

16



229258

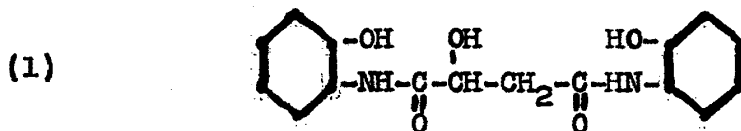
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

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

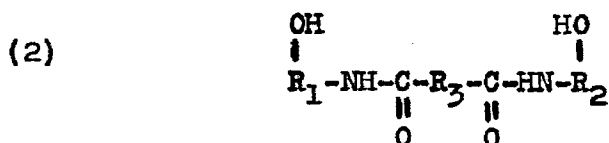
- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

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



corresponden a la fórmula general





16

229258

en la cual significan:

R_1 y R_2 sendos radicales arilo, y
 -OC- R_3 -CO- el radical de un ácido oxidicarboxílico alifático, cuyos grupos -CO- están enlazados entre sí por un puente de dos átomos de carbono, de los cuales a lo menos uno está enlazado con un grupo oxi y cada uno de los grupos -HO se encuentra en posición vecina con respecto al grupo -NH-.

10. Se llega a los nuevos compuestos de fórmula (2), si se condensa en ambos grupos de ácido carboxílico, ácidos dicarboxílicos alifáticos, cuyos grupos de ácido carboxílico están enlazados entre sí por un grupo de dos átomos de carbono de los que a lo menos uno está enlazado con un grupo oxi, con arilaminas primarias que presentan un grupo oxi en posición vecina con respecto al grupo amino.

15. Como ácidos dicarboxílicos de la composición que acaba de transcribirse, entran en consideración por ejemplo el ácido tartárico, pero particularmente el ácido málico, y a base de estos ácidos se obtiene, por consiguiente, acilaminocompuestos de la composición antes indicada, cuyo radical - R_3 - corresponde a la fórmula



20. Las arilaminas primarias a condensar con los ácidos dicarboxílicos alifáticos, contienen un grupo oxi en posición vecina al grupo amino enlazado con un átomo de arilcarbono.

25. Pueden utilizarse por ejemplo, naftalinas que contienen el grupo amino y el grupo oxi en posición 1,2 o en posición 2,1.

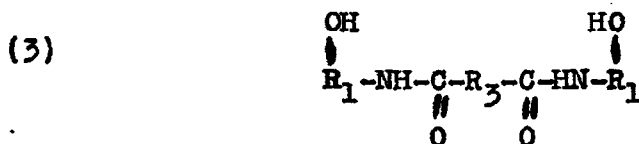


228258¹⁶

Ventajosamente se utiliza arilaminas de la serie bencénica, es decir aquellas que presentan un núcleo bencénico único, pudiendo contener no obstante, aparte de la agrupación o-oxiamínica aun ulteriores substituyentes, por ejemplo grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular, como grupos etilo, metilo, etoxi o metoxi, átomos de halógeno, como cloro, grupos nitro. Como ejemplos se cita los siguientes o-oxiaminoarilcompuestos:

- 5. 1-amino-2-oxinaftalina,
- 1-amino-2-oxibenceno,
- 10. 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno,
- 1-amino-2-oxi-4-metilbenceno,
- 1-amino-2-oxi-3,5-dimetilbenceno,
- 1-amino-2-oxi-5-butil-terciario-benceno,
- 1-amino-2-oxi-5-metoxibenceno,
- 15. 1-amino-2-oxi-4- o -5-nitrobenceno,
- 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno,
- 1-amino-2-oxi-3,5-diclorobenceno.

