



bien X₁ y X₃ significan sendos átomos de cloro, mientras X₂ y X₄ significan sendos átomos de hidrógeno,

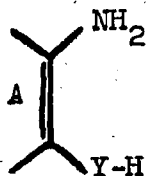
el cual se caracteriza por el hecho de que se trata con agentes clorantes el ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico y, eventualmente, el dicloruro de ácido dicloro-tetra-

5.

hidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado se saponifica en medio ácido para transponerlo a ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, o bien se hace reaccionar en medio ácido con aminobenceno de la fórmula

10.

(2)

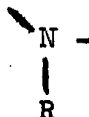


en la que

15.

A significa un radical fenileno, eventualmente sustituido con ulterioridad, e

Y significa un átomo de oxígeno o el grupo

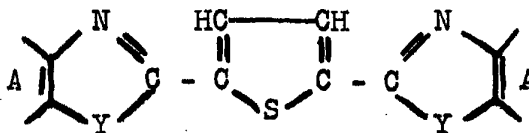


20.

en el que R representa un átomo de hidrógeno o un substituyente orgánico,

transponiéndolo a compuestos bis-azólicos de la fórmula

(3)



25.

en la que A e Y tienen el significado indicado antes,

o bien se le transforma, por reacción con amoníaco o aminas primarias o secundarias, en amidas de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico o, por reacción con compuestos de hidroxilo orgáni-

274730



cos, en ésteres de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

5. Como agentes clorantes entran en consideración para el procedimiento aquí expuesto, verbigracia, el pentacloruro fosfórico y el cloruro de sulfurilo, además de mezclas de oxiclорuro fosfórico y cloro, triclорuro fosfórico y cloro o cloruro de tionilo y cloro. Un agente clorante sumamente apropiado es, por ejemplo, una mezcla de oxiclорuro fosfórico, triclорuro fosfórico y cloro.
10. El tratamiento del ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico con los agentes clorantes mencionados se efectúa de preferencia a temperaturas de unos 20 a 100° y y medio anhidro. Eventualmente pueden emplearse al mismo tiempo disolventes orgánicos inertes, por ejemplo hidrocarburos clorados alifáticos o aromáticos. Mediante un tratamiento así del ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico, los dos grupos carboxilo de este ácido se transforman en grupos de cloruro carboxílico y dos átomos de hidrógeno son reemplazados por sendos átomos de cloro, es decir, se forma un dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico.
15. Se puede proceder, por ejemplo, suspendiendo el ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico en oxiclорuro fosfórico y triclорuro fosfórico, haciendo actuar cloro a temperatura de unos 20 a 95°C, exonerando a continuación la mezcla reaccional del cloro excedente por medio de una corriente de aire seco y evaporando el oxiclорuro fosfórico en vacío a temperatura elevada. Procediendo de este modo se obtiene tanto la transformación de los grupos de ácido carboxílico en grupos de cloruro carboxílico como la sustitución de 2 átomos de hidrógeno por átomos de cloro. Estas dos fases de la reacción pueden desarrollarse también consecutivamente, por ejemplo
- 20.
- 25.
- 30.

- 4 - 270730

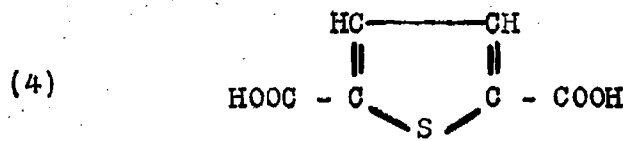
25 SEP



transformando primeramente con cloruro de tionilo los grupos de ácido carboxílico en grupos de cloruro carboxílico y haciendo actuar a continuación cloro sobre el bicloruro de ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico.

5.

El dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado puede eventualmente saponificarse convirtiéndolo en ácido tiofen-2,5-dicarboxílico de la fórmula



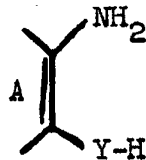
10.

Esta saponificación se realiza en medio ácido, de preferencia por calentamiento del bicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico en ácidos minerales acuosos, en particular en ácido clorhídrico acuoso, a temperaturas elevadas, por ejemplo a unos 70 a 90°C. En ese caso los dos grupos de cloruro de ácido del bicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico se saponifica, convirtiéndose en grupos de carboxilo, y además se disocian 2 moléculas de ácido clorhídrico.

15.

20.

El bicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado puede además hacerse reaccionar, eventualmente en medio ácido, con aminobenceno de la fórmula



25.

en la que

A significa un radical fenileno, eventualmente substituído con ulterioridad, e

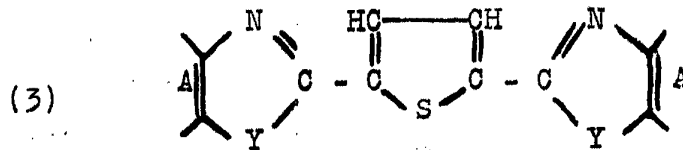
Y significa un átomo de oxígeno o el grupo



N - 270730
|
R

en el que R representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente orgánico,

5. convirtiéndolo en compuestos bis-azólicos de la fórmula



10. en la que A e Y tienen el significado mencionado antes.

Los dos radicales de fenileno A de dicha fórmula (3) pueden presentar todavía como sustituyentes, por ejemplo, un átomo de cloro, un grupo alcoxi o alquilo de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono, en particular un grupo metilo o metoxi, o un radical fenilo. Estos sustituyentes se hallan de preferencia en posición 5 o 6 del radical benzoxazólico o bencimidazólico.

15. En el caso de los derivados de imidazol que corresponden a la fórmula general (3) en que Y representa el grupo



R representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo; en particular se trata entonces de un radical alifático o aralifático y de preferencia de un radical alquilo, alqueno u oxialquilo de peso molecular bajo, como por ejemplo el radical metilo, etilo, isopropilo, alilo o oxietilo.

25. Aminobencenos apropiados que corresponden a la fórmula (2) antes mencionada son, por ejemplo:

- el 1,2-diaminobenceno,

30. - el 1-amino-2-monometilaminobenceno,



25 S

70730

- el 1-metil-3,4-diaminobenceno,
- el 1-metoxi-3,4-diaminobenceno,
- la isopropil-o-fenilendiamina,
- el 1-cloro-3,4-diaminobenceno,

5. y además el 1-oxi-2-aminobenceno y 1-oxi-2-aminometilbencenos como el 1-oxi-2-amino-4- o -5-metilbenceno, el 1-amino-2-oxi-5-metoxibenceno, el 1-amino-2-oxi-5-tercibutil-benceno y el 1-amino-2-oxi-5-clorobenceno.

10. Es ventajoso que los dos materiales de partida empleados en cada caso para esta reacción, a saber, los aminobencenos de la fórmula (2) antes indicada y el dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico, se hagan reaccionar entre sí en la proporción cuantitativa teóricamente correcta, por lo menos aproximadamente, o sea

15. que por 1 mol de dicloruro del ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico se empleen 2 moles de un aminobenceno de la fórmula (2) o una cantidad que discrepe solo de ésta. La reacción entre los dos componentes de cada caso se efectúa por calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo

20. a unos 120 a 260°, eventualmente en un gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno. La reacción se lleva a cabo en medio, por ejemplo en presencia de ácido bórico o de ácidos sulfónicos de la serie bencénica, como el ácido p-toluensulfónico, pero en particular en ácidos polifosfóricos, incluido el ácido pirofosfórico.

25.

30. Si se actúa en presencia de ácido bórico, se emplea este ácido ventajosamente en cantidad de 0,5 a 5% aproximadamente respecto al peso total de la masa reaccional. Si se emplea ácido bórico o, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico, es ventajoso utilizar un disolvente inerte de punto de ebu-

270730



llición elevado, por ejemplo los productos de sustitución del benceno como el monoclorobenceno, el o-diclorobenceno y el triclorobenceno, o hidrocarburos de la serie bencénica de punto de ebullición elevado, como el tolueno, los xilenos o el p-cimol. Es conveniente trabajar a la temperatura de ebullición en uno de los mencionados disolventes.

5.

Los compuestos bis-azólicos de la fórmula (3) poseen en estado de disolución o de distribución fina una fluorescencia más o menos marcada. Pueden emplearse, por ejemplo, para la aclaración óptica de material orgánico, en particular material fibroso.

10.

El nuevo dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico puede transformarse eventualmente, por reacción con amoníaco o con aminas primarias o secundarias con compuestos orgánicos de hidroxilo, en ésteres de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico. En estas reacciones, que se efectúan por ejemplo a temperaturas elevadas y en medio anhidro, eventualmente con empleo simultáneo de un disolvente orgánico inerte, se disocian, con transformación simultánea de los dos grupos de cloruro carboxílico en grupos de éster carboxílico o de amida carboxílica, de 1 mol de dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico 2 moles de ácido clorhídrico.

