



277959

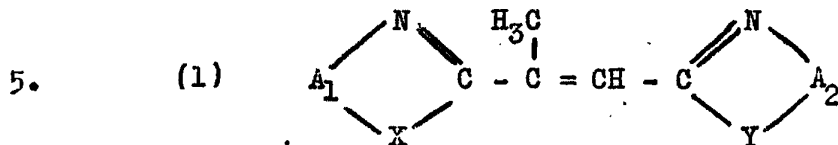
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE 1-METIL-1,2-DI- \sphericalangle BENCIMIDAZOLIL-(2') \sphericalangle -ETILENO", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para preparar compuestos de 1-metil-1,2-di- \sphericalangle bencimidazolil-(2') \sphericalangle -etileno de la fórmula



en que

A_1 y A_2 significan cada uno un radical bencénico, del que dos átomos de carbono cíclicos veci-

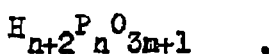


777959

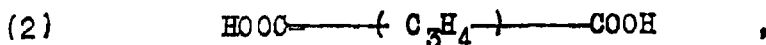
nos pertenecen al mismo tiempo al anillo imidazólico, y

X e Y significan cada uno el complemento de un radical imidazólico.

- 5. El procedimiento de preparación se caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar, a temperaturas superiores a 150°C y en presencia de ácidos fosfóricos de la fórmula



- 10. en que n significa un número entero, en la proporción molecular 1:2, un ácido dicarboxílico de la fórmula



- 15. en que C_3H_4 significa un radical hidrocarburo insaturado sencillo y los dos grupos de ácido carboxílico están ligados a átomos vecinos de carbono del radical C_3H_4 , o un derivado funcional de un ácido de dicha índole, con un 1,2-diaminobenceno, por lo menos, del que un grupo amino es primario, mientras el otro grupo amino es a lo sumo secundario.

- 20. En los 1,2-diaminobencenos que sirven de materiales de partida un grupo amino es primario y el otro es a lo sumo secundario, o sea también primario o está ligado a un átomo de hidrógeno y a un sustituyente, como un grupo alquilo de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo etilo o metilo), un grupo aralquilo (por ejemplo, un radical bencilo) o un grupo axialquilo (como un radical beta-oxietilo o un radical beta,gamma-dioxipropilo). Los 1,2-diaminobencenos pueden también contener aún sustituyentes nucleares, por ejemplo uno o dos sustituyentes más, iguales o diferentes.
- 25.

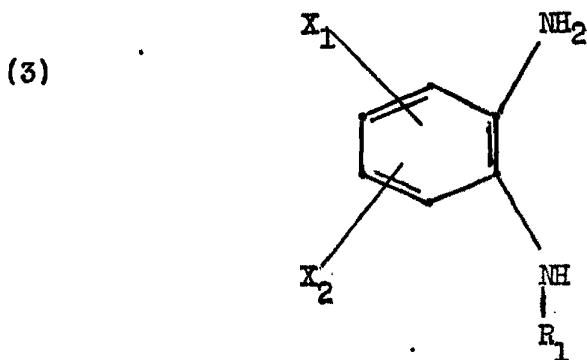
277959



- 4 JUL 1962

Como ejemplos cabe mencionar aquí:

5. Los grupos alcoxi con 2 átomos de carbono a lo sumo, de preferencia grupos metoxi; grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como los grupos etilo o, de preferencia, metilo; y los átomos de halógeno, de preferencia átomos de cloro. Así pues, entran particularmente en consideración como materiales de partida los 1,2-diaminobencenos de la fórmula



10.

en que

15. X_1 y X_2 significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo de peso molecular bajo provistos de 4 átomos de carbono a lo sumo, o átomos de oro, y

20.

- R_1 significa un grupo alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo oxialquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo o, de preferencia, un átomo de hidrógeno; al mismo tiempo, X_1 y X_2 pueden ser iguales o diferentes entre sí.

25.

- Como ulteriores materiales de partida se requieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (2) o sus derivados

277959

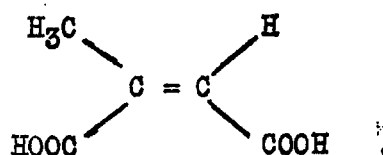
= 4 JUN 1948



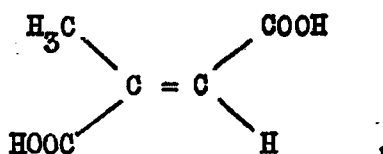
funcionales. Contienen en el radical hidrocarburo C_3H_4 un enlace doble carbono-carbono y los dos grupos de ácido carboxílico están ligados a dos átomos vecinos de carbono del radical C_3H_4 , al paso que el enlace doble puede hallarse entre estos dos

