

306017

Case 5389/1-3/E/S

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

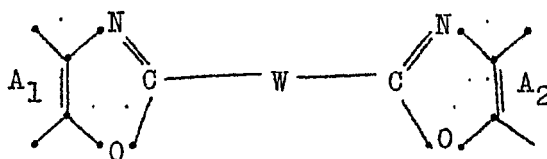
por "PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACION OPTICA DE MATERIALES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos compuestos de bis-oxazolil-estilbenceno, de la fórmula general

5. (1)



en que

W denota un radical estilbenceno ligado en posición 4 y 4' a los anillos oxazólicos y
A₁ y A₂ son iguales o diferentes y significan cada uno



1964

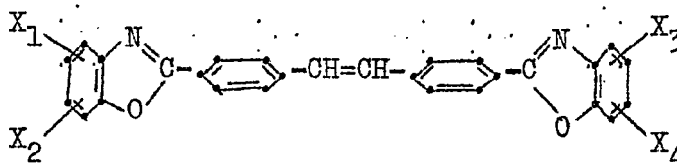
306017

un radical naftalínico o bencénico condensado con el anillo oxazólico de la manera señalada por las rayas de valencia.

Entre estos nuevos compuestos de bis-oxazólil-
5 estilbeno de la fórmula (1) cabe citar particularmente, a título de ejemplo, los bis-benzoxazólil-estilbenos que corresponden a la fórmula

(2)

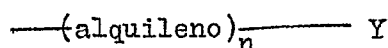
10.



en que

15. X_1 y X_3 son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno como cloro o fluor, un grupo alqueno o alcoxi con 6 átomos de carbono a lo sumo, un radical hidrocarburo no aromático saturado, con 18 átomos de
20. carbono a lo sumo, un radical arilo o aralquilo o un radical de la fórmula

(3)



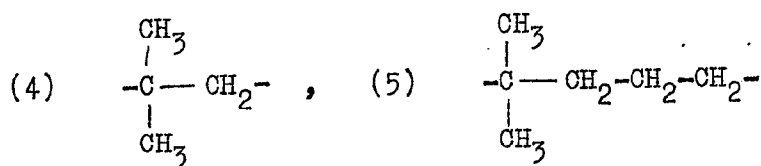
25. donde



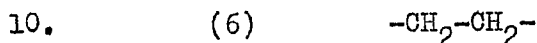
306017

n representa 0 o 1,
 el grupo alquilénico es preferentemente de peso
 molecular bajo, o sea que presenta de 1 a 6 átomos
 de carbono, y corresponde por ejemplo a una de
 las fórmulas

5



o en particular a la fórmula



e Y significa un grupo hidróxilo, eventualmente
 eterificado, un grupo carboxilo libre o neutra-
 lizado (catión $-\text{COO}$) o un grupo carboxilo degra-
 dado funcionalmente, por ejemplo un grupo de
 haluro carboxílico, un grupo de nitrilo carboxíli-
 co, un grupo de éster carboxílico (por ejemplo,
 un grupo de éster alquílico, alcoxialquílico,
 alquénílico, arílico o aralquílico de ácido
 carboxílico), un grupo carboxiamido, eventual-
 mente substituido orgánicamente en el nitrógeno,
 un grupo de hidracida carboxílica, un grupo de
 ácido sulfónico libre o neutralizado (catión

15.

20.



306017

-SO₂O) o un grupo de ácido sulfónico degradado funcionalmente, como por ejemplo un grupo de cloruro de ácido sulfónico, un grupo sulfonamido, eventualmente substituído orgánicamente en el nitrógeno, o un grupo de éster sulfónico y

5 X₂ y X₄ son iguales o diferentes y denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alcoxi de peso molecular bajo, con 4 átomos de carbono a lo sumo, o un grupo alquilo, preferentemente con

10 8 átomos de carbono a lo sumo.

