



229261

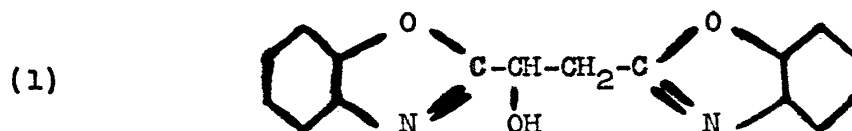
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS AZOLCOMPUESTOS", a favor de la razón social suiza CIBA, Sociéte Anonyme, residente en BASILEA (Suiza).

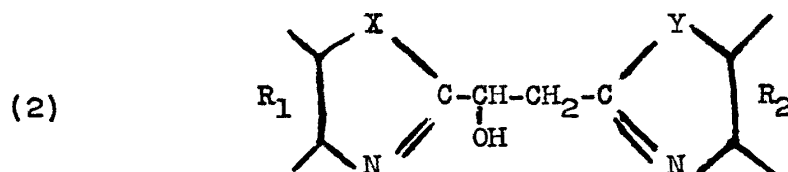
- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos azolcompuestos que, como por ejemplo el compuesto de la composición



corresponden a la fórmula general





en la cual significan

229261

R_1 y R_2 sendos radicales arilo, condensados del modo indicado con el heteroanillo, y

X e Y un átomo de oxígeno o de azufre.

5. Se llega a estos nuevos compuestos, si se condensa en la proporción molecular 2:1 o-oxiaminoarilcompuestos, u o-mercaptoaminoarilcompuestos, con ácido tiomálico, o con los derivados funcionales del mismo.
- Los o-oxiaminoarilcompuestos, u o-mercaptoaminoarilcompuestos que sirven como materias de partida pueden pertenecer, por ejemplo a la serie de las naftalinas o preferentemente a la serie bencénica, y se utiliza ventajosamente o-oxiaminoarilcompuestos monocíclicos de la serie bencénica. Las materias de partida pueden contener, aparte de las agrupaciones o-oxi u o-mercaptoaminoarílicas, aun substituyentes ulteriores, por ejemplo grupos alkilo o alcoxi de bajo peso molecular, como grupos etilo, metilo, etoxi, o metoxi, átomos de halógeno, como cloro, además también grupos nitro. Como ejemplos se cita los siguientes grupos o-oxiarilamino:
20. 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,
25. 1-amino-2-oxi-3,5-dimetilbenceno,
1-amino-2-oxi-5-butil-terciario-benceno,
1-amino-2-oxi-4- o -5-nitrobenceno,
1-amino-2-oxi-5-clorobenceno,
1-amino-2-oxi-3,5-diclorobenceno,
30. 1-amino-2-mercaptobenceno (1-amino-2-tiofenol).



229261

Como ulteriores materias de partida en el presente procedimiento se utiliza ácido tiomálico o derivados funcionales de este ácido, como por ejemplo su monoéster o diéster. Al efecto entran en consideración entre los ésteres del citado ácido dicarboxílico, particularmente, los de bajo peso molecular con alcanoles, por ejemplo el éster dimetílico, o el éster dietílico.

5.

La condensación de los o-oxi- u o-mercaptoaminoarilcompuestos con el ácido tiomálico, o con sus derivados funcionales en el presente procedimiento tiene lugar en la proporción molecular 2:1. Por esta razón es recomendable aplicar en la transposición las materias de partida, acaso en esta proporción cuantitativa y emplear más bien un pequeño exceso de ácido tiomálico que de aminoarilcompuesto. De esta manera son evitadas ampliamente los productos secundarios no deseados y pérdidas de materias de partida.

10.

15.

La condensación tiene lugar, en el presente procedimiento convenientemente a temperatura aumentada, y ventajosamente, se opera en un disolvente orgánico inerte. Ante todo, son indicados los disolventes de punto de ebullición más elevado, es decir productos de substitución del benceno, como monoclorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos o nitrobenceno, o particularmente hidrocarburos de punto de ebullición más elevado, de la serie de los bencenos, como tolueno, etc., xiloles o cumol. Son ventajosas las temperaturas reaccionales entre aproximadamente 100 y 200°. Convenientemente se opera a temperaturas de ebullición en uno de los disolventes reseñados. El sulfuro de hidrógeno que se origina durante la transposición, al efecto se escapa, y el agua que también se origina, puede ser separada del disolventes destilado con ayuda de un separador

20.

25.