5. átomos de carbono o entre uno de estos dos átomos de carbono y el átomo de carbono no ligado directamente a un grupo de ácido carboxílico. Entran, pues, en consideración los ácidos siguientes:

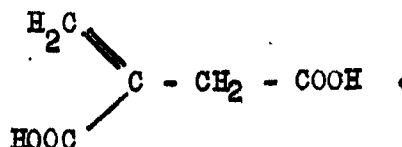
10. Acido citracónico de la fórmula (4)



- Acido mesacónico de la fórmula (5)

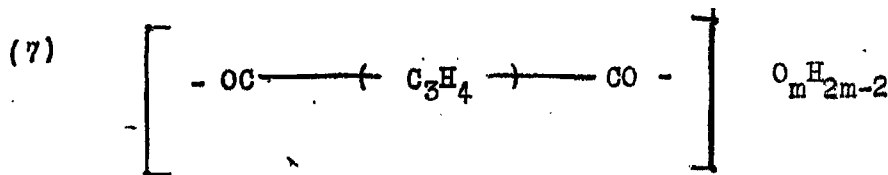


15. Acido itacónico de la fórmula (6)



- Entre ^{los} derivados funcionales que pueden emplearse para la reacción con los 1,2-diaminobencenos, cabe mencionar los ésteres, en particular los ésteres alquílicos, como por ejemplo los metílicos o etílicos, y los haluros, en particular los cloruros. Pero en general se emplean con ventaja para esta reacción los ácidos libres o, con tal de que sea posible prepararlos, los anhídridos internos de estos ácidos, es decir,
25. los compuestos de la fórmula

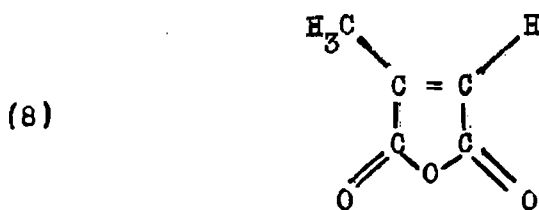
277959



5. en que m significa un número entero por valor de 2 a lo más y C_3H_4 significa un radical hidrocarburo insaturado sencillo, mientras los dos grupos $-CO-$ están ligados a átomos vecinos de carbono del radical C_3H_4 .

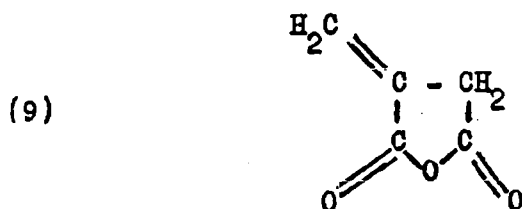
Además de los ácidos libres ya mencionados, cabe

10. señalar aquí todavía el anhídrido del ácido citracónico, de la fórmula



15.

- y el anhídrido del ácido itacónico, de la fórmula



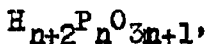
20.

Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados funcionales se hacen reaccionar con los 1,2-diaminobencenos en presencia de ácidos fosfóricos de la fórmula :



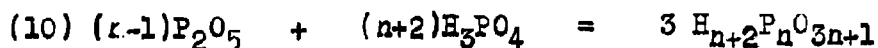
277959

= 4 JUL

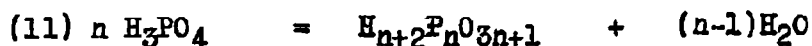


es decir, del ácido ortofosfórico ($n=1$) o de los ácidos polifosfóricos ($n > 1$), incluido el ácido pirofosfórico ($n=2$).

5. Los ácidos polifosfóricos pueden obtenerse a partir del ácido ortofosfórico y del pentóxido de fósforo en proporción cuantitativa adecuada (por ejemplo, de modo que se origine una composición $H_4P_2O_7$ o bien $H_6P_4O_{13}$). Por lo demás, puede quedar en tele de juicio si los ácidos polifosfóricos deben considerarse productos de reacción de ácido ortofosfórico y pentóxido fosfórico
- 10.



o productos de deshidratación del ácido ortofosfórico

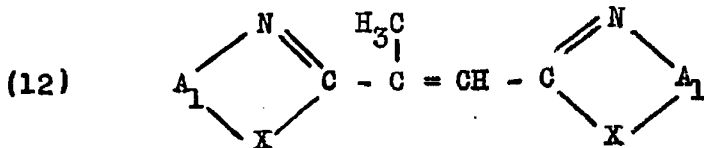


15. Los ácidos polifosfóricos pueden ser también mezclas en que n representa un valor medio que no debe ser número entero y en que, además de los ácidos polifosfóricos ($n \geq 2$), puede estar también presente el ácido ortofosfórico.

20. Se opera ventajosamente con un exceso de ácido fosfórico, por ejemplo con cantidad 5 a 50 veces mayor respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico.