Para la preparación de acilaminocompuestos asimétricos los ácidos dicarboxílicos alifáticos pueden ser condensados con dos aminoarilcompuestos diferentes de la composición indicada, y en los compuestos de fórmula (2) así obtenidos, R₁ y R₂ no son los mismos radicales. El presente procedimiento empero resulta apropiado, ante todo, para la preparación de compuestos simétricos, es decir de tales con dos iguales radicales aminoarílicos que son obtenidos, si se condensa el ácido dicarboxílico alifático en la proporción molecular 1:2 con una sola arilamina y que, por consiguiente, corresponden a la fórmula



229258¹⁶



en la que R_1 y R_3 presentan la significación indicada al principio.

5. Para la condensación, los ácidos dicarboxílicos pueden ser utilizados como tales, de manera que por regla general no hace falta transponerlos en forma de derivados funcionales apropiados, por ejemplo en forma de los halogenuros de ácido, con las arilaminas. La condensación es llevada a cabo ventajosamente en presencia de un disolvente orgánico inerte. Al efecto, pueden utilizarse los disolventes más diversos, en los cuales ambas materias de partida sean estables. Ventajosamente se emplea disolventes con punto de ebullición relativamente alto, por ejemplo más alto que 100° . Se logra buenos resultados, por ejemplo, con disolventes de la serie bencénica que hierven por encima de 100° , como tolueno, xiloles, cumol, clorobenceno, di-
10. o triclorobencenos, o nitrobenceno. Para no extender excesivamente el tiempo de transposición, se recomienda, operar a temperaturas superiores a 100° , si bien por regla general no se debe rebasar los 200° .

15. Después de terminada la transposición, los acilaminocompuestos pueden ser aislados de la mezcla reaccional de modo usual en sí conocido. En algunos casos no son tan difícilmente solubles en el disolvente utilizado, que se precipitan, eventual-
20. mente después del enfriamiento de la mezcla, en muy buenos rendimiento y pureza.

25. Los acilaminocompuestos de fórmula (2) son valiosos productos intermedios que pueden ser utilizados por ejemplo, para la preparación de colorantes, o de medios aclaradores ópticos. Pueden ser transformados, por ejemplo, con ayuda de medios que disocian agua, en compuestos heterocíclicos (bis-ariloxazolil-etilenos) que de este modo pueden ser preparados de modo
30.



229258¹⁶

esencialmente más fácil y más puros que según los métodos conocidos por calentamiento de oxiarilcompuestos con ácidos dicarboxílicos, como ácido succínico y subsiguiente deshidrogenación, o por simple fusión de oxiaminoarilcompuestos con ácido fumárico o con ácido maleico.

5.

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

10.

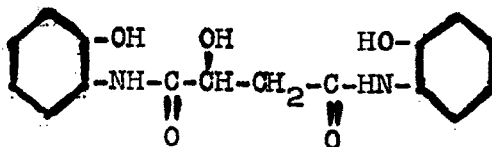
EJEMPLO 1.

109 partes de 1-amino-2-oxibenceno, y
67 partes de ácido málico, son amasadas con
550 partes de clorobenceno,

15.

bajo exclusión de aire en ligera ebullición durante aproximadamente 8 horas, siendo destilada continuamente el agua que se va formando, juntamente con algo de clorobenceno. Seguidamente se deja enfriar, y se filtra el producto de condensación obtenido, y se lo lava con clorobenceno, alcohol y agua. Para la eliminación de materias de partida no transpuestas, el material de filtración es tratado con ácido clorhídrico diluído, filtrado, lavado con agua hasta que el filtrado presenta reacción neutra, y secado. El producto obtenido de fórmula

20.



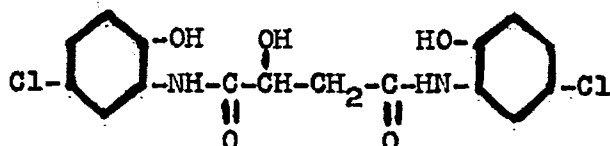
que puede ser obtenido puro por redisolución de solución de hidróxido sódico diluída, forma un polvo claro que es soluble en alcohol o en dioxano. Punto de fusión 165°.

25.