15.

20.

Aminas primarias y secundarias apropiadas, o bien compuestos orgánicos de hidroxilo apropiados, son por ejemplo, la etilamina, la diisobutilamina, la octilamina, la mono- y la dietanolamina, la ciclohexilamina, la bencilamina, la anilina, la alfa- o beta-naftilamina, la piperidina, la morfolina o, respectivamente, el alcohol metílico, el alcohol etílico, el alcohol alílico, el alcohol n-butílico, el alcohol hexílico, el ciclohexanol, el alcohol bencílico, el fenol, el p-tercibu-

25.

30.

-5-

27073 025



tilfenol y el alfa- o beta-naftol.

El dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico obtenible según este invento constituye un nuevo y valioso compuesto. Puede emplearse como producto intermedio, por ejemplo para la preparación de sustancias auxiliares textiles.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

10. EJEMPLO 1.

17,6 partes de ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico (punto de fusión, 116-122°) se suspenden en 6,7 partes de oxiclорuro fosfórico y 27,5 partes de tricloruro fosfórico. Agitando, se introducen en el curso de unas 7 horas 15 partes de cloro y se mantiene la temperatura a 20° por medio de refrigeración externa. Después de añadir 0,006 partes de yodo, se introducen a temperatura de 90 a 95° otras 16 partes de cloro, se exonera a continuación la mezcla reaccional del cloro excedente por medio de una corriente de aire seco y se evapora el oxiclорuro fosfórico en vacío a temperatura de 80 a 90°. El aceite que queda, límpido y de color rojo pardusco, que se compone de dicloruro del ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico, se instila en el curso de 1 hora a una solución, agitada a 85°, de 1 parte de ácido clorhídrico concentrado en 35 partes de agua. Después de proseguir la agitación durante una hora, se refrigera hasta temperatura ambiente, se succiona el precipitado granuloso, se lava con agua hasta neutralidad congo y se seca en vacío a 80° hasta constancia de peso. Se obtienen unas 12,5 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico de la fórmula (4) en forma de un polvo de color

30.

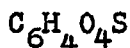


276786

25

gris pardusco, que se oscurece por encima de los 200° y funde a temperatura de 318 a 324°.

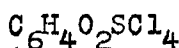
5. Una prueba, después de reprecipitación en lejía sódica/ácido clorhídrico y sublimación consecutiva en alto vacío, funde a 310-313° y da los siguientes datos analíticos:



| | | | | | | |
|-----------|---|-------|---|------|---|--------|
| calculado | C | 41,86 | H | 2,34 | S | 18,36% |
| hallado | C | 41,07 | H | 2,45 | S | 17,85% |

10. Si se somete el bicloruro bruto de ácido diclorotetrahidro-tiofen-2,5-dicarboxílico a destilación bajo presión reducida, se obtiene un aceite incoloro, que a 0,06 Torr. presenta un punto de ebullición de 83 a 84° y a 14 Torr. presenta un punto de ebullición de 135 a 140°.

15. Una fracción de punto de ebullición 83,5° a 0,06 Torr. posee un índice de refracción de $n_D^{24} = 1,5487$ y un peso específico de $D^{24} = 1,570$ y presenta los datos analíticos siguientes:



| | | | | | | | | |
|-----------|---|-------|---|------|---|-------|----|--------|
| calculado | C | 25,56 | H | 1,43 | S | 11,37 | Cl | 50,30 |
| hallado | C | 26,01 | H | 1,43 | S | 11,34 | Cl | 49,82. |

20. El ácido tetrahidro-tiofen-2,5-dicarboxílico empleado como material de partida puede prepararse de la manera siguiente:

25. 107,5 partes de una mezcla estereoisomérica del ácido alfa, alfa'-dicloroadipínico (punto de fusión, 148 a 156°) se disuelven en 150 partes de agua que contienen en disolución 53 partes de carbonato sódico. A esta solución se añade, agitando, una solución caliente de 77 partes de sulfuro sódico técnico al 70% en 40 partes de agua, con lo que la mezcla reaccional entra en ebullición sin aportación de calor externo.

30.