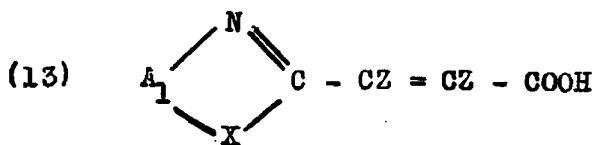
25. Como da a entender la fórmula (1), por el procedimiento así expuesto pueden prepararse compuestos simétricos o asimétricos (en relación a A_1 y A_2 , X e Y, si se prescinde del radical, ya de sí asimétrico, $-C(CH_3)=CH-$). Para los compuestos simétricos de la fórmula

277952



5. se procede con ventaja calentando a temperaturas superiores a 150°C, de conveniencia alrededor de 180 a 210°C, una mezcla reaccional constituida en esencia por 1 parte molecular de ácido dicarboxílico o de un derivado funcional de ácido dicarboxílico, 2 partes moleculares de 1,2-diaminobenceno y un exceso de ácido fosfórico. La preparación se desarrolla aquí en una sola operación.

10. Si, en cambio, se desea preparar compuestos asimétricos definidos de la fórmula (1), es recomendable actuar en dos etapas de reacción separadas, haciendo reaccionar primeramente en la proporción molecular 1:1, y de conveniencia a temperaturas de 150 a 180°C aproximadamente, un ácido dicarboxílico de la índole mencionada, o un derivado funcional de dichos ácidos, con un 1,2-diaminobenceno y haciendo reaccionar luego en la proporción molecular 1:1, a temperatura de 180 a 210°C aproximadamente, el producto de reacción obtenido con otro 1,2-diaminobenceno distinto del empleado la primera vez. La separación del ácido monocarboxílico que aquí se origina como producto intermediario, de la fórmula



25.



277249

en que A_1 y X tienen el significado expresado antes, mientras una Z significa un átomo de hidrógeno y la otra Z significa un grupo metilo, es posible, pero de ningún modo necesaria.

5. La elaboración final de la mezcla reaccional resulta de ordinario muy sencilla, Por dilución de la mezcla con agua, después de terminada la reacción, el producto se precipita en su mayor parte, y hasta de modo prácticamente completo, en forma de una sal de un ácido fosfórico y puede separarse fácilmente por filtración. Con ayuda de álcalis puede liberarse de la sal la base en medio acuoso y purificarse ésta todavía más, si se desea, por recristalización.
- 10.

15. El procedimiento aquí expuesto para preparar compuestos de 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{benzimidazolil}}-(2')\sqrt{\text{-etileno}}$ se revela valioso, entre otras cosas, porque con empleo de materiales de partida y agentes de condensación sencillos, hoy muy asequibles, y con un modo operatorio simple se obtienen las materias finales deseadas con rendimiento bueno y hasta en parte muy bueno. Si se desea, pueden realizarse con las materias finales del procedimiento todavía otras reacciones. Por tratamiento con agentes sulfonantes, de preferencia ácido sulfúrico con un contenido de trióxido de azufre libre, pueden sulfonarse los compuestos de la fórmula (1). En los compuestos de 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{benzimidazolil}}-(2')\sqrt{\text{-etileno}}$ no substituídos en los átomos de imidazol-nitrógeno o sólo substituídos con ulterioridad en un átomo de imidazol-nitrógeno, pueden introducirse todavía posteriormente en este lugar de la molécula, de manera ya de sí conocida, substituyentes como, por ejemplo, los ya citados antes (R_1 , R_2). Por último, también es posible transformar de manera ya de sí conocida los compuestos de la fórmula (1) en que uno por lo menos de los átomos de imidazol-nitrógeno no ligados exclusi-
- 20.
- 25.
- 30.



211359

vamente en forma cíclica es terciario, en compuestos amónicos cuaternarios.

- Las materias finales de este procedimiento, eventualmente modificadas como se ha señalado, pueden servir de aclaradores ópticos para los materiales orgánicos, y en particular para las fibras textiles, entran en consideración para aclarar las fibras de origen animal, como la seda y la lana, las de origen vegetal, como el algodón, el lino o la celulosa regenerada, las fibras semisintéticas, como las fibras de acetato de celulosa, y las fibras totalmente sintéticas, como por ejemplo las de poliamidas, poliésteres o poliuretanos. Son sumamente aptas para la aclaración óptica de las fibras de poliacrilonitrilo, por ejemplo en baño de tratamiento ácido.
- 5.
- 10.

