CASE 4121/1+2/E

-1 SE

251807

P A T E N T E

D E

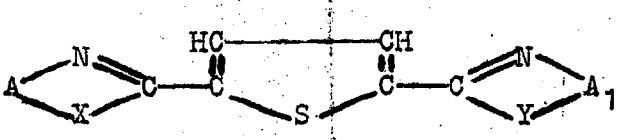
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE TIOFENO", a favor de la firma suiza C I B A SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos, valiosos derivados de tiofeno que corresponden a la fórmula general

(1) 

en la que A y A_1 significan radicales benceno, eventualmente substituídos por grupos metilo que tienen en común, respectivamente, 2 átomos de carbono vecinos con el anillo de azol, unido por condensación, siendo además X e Y iguales o

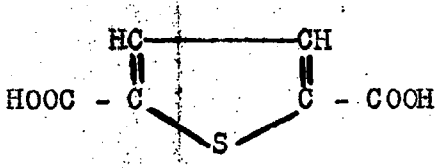
251807 - 1 SE

distintos, representando ya sea el grupo >N-R, a cuyo [illegible] R en cada uno de ambos anillos puede ser igual o diferente, y significando un átomo de hidrógeno, o un substituyente orgánico, ya sea que en la misma X o bien Y representan átomos de oxígeno.

La invención, por consiguiente, se refiere a compuestos de 2,5-di-/bencimidacil-(2')/- y 2,5-di-/benzoxazolil-(2')/-tiofeno simétricos y asimétricos, a cuyo efecto los imidazol-derivados pueden estar presentes como bases libres y sus sales, incluso las sales de amonio cuaternarias.

Se llega a los nuevos derivados del tiofeno que corresponden a la fórmula general (1) indicada, transponiendo o-diaminobencenos, de los cuales un grupo amino es primario y el otro grupo amino a lo sumo secundario, o bien sus sales, u o-oxiaminobencenos que en el núcleo bencénico pueden llevar como substituyente ulterior respectivamente aún un grupo metilo, a temperaturas más altas y, preferentemente, en presencia de catalizadores, con el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico de fórmula

(2)



o con derivados funcionales de este ácido dicarboxílico, y eventualmente sulfonando los productos de condensación así obtenibles o bien, en el caso de los derivados de imidazol-tiofeno eventualmente acilando, alkilando, alquenilando, oxialkilando, aralkilando, y/o transformándoles en compuestos de amonio cuaternarios.

251807

Los dos radicales de benceno A y A_1 en la fórmula (1) indicada, pueden presentar como substituyente aún un grupo metilo. Este, preferiblemente, se encuentra en posición 5 o 6 del radical de bencimidazol, o de benzoxazol.

En el caso de los derivados de imidazol antes mencionados que corresponden a la fórmula general (1) en la que en este caso X y/o Y significan el grupo >N-R, representa R un átomo de hidrógeno, o un radical orgánico de cualquier naturaleza, por ejemplo un radical acilo; al efecto se trata, particularmente, de un radical alifático, o aralifático y, preferentemente, de un radical alkilo, alquenilo, u oxialkilo de bajo peso molecular como por ejemplo el radical metilo, etilo, isopropilo, alilo, u oxietilo.

Las sales de los nuevos derivados de imidazoltiofeno se pueden derivar de cualesquiera ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo del ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o fosfórico, además también de ácidos arilsulfónicos, por ejemplo del ácido p-toluensulfónico.

Entre los compuestos de imidazol son particularmente valiosos los que llevan en total a lo sumo dos substituyentes, por ejemplo el 2,5-di-/bencimidacil-(2')/-tiofeno no ulteriormente substituído en los radicales benceno, ni en los átomos de nitrógeno, los 2,5-di-/bencimidacil-(2')/-tiofenos que contienen respectivamente un grupo metilo en el radical A y en el radical A_1, o sendos grupos metilo, un grupo oxialkilo de bajo peso molecular con 2 a 3 átomos de carbono, o un grupo bencilo en ambos átomos de nitrógeno substituídos, o ningún substituyente en los radicales A y A_1 ni en uno de los átomos de nitrógeno substituíbles, y uno de los substituyentes antes mencionados en el otro átomo de nitrógeno substituíble.