229258 16 JUN 1966



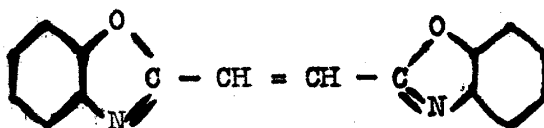
Si se substituye las 109 partes de 1-amino-2-oxibenceno por la cantidad equimolecular de 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno, entonces se obtiene el compuesto de fórmula



que presenta propiedades similares.

A base de los acilcompuestos así obtenidos, se puede preparar medios aclaradores ópticos del modo siguiente:

A una masa fundida de 10 partes de agua y 150 partes de cloruro de cinc se adiciona a 160 - 170°, 30 partes del producto de condensación, obtenido con arreglo al primer párrafo del presente ejemplo y, seguidamente, la mezcla es mantenida durante 10 - 18 horas a la temperatura indicada. Luego son añadidas a gotas, haciendo bajar la temperatura, 600 partes de agua fría. Después de la adición de ácido clorhídrico, hasta la reacción ácida, se agita durante una hora a 80 - 100°, se filtra el producto obtenido, se lo lava con agua, se lo seca y se lo cristaliza de dioxano. Se obtiene el conocido alfa, beta-di-[benzoxazolil-(2)]-etileno de fórmula



como polvo cristalino que después de recrystalización de dioxano funde a 242 - 243°.

Si se substituye las 30 partes del compuesto obtenido según el primer párrafo del presente ejemplo por aquel que es obtenido por condensación de 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno y ácido málico, entonces se obtiene el alfa, beta-di-[5]-cloro-



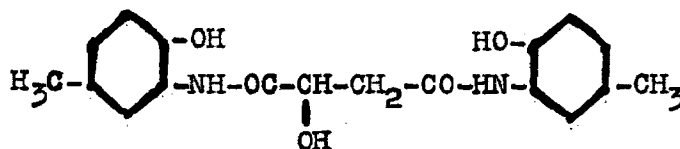
229258¹⁶

benzoxazolil-(2)7-etileno que presenta propiedades similares y que, recristalizado de dioxano, funde a 262-263°.

EJEMPLO 2.

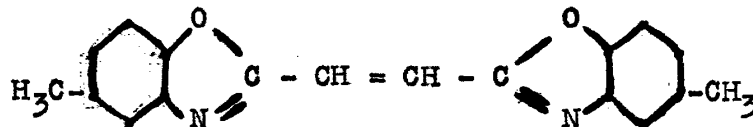
5. 369 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno, 208 partes de ácido málico y 2000 partes de clorobenceno, son amasadas durante 8 horas en ligera ebullición bajo exclusión de aire y destilación del agua reaccional que se haya originado. Entonces se deja enfriar, se filtra el producto de condensación obtenido, se lo lava con alcohol y benceno y se seca.

10. Se obtiene el compuesto de fórmula



como polvo cristalino, claro, de punto de fusión 230°. Se disuelve en solución de hidróxido sódico diluída y es otra vez precipitado con ácido clorhídrico.

15. A base del acilcompuesto, así obtenido, con ayuda de cloruro de cinc, pueden prepararse, con arreglo a los datos del ejemplo 1, el alfa,beta-di-[5-metilbenzoxazolil-(2)7-etileno de fórmula

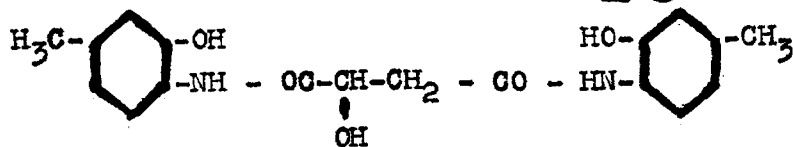


que, recristalizado de cloruro de metileno-alcohol, funde a 183 - 184°.