- Además, los compuestos de 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{benzimidazolil}}-(2')\sqrt{\text{etileno}}$ demuestran ser aditivos valiosos para los jabones y otros detergentes. Pueden servir para aclarar ópticamente al mismo tiempo materiales textiles que se lavan de manera ordinaria con los detergentes en cuestión, y en este caso se logran buenos efectos aclaradores, en particular sobre las fibras de celulosa como el algodón, sobre las fibras de acetato de celulosa y, principalmente, sobre las fibras de poliamidas.
- 15.
- 20.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, donde no se advierta otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados Celsius.

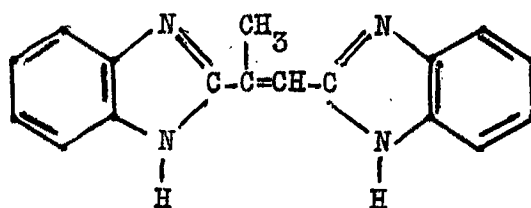


E J E M P L O 1

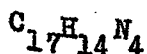
277359

- 86,4 partes de o-fenilendiamina, 52 partes de ácido citracónico y 800 partes de ácido pirofosfórico se calientan a 195°, con exclusión del aire, en el curso de 2 horas. Se agita la mezcla reaccional a temperatura de 195 a 200° durante 5 horas más, se la enfría luego hasta unos 100° y se la vierte, con agitación energética, en 4000 partes de agua. La suspensión del producto reaccional precipitado, de color amarillo claro, se enfría hasta 10° y se filtra por succión, y el residuo se lava con agua fría hasta reacción neutra del filtrado con papel rojo congo. Para preparar la base libre, se alcaliniza ligeramente con solución acuosa de hidróxido amónico el material del filtro de succión en 2000 partes de agua caliente, con agitación. Después de filtrar por succión, lavar con agua fría y secar, se obtienen unas 89,6 partes, correspondientes al 81,7% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-[bencimidazolil-(2')]-etileno, de la fórmula

(14)



- en forma de polvo amarillo pálido, que funde por encima de 310°. Recristalizando por tres veces en dimetilformamida/agua (1:1) con ayuda de carbón activo, se obtienen agujetas de color amarillo claro, brillantes, que tienen aproximadamente los datos analíticos siguientes:



(274,31)

277959

calculado: C 74,43 H 5,14 N 20,43;

hallado: C 74,35 H 5,26 N 20,37.

5. Si en lugar de las 52 partes de ácido citracónico se emplean 52 partes de ácido itacónico, se obtienen unas 82,3 partes, correspondientes al 75% de la teoría, del compuesto de la fórmula (14), en forma de un polvo amarillo pálido que, después de recristalización por tres veces en dimetilformamida/agua (1:1), da agujetas de color amarillo claro, brillantes y
10. que funden por encima de 310°.

Análisis: $C_{17}H_{14}N_4$

calculado: C 74,43 H 5,14 N 20,43

hallado: C 73,90 H 5,34 N 20,30.

15. Si en lugar de las 52 partes de ácido citracónico se emplean 52 partes de ácido mesacónico, se obtienen unas 55,4 partes, correspondientes al 50,5% de la teoría, del compuesto de la fórmula (14), en forma de un polvo pardo claro. Para ulterior purificación, éste se disuelve en caliente en solución alcohólicoacuosa de hidróxido sódico, se trata con carbón activo y, después de filtrar, se vuelve a precipitar
20. por instilación de ácido sulfúrico acuoso hasta reacción débilmente alcalina a la fenolftaleína. Por recristalización repetida en dioxano/agua (6:5) se obtienen agujetas finas, de color amarillolclaro, que funden a un poco más de 300°.



E J E M P L O 2

277959

5. 86,4 partes de o-fenilendiamina, 52 partes de ácido itacónico y 600 partes de ácido polifosfórico cuya composición se calcula en 17% de H_3PO_4 y 83% de P_2O_5 se calientan a 190° en el curso de una hora, con exclusión del aire, y entonces se inicia transitoriamente, por encima de los 100°, una fuerte reacción exotérmica. Se agita la mezcla reaccional durante 5 horas a temperatura de 190 a 195°, se la enfría luego hasta unos 100° y se la vierte con agitación enérgica en 3000 partes
10. de agua. El producto reaccional precipitado, de color amarillo claro, se enfría hasta unos 10°, se filtra luego por succión y se lava con agua fría hasta que el filtrado da reacción neutra con el papel rojo congo. Se prepara la base libre según las indicaciones del ejemplo 1 y se obtienen unas 76,1 partes,
15. correspondientes al 69,5% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-benzimidazolil-(2')-etileno de la fórmula (14), en forma de un polvo amarillo pálido, que funde por encima de los 310°. Después de recristalización por tres veces en dimetilformamida/agua (1:1), se obtienen agujetas de color amarillo claro, brillantes y que presentan aproximadamente los datos analíticos
20. siguientes:



calculado: C 74,43 H 5,14 N 20,43

hallado: C 74,17 H 4,99 N 20,36



EJEMPLO 3

277959

- 86,4 partes de o-fenilendiamina, 52 partes de ácido itáconico y 1000 partes de ácido ortofosfórico al 85% se calientan a 195° en el curso de 6 horas, con exclusión del aire y agitando, y se origina así una solución verde clara que tiene fluorescencia azul violada. Para terminar la reacción, se prosigue la agitación durante 5 horas todavía a temperatura de 195 a 200°. Durante todo el curso de la reacción se saca por destilación el agua que se va evaporando. Luego se enfría la solución reaccional a menos de 100°, se la vierte con agitación enérgica en 3000 partes de agua y se la enfría hasta 10°. La sal de ácido fosfórico precipitada, de color verde pálido, se filtra por succión y se lava con agua fría hasta reacción neutra del filtrado al papel rojo congo. Se prepara la base libre según los datos del ejemplo 1 y se obtienen así unas 53,1 partes, correspondientes al 48,5% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-benzimidazolil-(2')-etileno de la fórmula (14), en forma de un polvo casi incoloro, que funde por encima de 310°. Recristalizando por tres veces en dime tilformamida/agua (4:3) se obtienen agujetas brillantes, casi incoloras.

Análisis: $C_{17}H_{14}N_4$ (274,31)

calculado:	C	74,43	H	5,14	N	20,43
hallado:	C	73,98	H	4,83	N	20,19.



277959

E J E M P L O 4

- 43,2 partes de o-fenilendiamina y 400 partes de ácido pirofosfórico se agitan y se calientan a 80° con exclusión del aceite. A continuación se instilan en el curso de 15 minutos 22,4 partes de anhídrido de ácido citracónico, con lo que la mezcla reaccional se calienta hasta unos 110°. Se lleva la temperatura en el curso de 45 minutos hasta 195° y se agita durante 5 horas más a temperatura de 195 a 200°. Luego se enfría la mezcla reaccional hasta unos 110° y se la vierte, con agitación enérgica, en 2000 partes de agua. El producto reaccional precipitado, de color amarillo pálido, se enfría hasta 5°, se filtra por succión y se lava con agua fría hasta que el filtrado da reacción neutra al papel rojo congo. Se prepara la base libre siguiendo las indicaciones del ejemplo 1 y se obtienen unas 43,2 partes, correspondientes al 78,9% de la teoría, de 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{benzimidazolil-(2')}}$ -etileno de la fórmula (14), en forma de un polvo amarillo pálido. Recristalizando por tres veces en dimetilformamida/agua (1:1) se obtienen agujetas claras, brillantes, de color amarillo pardusco, que funden por encima de 310°.

Análisis: $C_{17}H_{14}N_4$ (274,31)

calculado: C 74,43 H 5,14 N 20,43

hallado: C 74,45 H 5,23 N 20,40.

- Si en lugar de las 22,4 partes de anhídrido de ácido citracónico se emplean 22,4 partes de anhídrido de ácido itacónico, se obtienen unas 39,4 partes, correspondientes al 71,8% de la teoría, de 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{benzimidazolil-(2')}}$ -etileno de la fórmula (14), en forma de un polvo amarillo pálido. Recristalizando por tres veces en dimetilformamida/agua,



se obtienen agujetas finas de color amarillo, claro, que funden por encima de los 310°.

Análisis: $C_{17}H_{14}N_4$ (274,31)

calculado: C 74,43 H 5,14 N 20,43

5.

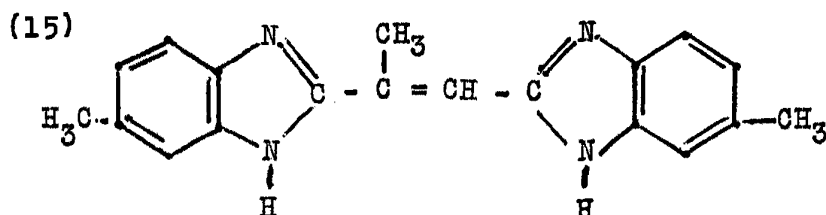
hallado: C 74,20 H 5,18 N 20,67 .