Como materias de partida para la preparación de los nuevos derivados de tiofeno de fórmula (1) son apropiados, por ejemplo en el caso de los compuestos de imidaciltiofeno o-diaminas de la serie bencénica, uno de cuyos grupos amino es primario y cuyo otro grupo amino a lo sumo secundario, por ejemplo 1,2-diaminobenceno, 1-amino-2-monometilaminobenceno, o 1--metil-3,4-diaminobenceno. En el caso de los derivados de oxazoltiofeno entran en consideración como materias de partida 1--oxi-2-aminobenceno y 1-oxi-2-amino-metilbencenos como el 1-oxi--2-amino-4- o -5-metil-benceno.

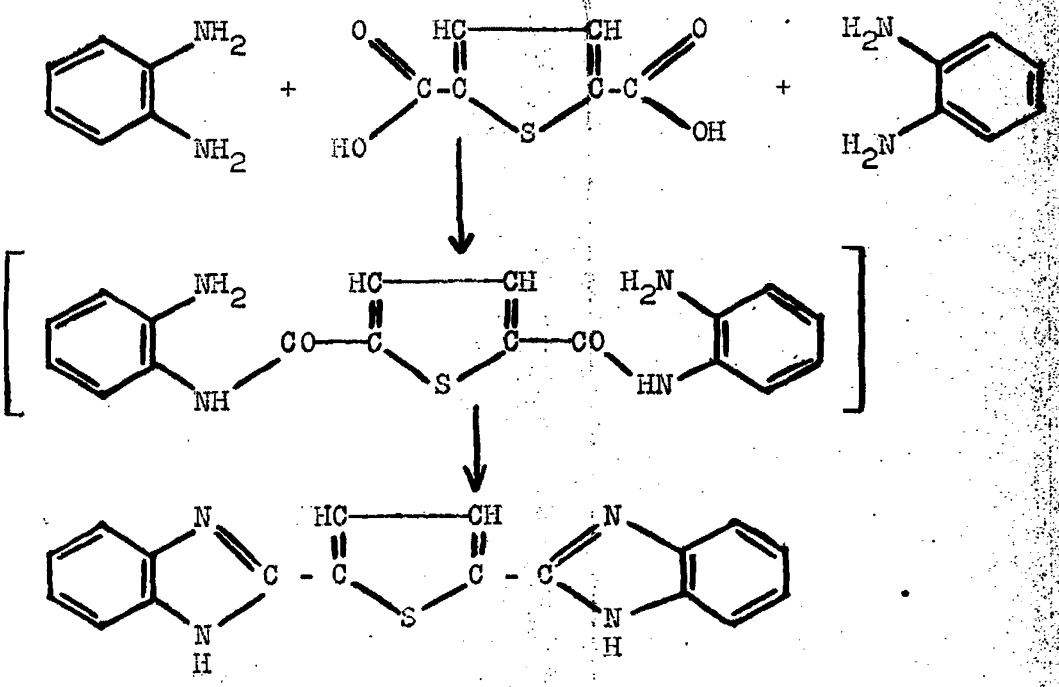
Como materias de partida ulteriores para el presente procedimiento es utilizado el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, o derivados funcionales de este ácido dicarboxílico, por ejemplo ésteres. Entre los ésteres entran en cuenta, particularmente, con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, por ejemplo el éster dimetílico, o el éster dietílico.