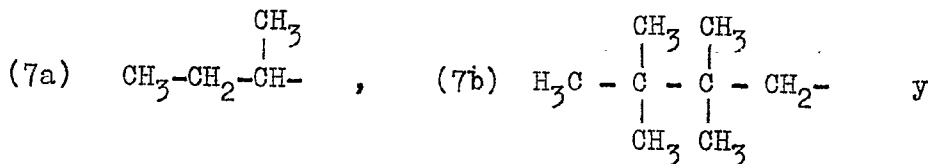
En concepto de radicales hidrocarburos no aromáticos saturados, con 18 átomos de carbono a lo sumo, cabe citar los grupos alquílicos, con cadena recta o ramificados, de la fórmula



en que n denota un número entero positivo por valor de 1 a 18,

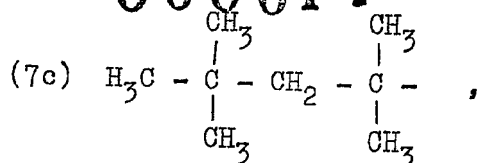
por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo, n-nonilo, n-dodecilo, isopropilo, butilo terciario,

20. 2-etilhexilo o un radical de las fórmulas



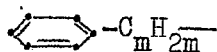


306017



y asimismo los grupos cicloalquílicos con 5 a 6 miembros
5 epílicos, como en particular el ciclohexilo. Radicales
arílicos apropiados son, por ejemplo, halogen- o alquil-
fenilo y fenilo. En calidad de radicales aralquílicos entran
en consideración, por ejemplo, los radicales fenilalquílicos
de la fórmula

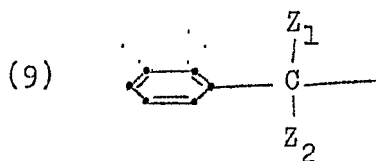
10. (8)



donde m representa un número entero positivo por valor de
1 a 3,

de los que cabe destacar los radicales fenilalquílicos que
corresponden a la fórmula

15.



donde Z_1 y Z_2 son iguales o diferentes y denotan cada uno
un átomo de hidrógeno o un grupo metílico.

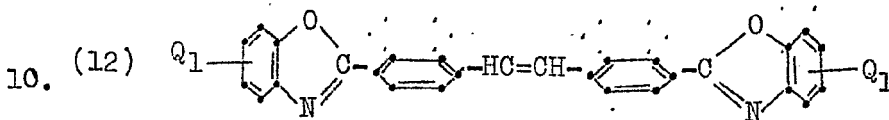
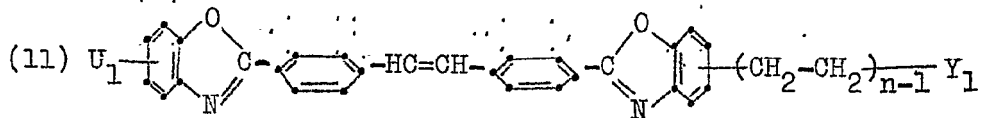
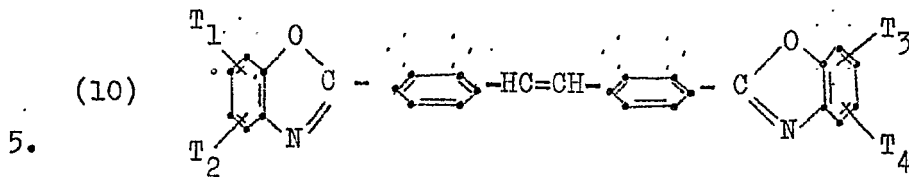
20.

Entre los nuevos compuestos de bis-benzoxazolil-



306017

estilbeno de la fórmula (2) cabe señalar particularmente los que corresponden a una de las tres fórmulas siguientes:



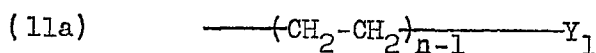
En la fórmula (10), T₁ hasta T₄ son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico ramificado, preferentemente con 8 átomos de carbono a lo sumo, como por ejemplo isopropilo, butilo terciario y los grupos alquílicos de las fórmulas (7a), (7b) y (7c), en cuyo caso uno por lo menos de los símbolos T₁ a T₄ denota un grupo alquílico ramificado y preferentemente con 8 átomos de carbono a lo sumo.