E J E M P L O 5

24,4 partes de 1-metil-3,4-diaminobenceno, 13,0 partes de ácido itacónico y 200 partes de ácido pirofosfórico se calientan, con exclusión del aire, a 195° en el curso de una hora y se agitan 4 horas más a temperatura de 195 a 200°. Se enfría la solución reaccional, de color amarillo, hasta unos 100° y se la vierte, con agitación enérgica, en 2000 partes de agua. El producto reaccional precipitado, claro y de color amarillo verdusco, se enfría hasta 10°, se filtra por succión y se lava con agua fría hasta reacción neutra del filtrado al papel rojo congo. Para purificar, se disuelve la torta del filtro en caliente, en 1500 partes de agua con 200 partes de etanol y 500 volúmenes de solución acuosa al 30% de hidróxido sódico y, después de tratamiento con carbón activo, se filtra en caliente. Por instilación de ácido sulfúrico diluido al filtrado caliente, hasta un pH de 8 aproximadamente, se separa con buena agitación la base libre, se enfría la suspensión hasta unos 30°, se la filtra por succión, se la lava con agua fría y se seca. Se obtienen alrededor de 22,4 partes, correspondientes al 74% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-(6'-metil-bencimidazolil-(2')]-etileno de la fórmula



277839



5. en forma de un polvo amarillo pálido, que funde a temperatura de 226,8 a 228,8°. Después de recristalización por tres veces en metanol/agua (2:1), con ayuda de carbón activo, se obtienen 16,8 partes de agujetas muy finas, de color amarillo claro y punto de fusión de 227,2 a 228,2°.

10. Análisis: $C_{19}H_{18}N_4$ (302,27)

calculado: C 75,47 H 6,00 N 18,53

hallado: C 75,24 H 6,19 N 18,44.

Si en lugar de las 13,0 partes de ácido itacónico se emplean 11,2 partes de anhídrido del ácido citracónico, se obtienen alrededor de 23,5 partes, correspondientes al 77,7% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-[5'-metil-bencimidazolil-(2')]-etileno de la fórmula (15) en forma de un polvo amarillo pálido, que funde a temperatura de 222 a 224°. Después de recristalización por tres veces en metanol/agua (2:1) se obtienen

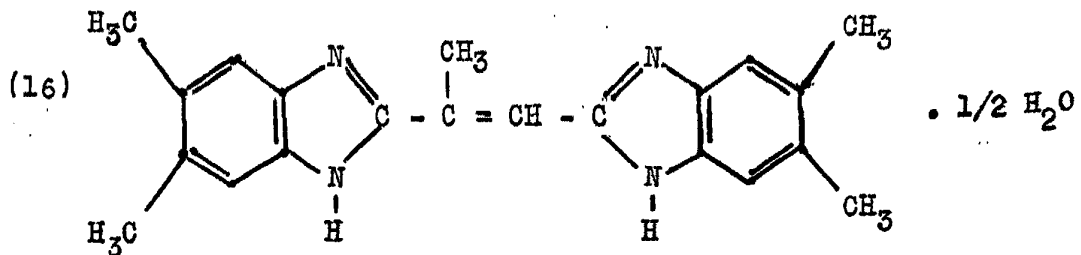
20. agujetas muy finas, de color amarillo claro y punto de fusión de 227,2 a 228,2°.



E J E M P L O 6

277959

13,6 partes de 1,2-dimetil-4,5-diaminobenceno,
 6,5 partes de ácido itacónico y 150 partes de ácido piro-
 fosfórico se hacen reaccionar según las indicaciones del
 ejemplo 5 y el producto de la reacción se purifica tal como
 se ha explicado, aunque para la purificación son necesarias
 1100 partes de etanol en lugar de 200 partes. Se obtienen
 alrededor de 10,6 partes, correspondientes al 62,5% de la
 teoría, de 1-metil-1,2-di-[5',6'-dimetil-bencimidazolil-
 (2')]-etileno, de la fórmula



15.

en forma de un polvo amarillo claro, que después de recris-
 talización por tres veces en dimetilformamida/metanol/agua
 (4:3:2), con ayuda de carbón activo, da 7,1 partes de agujer-
 tas afieltradas amarillas, de punto de fusión 292 a 293,8°.

20.

Análisis: C₂₁H₂₂N₄ · 1/2 H₂O (339,445)

calculado: C 74,31 H 6,83 N 16,51

hallado: C 74,35 H 6,93 N 16,59



277959

Si en lugar de las 6,5 partes de ácido itacónico se emplean 6,5 partes del anhídrido del ácido citracónico, se obtienen alrededor de 11,9 partes, correspondientes al 70,2% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-5',6'-dimetil-benzimidazolil-(2')-etileno de la fórmula (16), en forma de un polvo de color amarillo claro que, después de recristalización por tres veces en dimetilformamida/metanol/agua (5:2:2) con ayuda de carbón activo, da 8,4 partes de agujetas afieltradas amarillas, de punto de fusión 291,4 a 291,8°.