Ventajosamente se lleva a transposición ambas materias de partida respectivas, o sea los o-diamino- o bien o-oxiaminobencenos y los ácidos tiofen-2,5-dicarboxílicos, o bien los derivados funcionales de este ácido dicarboxílico, en proporción cuantitativa por lo menos y aproximadamente teóricamente correcta es decir se utiliza por un mol de ácido dicarboxílico 2 moles del o-diamino- o bien del o-oxiaminocompuesto, o una cantidad que sólo difiere poco de ésta. La transposición entre ambos componentes respectivos tiene lugar por calentamiento a temperaturas más altas, por ejemplo a 160 - 260°, ventajosamente en un gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno. La reacción es llevada a cabo, preferentemente, en presencia de un catalizador. Catalizadores apropiados son por ejemplo el ácido bórico, además ácidos polifosfóricos incluso el ácido pi-

251807

rofosfórico. La transposición es dirigida ventajosamente de tal manera que se originen inmediatamente compuestos de fórmula (1), es decir de modo que la acilación de los o-aminocompuestos y el cierre de anillo en el anillo de azol correspondiente tengan lugar en una fase operatoria.

El transcurso reaccional puede ser representado esquemáticamente por ejemplo para la transposición de 1 mol de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico con 2 moles de 1,2-diaminobenceno, de la siguiente manera:



Si se opera con ácido bórico como catalizador, entonces éste es utilizado ventajosamente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 5% referida al peso total de la masa reaccional. Eventualmente se puede utilizar juntamente con empleo de ácido bórico, un disolvente inerte de alto punto de ebullición, por ejemplo diclorobenceno, triclorobenceno o p-cimol.

Los derivados del imidazoltiofeno de fórmula (1) obtenibles según la invención, en la que X y/o Y significan el grupo >N-H (es decir, por lo tanto, los compuestos no substituídos en el átomo de nitrógeno saturado por un radical orgánico), pueden ser eventualmente acilados, alkilados, alquenilados, oxalkilados o aralkilados. La acilación es llevada a cabo según métodos de por si conocidos, por ejemplo por tratamiento de los tiofenderivados indicados en último lugar con cloruros de ácido carboxílico, como cloruro de acetilo, o de benzoílo, en un disolvente orgánico inerte anhídro. La alkilación, alquenilación, oxialkilación o aralkilación a llevar a cabo eventualmente, también puede efectuarse de modo usual, por ejemplo mediante tratamiento con halogenuros de alkilo, como cloruro de etilo, halogenuros de alquileno, como bromuro de alilo, halogenohidrinas de alquileno, por ejemplo clorhidrina de etileno o de propileno, o con halogenuros de aralkilo como cloruro de bencilo, convenientemente bajo adición de fijadores de ácido. También sulfatos de dialkilo, como sulfato de dimetilo pueden ser utilizados para la alkilación.

Se llega a las sales de amonio cuaternarias de los derivados de imidazol tiofeno de fórmula (1) que pueden ser preparados eventualmente con arreglo al procedimiento de la presente invención, transponiendo los derivados de imidazoltiofeno, o las sales de estos derivados, con compuestos que están aptos para cuaternizar un átomo de nitrógeno del imidazol. Como compuestos de esta naturaleza entran en consideración, en primera línea, los medios de alkilación, y de aralkilación usuales. A título de ejemplo se cita los siguientes: yoduro de metilo, bromuro de etilo, cloruro de isopropilo, bromuro de butilo secundario, bromuro de dodecilo, epiclorhidrina, sulfato de dime-

tilo, halogenuros de bencilo y halogenuros de bencilo substituídos en el núcleo, por ejemplo por halógeno, grupos alkilo o alcoxi, como cloruro de bencilo, cloruro de p-clorobencilo, además, cloruro de menaftilo, éster toluensulfónico, alkiléster arilsulfónico, pero particularmente los de la serie bencénica con grupos alkilo de bajo peso molecular, como etil- o metiléster toluensulfónico, además compuestos que contienen un grupo hidrosolubilizador, como los ácidos halógenoalkil- o aralkilsulfónicos, vg. el ácido bromoetansulfónico, ácido disulfónico de cloruro de bencilo. En tanto que se parta de sales de los diimidazoles, también se puede recurrir a los óxidos de alquileno, como óxido de etileno, óxido de propileno, o glicida para la cuaternización, o finalmente, a alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, como metanol o etanol. La cuaternización tiene lugar en condiciones usuales para una reacción de esta índole, convenientemente por calentamiento de los componentes a temperatura más alta, por ejemplo a 50 - 200°, eventualmente bajo presión. El empleo simultáneo de disolventes inertes como alcoholes, por ejemplo metanol, alcohol etílico, dioxano, glicol, monometilglicol, benceno, tolueno, nitrobenceno, o mezclas de tales disolventes puede ser ventajoso. Eventualmente puede ser favorable, aplicar un exceso en medio de cuaternización.