10- 70750

5. Se prosigue la agitación hasta que la temperatura ha descendido a unos 70° sin refrigeración externa y a continuación se enfría en baño de hielo y sal común y se trata la mezcla con 80 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado de manera que la temperatura no sobrepase los 40°. Se extrae con acetato de etilo, se decolora el extracto con carbón activo, se seca con sulfato sódico anhidro y se concentra, después de lo cual se obtienen unas 74 partes de un aceite viscoso e incoloro, que al dejarlo en reposo se solidifica formando una masa cristalina dura e incolora.

10.

Después de la cristalización en metiletilcetona caliente, se obtiene la mezcla de ácido tetrahidrotiofen 2,5-dicarboxílico cis y trans en forma de cristales incoloros de punto de fusión 116-122°.

15. EJEMPLO 2.

5,6 partes de dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico (preparado según el ejemplo 1) se instilan a 115-120°, agitando e introduciendo nitrógeno, en el curso de unos 15 minutos, en una solución de 4,32 partes de 1,2-diamino-benceno en 30 partes de ácido polifosfórico (contenido de P₂O₅, 83%). Al cabo de 2 horas de agitación a temperatura de 115 a 120°, cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico. Se agita la mezcla durante 6 horas todavía a temperatura de 135 a 140°, se deja enfriar hasta 120°, se instilan lentamente 40 partes de agua, se enfría hasta temperatura ambiente, se succiona y se lava con agua.

20.

25.

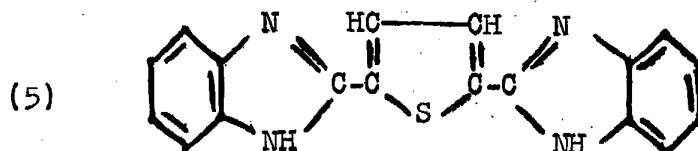
El residuo, de color oliva, se disuelve en 100 volúmenes de solución 2-n de hidróxido sódico; se trata la solución con carbón activo y el filtrado, de color amarillo claro y que tiene fuerte fluorescencia azul, se ajusta a pH de 7

30.

270730



aproximadamente con ácido acético. Después de aspirar, lavar y secar, se obtiene el compuesto de la fórmula



5.

en forma de un polvo amarillo claro brillante, que se descompone por encima de los 300° con sublimación parcial.

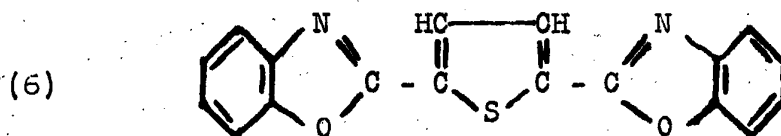
E J E M P L O 3.

10.

5,6 partes de dicloruro del ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico (preparado según el ejemplo 1) se instilan en el curso de unos 15 minutos y a temperatura de unos 115 a 120°, agitando e introduciendo nitrógeno, en una solución de 4,36 partes de 1-hidroxi-2-aminobenceno en 60 partes de ácido polifosfórico (contenido de P₂O₅, 83%). Después de dos horas de agitación a temperatura de 115 a 120°, cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico. Se agita la mezcla a temperatura de 155 a 160° durante 3 horas todavía, se enfría hasta 120°, se trata lentamente con 35 partes de agua y se succiona a temperatura ambiente. Después de lavar y secar el residuo, se obtiene un polvo gris, que al sublimarlo en vacío da cristales amarillos de punto de fusión 212 a 215°; el producto obtenido corresponde a la fórmula

15.

20.



25.

Se le puede emplear para la aclaración óptica de material orgánico, en particular material fibroso.



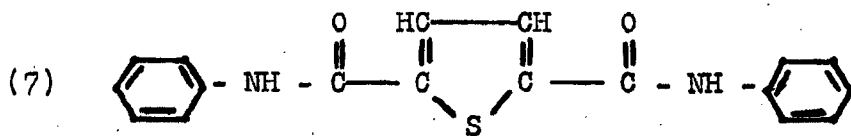
270730

E J E M P L O 4.

5. A una solución de 1,86 partes de anilina en 20 volúmenes de benceno se instilan, con agitación, 2,82 partes de bicloruro del ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico (preparado según el ejemplo 1). La solución bencénica se calienta ligeramente y se origina, acompañado de desprendimiento de ácido clorhídrico, un precipitado prácticamente incoloro. Se aspira este precipitado, se le lava primeramente con ácido clorhídrico diluído, luego con solución de carbonato y por último con agua y a continuación se le seca.