10. Análisis: $C_{21}H_{22}N_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (339,445)

calculado: C 74,31 H 6,83 N 16,51

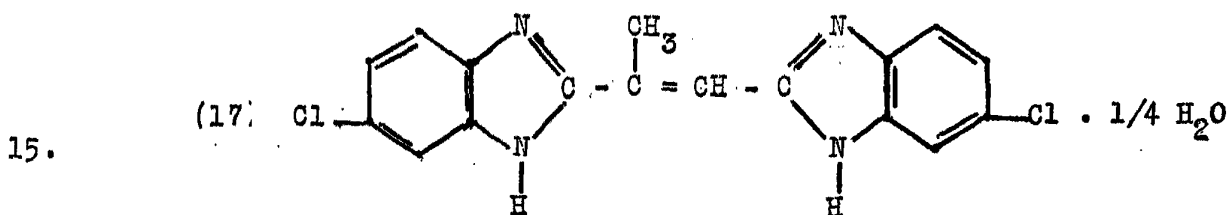
hallado: C 74,44 H 6,82 N 16,76 .



EJEMPLO 7

277959

5. 28,5 partes de 1-cloro-3,4-diaminobenceno, 11,2 partes de anhídrido del ácido citracónico y 200 partes de ácido pirofosfórico se hacen reaccionar según las indicaciones del ejemplo 5 y el producto de la reacción se purifica tal como se ha explicado, aunque para la purificación no se necesita nada de etanol. Se obtienen alrededor de 29 partes, correspondientes al 83,4% de la teoría, de 1-metil-1,2-di-
10. /6'-cloro-bencimidazolil-(2')/7-etileno, de la fórmula



20. en forma de un polvo amarillo claro, que, después de recristalización por tres veces en metanol/agua (2:1), con ayuda de carbón activo, da 19,4 partes de cristales muy finos, de color amarillo-claro y punto de fusión de 235,2 a 236,5°.

Análisis: $C_{17}H_{12}N_4Cl_2 \cdot 1/4 H_2O$ (347,73)

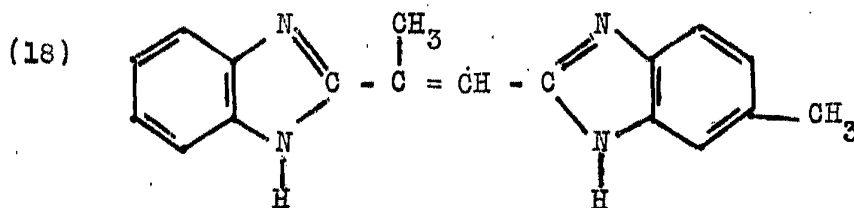
25. calculado; C 58,72 H 3,62 O 1,15 N 16,11 Cl 20,39
hallado; C 58,89 H 3,70 O 1,07 N 16,02 Cl 20,37

EJEMPLO 8

277359

- 12,2 partes de 1-etil-3,4-diaminobenceno, 13,0 partes de ácido itacónico y 200 partes de ácido pirofosfórico se calientan a 150°, en el curso de una hora, con exclusión del aire. Se agita la mezcla reaccional durante 2 horas todavía, a temperatura de 150 a 155°, y se añaden luego a la solución límpida, de color amarillo pálido, 10,8 partes de o-fenilendiamina. Se aumenta la temperatura hasta 190° en el curso de 1 1/2 horas y se prosigue la agitación durante 4 horas a temperatura de 190 a 195°. La mezcla reaccional se acaba y se purifica de acuerdo con lo expuesto en el ejemplo 5. Se obtienen alrededor de 18,9 partes, correspondientes al 66,6% de la teoría, del compuesto de la fórmula

20.



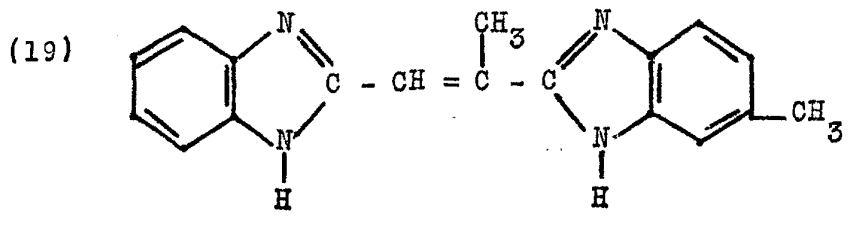
25.

o, respectivamente,



277359

332



10. en forma de un polvo amarillo claro, que funde a temperatura de 236 a 240°. Después de recristalización por tres veces en metanol/agua (3:2), con ayuda de carbón activo, se obtienen 13,8 partes de agujetas muy finas, de color amarillo claro y punto de fusión de 239,8 a 240,1°.

15. Análisis: $\begin{matrix} C & H & N \\ 18 & 16 & 4 \end{matrix}$ (288,34)

calculado: C 74,97 H 5,59 N 19,43

20. hallado: C 74,92 H 5,87 N 19,37 .