Para la sulfonación de los derivados de tiofeno que es llevada a cabo en caso dado, los compuestos de fórmula (1) son tratados de modo usual, por ejemplo con monohidrato de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, o con ácido sulfúrico que contiene trióxido de azufre, eventualmente en caliente.

Los nuevos derivados de tiofeno, obtenibles según la invención, de la composición reseñada al principio, presentan en

251807 1 SE

estado disuelto o finamente dispersado una fluorescencia más o menos marcada. Pueden ser utilizados para la aclaración óptica de material orgánico, particularmente de material fibroso, o como producto intermedio en la preparación de colorantes.

La aplicación de los nuevos compuestos fluorescentes que sirven para la aclaración, puede efectuarse de tal modo que se impregna el material a ennoblecer con soluciones, siempre que los productos sean hidrosolubles, particularmente soluciones acuosas, o dispersiones de los compuestos, secándolo después del centrifugado o exprimido. Además de las soluciones acuosas citadas, entran en consideración, particularmente con los productos difícilmente solubles hasta insolubles en el agua, para el ennoblecimiento según la invención, asimismo, soluciones en disolventes orgánicos. Además es posible, tratar materiales con los compuestos en forma dispersada, por ejemplo con dispersiones que son obtenidas con dispersantes a base de jabones, materias jabonosas, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, lejía residual de sulfito, o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos, eventualmente alkilados, con formaldehido.

También se puede aplicar los nuevos derivados de tiofeno apropiados para productos aclaradores, durante el transcurso del procedimiento de preparación de los materiales a ennoblecer, adicionándolos por ejemplo a una masa papelera, o a una solución de viscosa que está destinada para la elaboración de películas o de filamentos o, además, a otra masa de hilatura, por ejemplo de una poliamida sintética lineal, o a una solución de acetilcelulosa destinada para hilar.

Los nuevos derivados de tiofeno que sirven como aclaradores, pueden ser utilizados, asimismo, de la siguiente manera:

251807

a) En mezcla con colorantes, o como adición a baños tintoreos, pastas de estampación, de corrosión o de reserva. Además tambien para el postratamiento de tinturas, estampaciones o estampaciones substractivas.

b) En mezclas con productos blanqueadores químicos, o como adición a los baños de blanqueo.

c) En mezcla con productos de apresto, como almidón, o apresto accesibles de modo sintético. Los productos según la invención pueden ser adicionados por ejemplo, también a los baños utilizados para el logro de un acabado inarrugable.

d) En combinación con productos de lavar. Los productos de lavar y aclaradores pueden ser añadidos a los baños de lavado a utilizar separadamente. También es ventajoso, utilizar productos de lavar que contienen mezclados los aclaradores. Como productos de lavar se prestan, por ejemplo, los jabones, sales de productos de lavar a base de sulfonatos, como por ejemplo bencimidazoles sulfonados, substituídos en el átomo de 2-carbono por radicales alkilo superiores, además sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores, además sales de sulfonatos de alcoholes, grasos, ácidos alkilarilsulfónicos, o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxi- o aminosulfónicos alifáticos. Además se puede recurrir a productos de lavar exentos de iones, por ejemplo a éteres poliglicólicos que se derivan del óxido de etileno, y alcoholes grasos superiores, alkilfenoles, o aminas grasas.