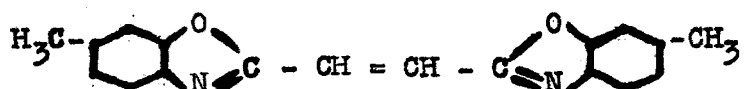
20. Si en lugar del 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno, se utiliza 1-amino-2-oxi-4-metilbenceno, entonces se llega al compuesto de fórmula



229258



a base del cual es obtenible mediante cloruro de cinc el alfa, beta-di-[4-metil-benzoxazolil-(2)]-etileno de fórmula



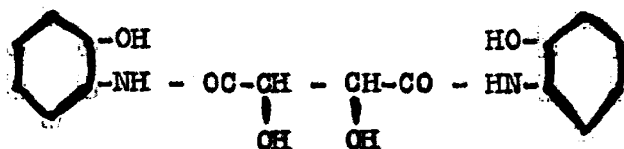
que, recristalizado de cloruro de metileno-etanol, funde a 190 191°.

5. EJEMPLO 3.

75 partes de ácido tartárico y

109 partes de l-amino-2-oxi-benceno

son agitadas en 1000 partes de clorobenceno a 130 - 135° bajo exclusión de aire durante 8 horas en ligera ebullición, destilando continuamente el agua que se va formando. Se deja enfriar se filtra el producto de condensación, se lo lava con clorobenceno, alcohol y agua. Para la eliminación de materias de parti da no transpuestas, el material de filtración es tratado con ácido clorhídrico diluído, filtrado, lavado a neutralidad con agua y secado. Después de recristalización de alcohol-agua, el producto de condensación de fórmula



funde a 242-243°. Forma un polvo cristalino claro que es soluble en álcalis diluídos y que puede ser otra vez precipitado de las soluciones mediante ácido.

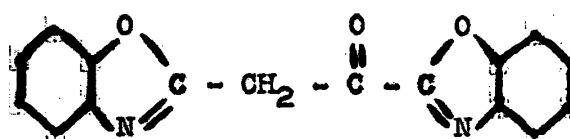
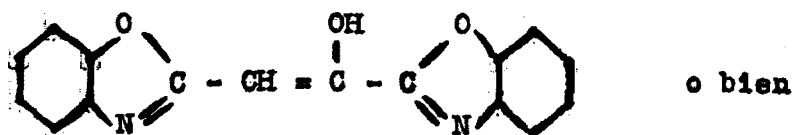
10.

15.

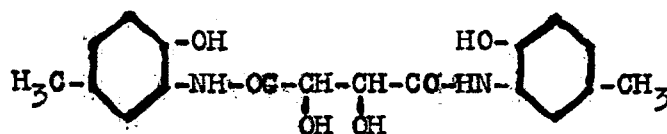


229258

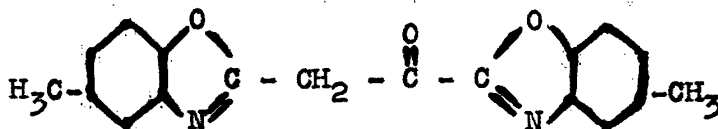
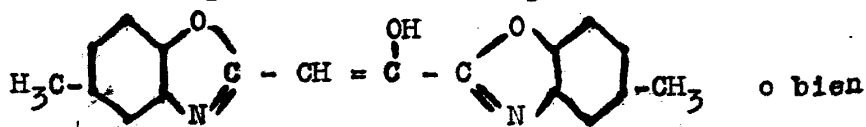
Por disociación de agua con ayuda de cloruro de cinc (ver el ejemplo 1) puede obtenerse a base del mismo, el compuesto de fórmula supuesta



5. Si en vez de las 109 partes de 1-amino-2-oxi-benceno, se utiliza 123 partes de 1-amino-2-oxi-5-metil-benceno, utilizando xileno como disolvente, entonces se obtiene, con adición de 5 partes de ácido bórico, el producto de condensación de fórmula