E J E M P L O 9

5. Un tejido de poliacrilonitrilo, por ejemplo "Orlon", se trata, con una proporción de líquido de 1:40, con 0,04% de 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{bencimidazolil-(2')\text{-etileno}}$ de la fórmula (14), durante una hora, a temperatura de 60 a 95° aproximadamente y en un baño que contiene 5 g de ácido fórmico al 85% por litro. Luego se enjuaga el material y se le seca.

10. El tejido así obtenido tiene mayor blancura que el material no tratado.

E J E M P L O 10

15. Se mezcla jabón con 0,2% del 1-metil-1,2-di- $\sqrt{\text{6' - metil-bencimidazolil-(2')\text{-etileno}}$ de la fórmula (15) obtenible según el ejemplo 5 y se lava género textil sin teñir, compuesto de fibras de celulosa, de fibras de poliamida y de seda artificial de acetato, en un baño que contiene por litro 4 g del jabón provisto del aclarador, durante 30 minutos, a 50° y con una proporción de líquido de 1:20. Las

20. tres clases de fibra presentan después de lavado un aspecto más claro que las que únicamente se han lavado con el jabón solo.



27759

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.

5.

277959

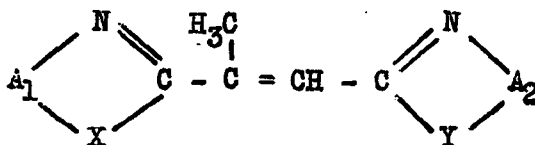


NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud patente suiza n° 6531/61 del 5 de Junio de 1961.

1 Procedimiento para la preparación de compuestos de

5. 1-metil-1,2-di- $\left[\text{benzimidazolil}-(2') \right]$ -etileno, de la fórmula



en que

10. A_1 y A_2 significan cada uno un radical benzénico, del que 2 átomos de carbono cíclicos vecinos pertenecen al mismo tiempo al anillo imidazólico, y

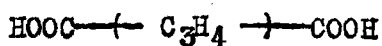
15. X e Y significan cada uno el complemento de un radical imidazólico,

caracterizado por el hecho de que, a temperaturas superiores a 150°C y en presencia de ácidos fosfóricos de la fórmula



20. en que n significa un número entero, se hace reaccionar, en la proporción molecular 1:2, un ácido dicarboxílico de la fórmula

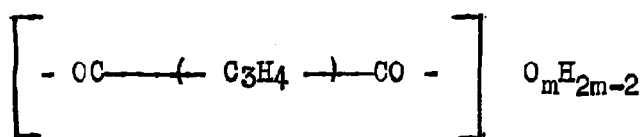
777-59



en que C_3H_4 significa un radical hidrocarburo insaturado sencillo y los dos grupos de ácido carboxílico están ligados a átomos vecinos de carbono del radical C_3H_4 ,

- 5. o un derivado funcional de un ácido de esta índole, con por lo menos un 1,2-diaminobenceno del que un grupo amino es primario, mientras el otro grupo amino es a lo sumo secundario.

- 10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de materiales de partida se emplean compuestos de la fórmula



15.

en que

m significa un número entero por valor de 2 a lo sumo y

C_3H_4 significa un radical hidrocarburo insaturado sencillo, mientras los dos grupos

-CO- están ligados a átomos vecinos de carbono del radical C_3H_4 .

20.

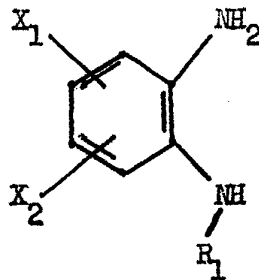
3. Procedimiento en conformidad con lo definido en

25.

una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en concepto de materiales de partida se emplean diaminas de la fórmula



277959-4



5. en que

X_1 y X_2 significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo de peso molecular bajo o átomos de cloro, y

R_1 significa un grupo alquilo inferior, un grupo aralquilo, un grupo oxialquilo o de preferencia, un átomo de hidrógeno.

10.

15.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en una sola operación, y en la proporción molecular de 1:2, se hace reaccionar un ácido dicarboxílico de la índole expresada, o un derivado funcional de él, con un 1,2-diaminobenceno de la índole expresada.

20.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar primeramente, en la proporción molecular 1:1 y de conveniencia a temperaturas de 150 a 180°C aproximadamente, un ácido dicarboxílico de la índole expresada, o un derivado funcional de él, con un 1,2-diaminobenceno, y el producto de reacción obtenido se hace a continua-

25.

ción reaccionar, en la proporción molecular 1:1 y a temperaturas de 180 a 210°C aproximadamente, con otro 1,2-diaminobenceno.



6. Procedimiento para la preparación de compuestos de
1-metil-1,2-di-~~benz~~imidazolil-(2')-etileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a má-
quina por una sola cara.

5.

Madrid, a 4 de Junio de 1962

CIBA, S.A.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLER
P. P.

277959