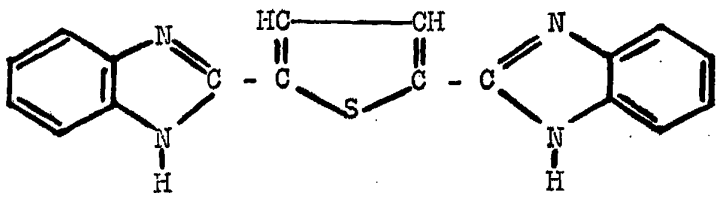
En los ejemplos siguientes, si no se observa otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

251807

E J E M P L O 1.

5,4 partes de 1,2-diaminobenceno, 4,5 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, y 0,1 parte de ácido bórico son fundidas a 185 - 190° en la corriente de nitrógeno. Tan pronto que esté presente una masa fundida homogénea, la temperatura es aumentada a 210 - 220°, a cuyo efecto se presenta una violenta disociación de agua. Al cabo de 30 minutos la masa fundida se solidifica paulatinamente. La temperatura es mantenida todavía durante 20 minutos ulteriores a 210 - 220°; seguidamente se deja enfriar a 150° y se adiciona a la masa fundida solidificada 70 partes de dimetilformamida. Después de unos 10 minutos se obtiene una solución rojo oscura que es vertida a 100° en 300 partes de ácido clorhídrico 1-n. La papilla cristalina que se ha originado es agitada durante media hora a 80 - 85°; se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra por aspiración, se dispersa el material de filtración por aspiración en 300 partes de agua y se añade a 60 - 70° la suficiente solución amoniacal acuosa para que al cabo de media hora se pueda apreciar aún una clara reacción alcalina.

Seguidamente se deja enfriar la mezcla reaccional a temperatura ambiente, se filtra por aspiración, se lava con agua a neutralidad y se seca el producto de condensación a 100 - 110° al vacío. De este modo se obtiene 5,3 partes del compuesto de fórmula

(3)  .1/2 H_2O

en forma de agujas de color amarillo claro que funden por enci-

251807

ma de 350°. Después de triple recristalización de etanol y agua son obtenidos para el producto los siguientes valores de análisis:

$C_{18}H_{12}SN_4 \cdot 1/2\ H_2O$

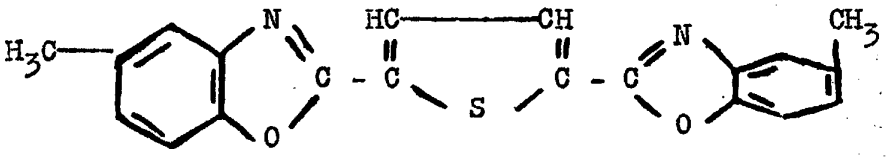
Calculado :	C	66,44	H	4,03	O	2,46	N	17,22
encontrado :	C	66,94	H	4,19	O	2,59	N	17,20.

Se llega al 2,5-di-[N-metilbencilmidacil-(2')]-tiofeno, si en el presente ejemplo son utilizadas en vez de las 5,4 partes de 1,2-diaminobenceno, 6,1 partes de 1-amino-2-monometilaminobenceno como materia de partida.

E J E M P L O 2.

123 partes de 1-oxi-2-amino-4-metilbenceno, 86 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y 3 partes de ácido bórico son amasadas en la corriente de nitrógeno durante una hora a 215 - 220°. Entonces se añade a 140° 600 partes de dimetilformamida, a cuyo efecto se origina una solución pscura. Seguidamente se adiciona a gotas bajo agitación 1500 partes de agua. La substancia precipitada de fórmula

(4)



es filtrada por aspiración y secada.

Rendimiento: 120 partes; punto de fusión 213 - 214°.