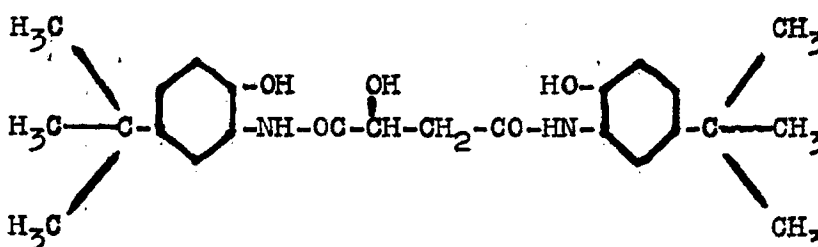
10. que después de recristalización de alcohol-agua, funde a 257°. Mediante cloruro de cinc se lo puede transponer, bajo disociación de agua, en el compuesto de fórmula probable



EJEMPLO 4.

229258

16,5 partes de 1-amino-2-oxi-5-butil-terciario-benceno y 6,7 partes de ácido málico son agitadas con 100 partes de xileno, bajo exclusión de aire, durante 6 horas al reflujo, separando simultáneamente el agua que se origina, en el separador de agua. Entonces se enfría a temperatura ambiente y se filtra el producto de condensación de fórmula



siendo posteriormente lavado con xileno, y secado. Los cristales incoloros son solubles en dioxano y alcohol, y presentan un punto de fusión de 215-216°.

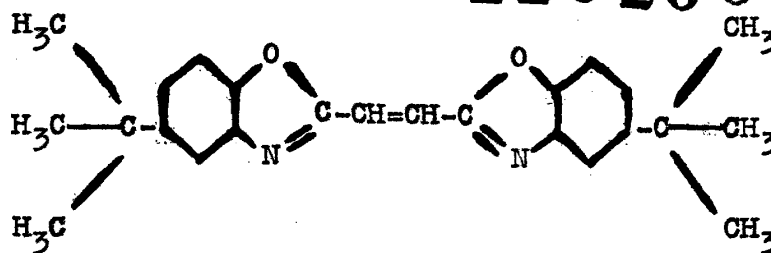
A base de este acilcompuesto se puede preparar un medio aclarador óptico como sigue:

6,5 partes del acilcompuesto son agregadas a una masa fundida a 160-170°, de 2 partes de agua y 35 partes de cloruro de cinc, y amasadas a esta temperatura durante 3 horas. Seguidamente se adiciona a gotas, haciendo bajar simultáneamente la temperatura, 60 partes de agua, y se agita a 90-100°, hasta que se origine una solución homogénea. Seguidamente se acidifica al congo con ácido clorhídrico concentrado, se sigue agitando durante 1/2 hora a 50°, se filtra aún en caliente, se lava a neutralidad con agua a 50° y se seca. El producto reaccional de fórmula



16

229258



suministra, después de la recristalización de dioxano-agua, agujas amarillas de punto de fusión 153-154°.

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

= . =



N O T A

229258

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 21052 del 17 de Junio de 1955 y nº 33264 del 15 de Mayo de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos acilaminocompuestos, caracterizado porque se condensa ácidos oxidicarboxílicos alifáticos, cuyos grupos de ácido carboxílico están enlazados entre sí por un puente de dos átomos de carbono de los que a lo menos uno está enlazado a un grupo oxi, en ambos grupos de ácido carboxílico con arilaminas primarias que presentan, en posición vecina con respecto al grupo amino, un grupo oxi.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como materia de partida ácido málico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como materia de partida ácido tartárico.
15. 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.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza como materias de partida arilaminas mononucleares de la serie bencénica.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo la condensación en un disolvente orgánico inerte.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza disolventes de la serie bencénica,



16
229258

particularmente aquellos que tienen un punto de ebullición superior a 100°.

5. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición a temperaturas superiores a 100° y, preferentemente, a temperaturas más bajas que 200°.

9. Procedimiento para la preparación de nuevos acilaminocompuestos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece 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.

