naftalinas o, preferentemente, de la serie bencénica, como materias de partida.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza arilaminas mononucleares de la serie bencénica como materias de partida.



16

229256

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza disolventes de la serie bencénica, particularmente aquéllos que presentan un punto de ebullición superior a 100°.

5. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición a temperaturas superiores a 100° y, preferentemente, a temperaturas inferiores a 200°.

10. 8. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de acilo.

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

Madrid, a 16 de Junio de 1956

CIBA, Société Anonyme

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P. P.