Un producto recristalizado cuatro veces de etanol y agua funde a 215 - 215,8° y presenta los siguientes datos de análisis:

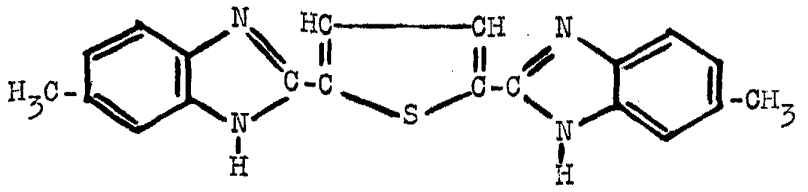
$C_{20}H_{14}O_2N_2S$

Calculado :	C	69,34	H	4,07	N	8,09		
encontrado :	C	69,55	H	4,11	N	8,04		

251807

E J E M P L O 3.

Si se substituye en el ejemplo 1 las 5,4 partes de 1,2-diaminobenceno por 6,1 partes de 4-metil-1,2-diaminobenceno, entonces se obtiene el producto de fórmula

(5)  1/2 H_2O

en forma de agujas de color amarillo claro que funden por encima de 350°.

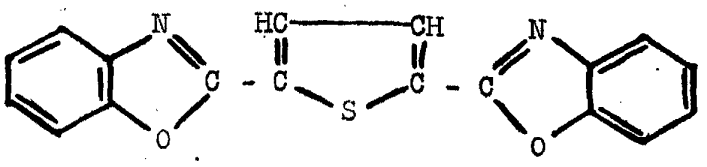
Rendimiento: 5,5 partes. Análisis de un producto recristalizado repetidas veces de etanol y agua:

$C_{18}H_{17}N_4S$ .1/2 H_2O

Calculado :	C	67,97	H	4,85	N 15,85
	C	68,09	H	4,90	N 15,65 .

E J E M P L O 4.

10,9 partes de 1-oxi-2-aminobenceno, 8,6 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, y 0,3 partes de ácido bórico son agitadas en la corriente de nitrógeno durante una hora a 230-240°. Entonces se adiciona a 140°, 150 partes de dimetilformamida y a continuación se añade a 90° a gotas 300 partes de agua. La substancia precipitada de fórmula

(6) 

251807

es separada por filtración de aspiración y secada.

Rendimiento: 11 partes; punto de fusión 212,5° a 213°.

Un producto de análisis recristalizado cuatro veces de dimetilformamida y agua presenta los datos siguientes:

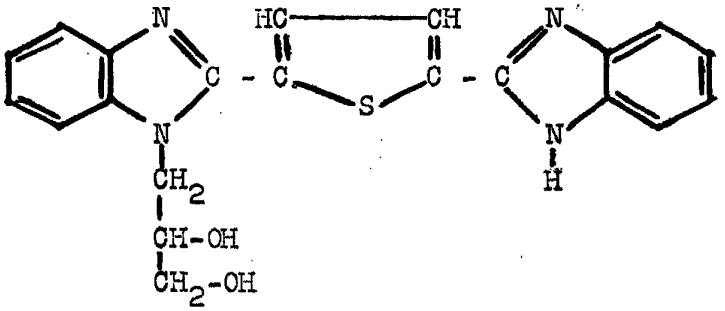
$C_{18}H_{10}O_2N_2S$

Calculado :	C	67,91	H	3,17	N 8,80
encontrado:	C	67,91	H	3,28	N 8,59 .

E J E M P L O 5.

2,8 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 1 son disueltas en 30 partes de alcohol que contienen una parte de hidróxido sódico. Bajo agitación son adicionadas a gotas, a 70°, 1,2 partes de clorhidrina de alfa-glicerina dentro de dos horas, agitando a continuación posteriormente todavía durante una hora. Seguidamente la solución es mezclada con 50 partes de agua y el producto precipitado de fórmula

(7)



es filtrado por aspiración.

Rendimiento: 3,4 partes.