10.

Se obtienen unas 1,65 partes de la anilida de la fórmula



en forma de un polvo amarillento con punto de fusión 281 a 290°. La cristalización en dimetilformamida da agujas incoloras, de punto de fusión 316,5 a 318°, que, en mezcla con un preparado hecho a base de dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y anilina, no experimentan ninguna depresión del punto de fusión.

20.

E J E M P L O 5.

25. 9,87 partes de dicloruro del ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico, cuya preparación se ha descrito en el ejemplo 1, se añaden, con buena agitación, a 200 volúmenes de metanol. Se evapora el metanol, se lava con un poco de metanol el residuo cristalino incoloro, eximiéndolo de pequeñas cantidades de porciones oleosas, y luego se seca. Se

30. obtienen 5,6 partes aproximadamente de éster dimetílico del



ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, de punto de fusión ¹³⁰ 114.
Una muestra recristalizada funde a temperatura de 149 a 150°
y no da depresión ninguna del punto de fusión mixto con un
preparado hecho a base de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y
metanol.

5.

E J E M P L O 6.

88 partes de ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico
se calientan en el refrigerador de reflujo con 200 volúmenes
de cloruro de tionilo. Al cabo de unos 90 minutos cesa el des-
prendimiento de gas clorhídrico y de anhídrido sulfuroso. El
cloruro de tionilo excedente se elimina por destilación a
presión normal hasta una temperatura de baño de 100°. El re-
siduo se destila en vacío fraccionsadamente. Se obtienen unas
92,3 partes de dicloruro del ácido tetrahidrotiofen-2,5-di-
carboxílico, en forma de líquido incoloro que hierve a tem-
peratura de 144 a 146° (12 Torr.).

10.

15.

En 85,2 partes de dicloruro del ácido tetrahidrotio-
fen-2,5-dicarboxílico se introducen en el curso de 60 minu-
tos y a temperatura de 35 a 40° 66 partes de cloro. 7 partes
de cloro se escapan sin consumirse. La mezcla reaccional se
destila en alto vacío. Se obtienen unas 104 partes del dicro-
ruro del ácido dicloro-tetrahydro-tiofen-2,5-dicarboxílico
descrito en el ejemplo 1, en forma de aceite amarillento con
punto de ebullición de 90 a 94° (0,25 Torr.), que coincide en
todas sus propiedades con el producto descrito en el ejemplo

20.

25.

1.

270730 25



en la que

A representa un radical fenileno, eventualmente substituído con ulterioridad, e

Y representa un átomo de oxígeno o el grupo

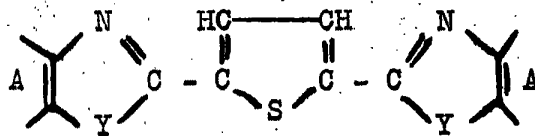
5.



en el que R significa un átomo de hidrógeno o un substituyente orgánico,

convirtiéndolo en compuestos bis-azólicos de la fórmula

10.



en la que A e Y tienen el significado indicado antes,

15.

o bien se le transforma, por reacción con amoníaco o aminas primarias o secundarias, en amidas de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico o, por reacción con compuestos orgánicos de hidroxilo, en ésteres de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

20.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea como agente clorante una mezcla de oxiclóruo fosfórico, tricloruro fosfórico y cloro.

25.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el tratamiento con el agente clorante se efectúa en medio anhidro y a temperatura elevada.

30.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la saponificación del dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado, para convertirlo en ácido tiofen-



270730

2,5-dicarboxílico, se efectúa con ácido clorhídrico acuoso.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción del dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado, con los aminobencenos, para convertirlo en compuestos bis-azólicos de la fórmula indicada, se efectúa en presencia de ácidos polifosfóricos.
10. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado se hace reaccionar con o-aminofenol, en presencia de ácido polifosfórico, para convertirlo en 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2')7-}}$ tiofeno.
15. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el dicloruro de ácido dicloro-tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico formado se hace reaccionar con o-fenilendiamina, en presencia de ácido polifosfórico, para convertirlo en 2,5-di- $\sqrt{\text{benzimidazolil-(2')7-}}$ tiofeno.
20. 8. Procedimiento para la preparación de un dicloruro de ácido dicarboxílico clorado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, a 25 de Septiembre de 1961.

GIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES
P.P.