30.



de agua, y el disolvente deshidratado puede ser conducido otra vez a la mezcla reaccional.

Aunque el mecanismo reaccional exacto del presente procedimiento no sea conocido, el análisis de las materias finales y la formación de agua y sulfuro de hidrógeno permiten concluir de modo inequívoco que a base de dos moléculas de aminoarilcompuesto y una molécula de ácido tiomálico tiene lugar, bajo disociación de cuatro moléculas de agua, un doble cierre de anillo en el di-(ariloxazolil)-, o bien di-(ariltiazolil)-compuesto, siendo además sorprendentemente substituído el grupo HS del ácido tiomálico por un grupo HO.

Los azolcompuestos de fórmula (2), obtenibles según el presente procedimiento, son valiosos productos intermedios que pueden utilizarse 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 di-(ariloxazolil)-etilenos, o bien en di-(ariltiazolil)-etilenos que de esta manera pueden ser preparados de modo esencialmente más fácil y más puros que según métodos conocidos por calentamiento de oxi- o mercaptoaminoarilcompuestos con ácido succínico y subsiguiente dehidrogenación o por fusión de oxi- o mercaptoaminoarilcompuestos con ácido fumárico o ácido maleico.

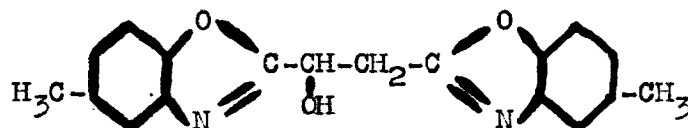
En los siguientes ejemplos, en tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas, como en la descripción que antecede, en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

66,5 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno son amasadas bajo exclusión de aire con 700 partes de clorobenceno. A ello se añade 37,5 partes de ácido d,l-tiomálico, se calienta

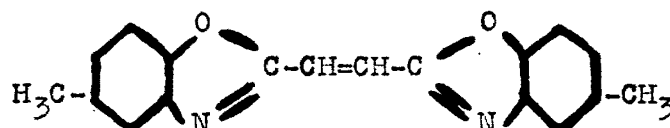


dentro de aproximadamente 30 minutos a 130°, se amasa durante 12 horas a 130 - 132° bajo destilación del agua reaccional que se va originando, y eliminación del sulfuro de hidrógeno. Seguidamente el clorobenceno es destilado con vapor de agua. Después del enfriamiento se filtra y el material de filtración es re-cristalizado de alcohol acuoso. Se obtiene un polvo cristalino, claro, de punto de fusión 200 - 201° que corresponde a la fórmula



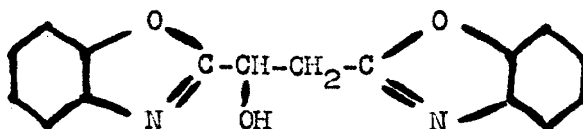
Análisis: $C_{18}H_{16}O_3N_2$;
 calculado: C 70,11, H 5,23, N 9,09;
 encontrado: C 69,95, H 5,39, N 8,99.

Por fusión con cloruro de cinc a 160 - 168° durante 6 horas se obtiene el alfa,beta-di-[5-metil-benzoxazolil-(2)]-etileno de fórmula



que funde, después de la recristalización de cloruro de metileno-metanol, a 183 - 184°.

Si se substituye en el ejemplo anterior las 66,5 partes de 1-amino-2-oxi-5-metilbenceno por una cantidad equimolecular de 1-amino-2-oxibenceno, entonces se obtiene el compuesto de fórmula



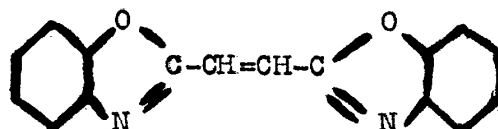


que funde después de recristalización de alcohol-agua a 189 - 190°.

Análisis: $C_{16}H_{12}O_3N_2$;
 calculado: C 68,56, H 4,32, N 10,00;
 encontrado: C 68,91, H 4,52, N 9,89.

5.

Mediante una masa fundida de cloruro de cinc se obtiene de ello el alfa,beta-di-[benzoxazolil-(2)]-etileno de fórmula



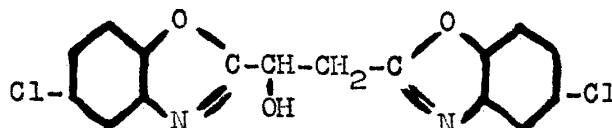
de punto de fusión 242 a 243° (cristalizado de dioxano).