Un producto de análisis recristalizado cinco veces de alcohol y agua funde a 329 - 331° y presenta los datos de análisis siguiente:

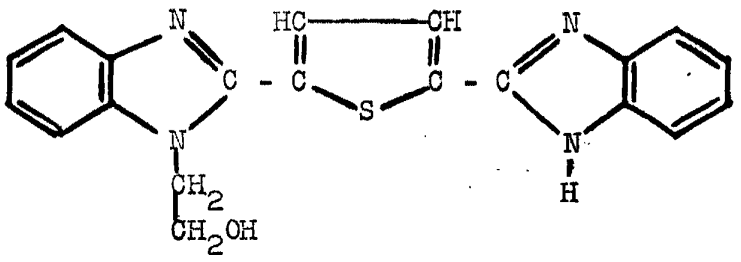
$C_{21}H_{18}O_2N_4S$

Calculado :	C	64,60	H	4,65	N 14,35
encontrado :	C	64,85	H	4,62	N 14,88

251807

E J E M P L O 6.

9,5 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 1, son disueltas en 100 partes de alcohol que contiene 3 partes de hidróxido sódico. Entonces se adiciona a gotas, bajo agitación a 70°, 3,6 partes de clorhidrina de etileno dentro de dos horas, agitando posterioremente aún durante una hora. Seguidamente la solución es mezclada con 150 partes de agua y el producto de fórmula

(8)  1/2 H_2O

es filtrado por aspiración.

Rendimiento: 10,5 partes.

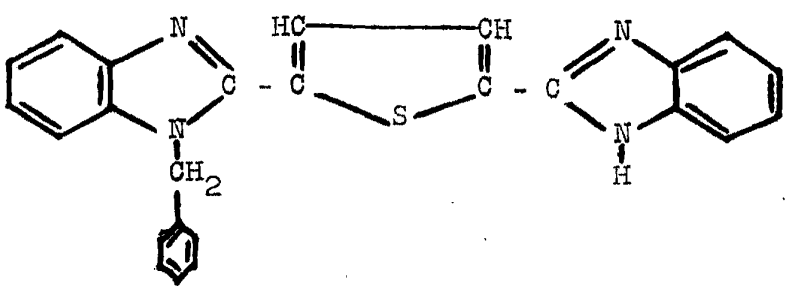
Un producto de análisis, recristalizado cinco veces de dimetilformamida y agua funde a 276 a 278° y presenta los siguientes datos de análisis:

$C_{20}H_{16}ON_4S$. 1/2 H_2O

Calculado :	C	65,01	H	4,66	N	15,22
encontrado :	C	64,56	H	5,01	N	15,28

E J E M P L O 7.

Si se substituye en el ejemplo 5 las 1,2 partes de clorhidrina de alfa-glicerina por 1,4 partes de cloruro de bencilo, entonces se obtiene el producto de fórmula

(9) 

en forma de agujas de color amarillo verdoso.

Rendimiento: 3,5 partes.

Un preparado de análisis recristalizado seis veces de etanol y agua funde a 295 - 296° y presenta los siguientes datos de análisis:

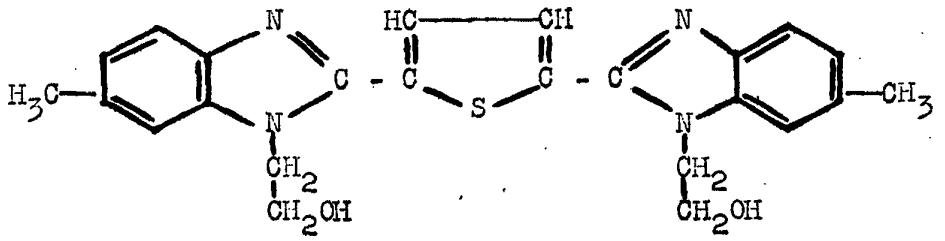
$C_{25}H_{18}N_4S$

Calculado	:	C	73,87	H	4,46	N 13,78
encontrado	:	C	73,56	H	4,52	N 13,68

E J E M P L O 8.

3,5 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 3 son disueltas en 40 partes de etanol que contiene 1,6 partes de hidróxido sódico. Entonces son adicionadas a gotas bajo agitación a 70°, 3,4 partes de clorhidrina de etileno durante 6 horas. Después de que se haya agitado ulteriormente aún durante una hora se añade a la solución a gotas 100 partes de agua, filtrando por aspiración el producto precipitado de fórmula

(10)



Rendimiento: 4,5 partes.

Una preparación de análisis recristalizada cuatro veces de etanol y agua funde a 235 - 236° y presenta los siguientes datos de análisis:

$C_{24}H_{24}O_2N_4S$

Calculado	:	C	66,55	H	5,56	N 12,96
encontrado	:	C	66,11	H	5,71	N 12,81

E J E M P L O 9.

Tejido de poliacrilonitrilo (por ejemplo "Orlon") es

tratado con una proporción de baño de 1 : 50 con 0,01% del producto de fórmula (3) obtenido según el ejemplo 1 durante 30 minutos a unos 90° en un baño que por litro contiene 1 g de ácido fórmico al 85%. Entonces el material es enjuagado y secado.

El tejido obtenido de esta manera presenta un contenido blanco más elevado que el material no tratado.

Si se utiliza en vez del compuesto de fórmula (3) el de fórmula (4), entonces se obtiene un efecto aclarador similar.

E J E M P L O 10.

Se prepara un jabón (sal sódica de ácidos grasos superiores), que contiene 0,005% del producto de fórmula (3) obtenido con arreglo al ejemplo 1. Tejidos a base de algodón que son lavados con este jabón a unos 40 a 60° presentan un aspecto más claro que el material lavado sólo con jabón.

Se obtiene un efecto parecido, si se utiliza en vez del jabón un producto de lavar sintético, por ejemplo la sal sódica del ácido 2-heptadecil-N-bencil-bencimidacil-disulfónico.

Si se utiliza en lugar del compuesto de fórmula (3) el de fórmula (4), entonces se logra un efecto favorable correspondiente.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada 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 y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones

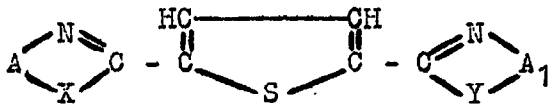
= . =

251807

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 63 511 del 2 de Septiembre de 1958, 72 382 del 22 de Abril de 1959 y 75 084 del 30 de Junio de 1959, existiendo en ellas unidad de invención:

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados del tiofeno que corresponden a la fórmula general



en la que significan

A y A_1 núcleos de benceno substituídos eventualmente por grupos metilo, que tienen en común respectivamente dos átomos de carbono vecinos con el anillo de azol unido por condensación, siendo

X e Y iguales o distintos, representando ya sea el grupo >N-R, a cuyo efecto R puede ser igual o diferente en cada uno de ambos anillos, significando un átomo de hidrógeno o un substituyente orgánico, ya sea en que

X e Y significan átomos de oxígeno,

caracterizado porque se transpone ya sea o-diaminobencenos, uno de cuyos grupos amino es primario y cuyo otro grupo amino es a lo sumo secundario, o bien sus sales, u o-oxiaminobencenos que pueden llevar respectivamente en el núcleo bencénico aún

251807-1 SE

un grupo metilo como substituyente ulterior, a temperaturas más altas y, preferentemente, en presencia de catalizadores con ácido tiofen-2,5-dicarboxílico o con derivados funcionales de este ácido dicarboxílico, sulfonando los productos de condensación así obtenibles eventualmente, o bien en el caso de los derivados del imidazoltiofeno, acilando, alkilando, alquenilando, oxialkilando, aralkilando eventualmente, y/o transformándolos en compuestos de amonio cuaternarios.

2, Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la transformación a temperaturas entre 160 - 260°.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como catalizador el ácido bórico.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de tiofeno.

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

Madrid, a 1 de Septiembre de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

tr: jpt
R/rm.