10.

EJEMPLO 2.

71,8 partes de 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno son calentadas bajo exclusión de aire con 37,5 partes de ácido d,l-tiomálico en 600 partes en volumen de xileno, bajo agitación y durante 12 a 24 horas al reflujo, siendo destilada continuamente el agua que se forma, y eliminando el sulfuro de hidrógeno que se ha originado. Después de terminada la disociación de agua se deja enfriar, se filtra, se lava con xileno y se seca. Después de recristalización de alcohol-agua el producto de condensación cristalino casi incoloro, de fórmula

15.



20.

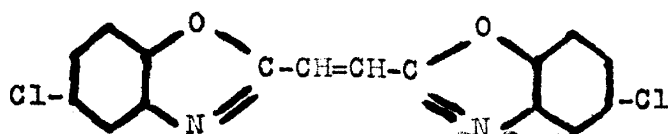
funde a 192 - 194°.

Análisis: $C_{16}H_{10}O_3N_2Cl_2$;
 calculado: C 55,03, H 2,89, N 8,02, Cl 20,31;
 encontrado: C 54,96, H,3,03, N 8,11, Cl 20,06.

De ello se puede preparar, por fusión con cloruro de cinc, el alfa,beta-di-[5-clorobenzoxazolil-(2)]-etileno de



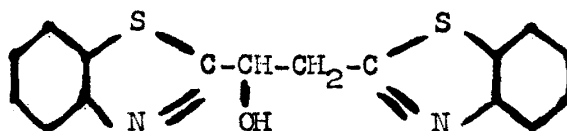
fórmula



que después de recristalización de dioxano funde a 262 - 263°.

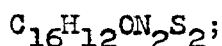
EJEMPLO 3.

5. 50 partes de 1-amino-2-tiofenol son calentadas con 30 partes de ácido d,l-tiomálico y 300 partes de clorobenceno, bajo exclusión de aire, durante 18 horas a 130 - 132° y bajo agitación, destilando continuamente el agua reaccional que se va originando, y eliminando el sulfuro de hidrógeno formado. El clorobenceno es destilado con vapor de agua y se deja enfriar el residuo de destilación. El precipitado es filtrado y el material de filtración es recristalizado de alcohol acuoso. Se obtiene el compuesto de fórmula
- 10.



como un polvo claro de punto de fusión 163 - 164°.

Análisis:



15.

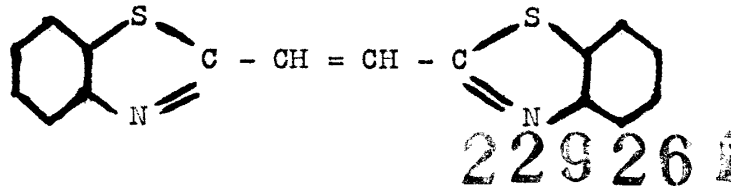
calculado: C 61,51, H 3,87, N 8,97, S 20,53;

encontrado: C 61,58, H 3,85, N 8,96, S 20,47.

20.

El mismo compuesto es obtenido, si se utiliza en lugar de las 30 partes de ácido d,l-tiomálico, cantidades equimoleculares de dicloruro de ácido fumárico y si se lleva a cabo la condensación durante 10 horas a 70 - 75°.

Por fusión con cloruro de cinc se obtiene a base del compuesto de arriba, el alfa,beta-di- $\overline{\text{benztiazolil}}-(2)\overline{\text{etileno}}$ de fórmula



5. La invención, en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más convenientes en cada caso, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

229261

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de azolcompuestos, caracterizado porque se condensa en la proporción molecular 2:1 o-oxiaminoarilcompuestos, u o-mercaptoaminoarilcompuestos, con ácido tiomálico o con sus derivados funcionales.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, preferentemente, aminoarilcompuestos monocíclicos de la serie bencénica como materias de partida.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como materias de partida o-oxiaminoarilcompuestos monocíclicos de la serie bencénica.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo la condensación a temperatura aumentada, preferentemente, a temperaturas entre 120 y 170°.
25. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se lleva a cabo la condensación en presencia de un disolvente orgánico inerte.
30. 6. Procedimiento para la preparación de nuevos azolcompuestos.

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

Madrid, a 16 de Junio de 1956

p.a. **JAIME ISERN MIRALLES**
P. P.

tr:jpt.
mo/mr.