1964

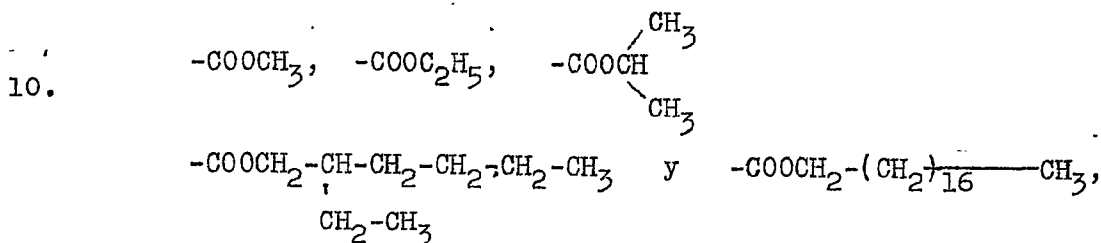
306017

U_1 , en la fórmula (11), representa un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula



n vale por 1 o 2 e Y_1 significa un grupo carboxílico libre o

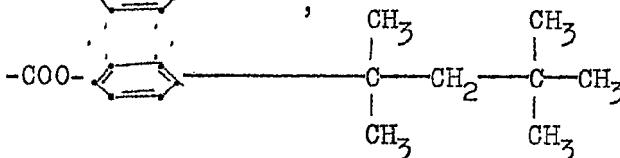
- 5. neutralizado (-COOH, sales amónicas, alcalinometálicas, alcalinotérreas o amínicas), un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico, preferentemente con 18 átomos de carbono a lo sumo en el radical alquílico, como por ejemplo



un grupo de éster alcoxialquílico de ácido carboxílico,

- 15. como en particular $-\text{COO}-(\text{C}_2-\text{C}_4)\text{alquileno}-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_2)\text{alquilo}$, un grupo de éster alquénílico de ácido carboxílico, preferentemente con 4 átomos de carbono a lo sumo en el radical alquénílico, por ejemplo $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, un grupo de éster arílico o aralquílico de ácido carboxílico, como por ejemplo

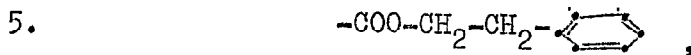
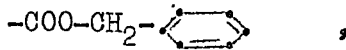
20.



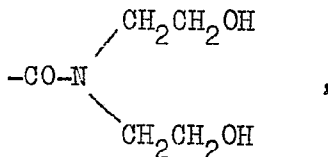
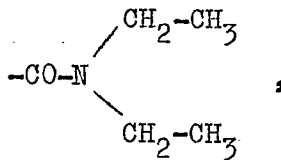
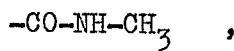
25.



306017

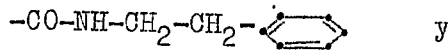
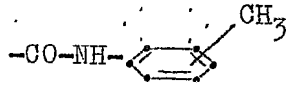


o un grupo carboxiamido, eventualmente substituido orgánica-
mente en el nitrógeno, como por ejemplo

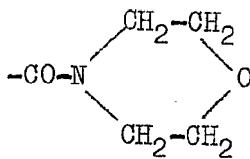




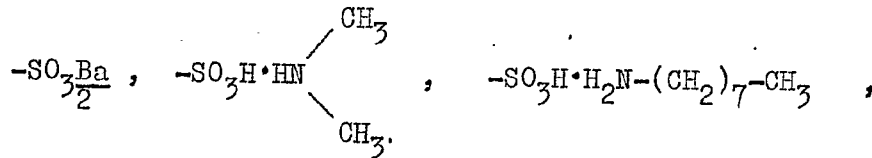
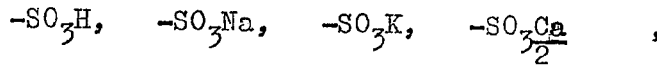
306017



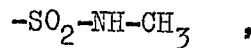
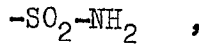
5.



En la fórmula (12), Q₁ significa cada vez un grupo de ácido sulfónico libre o neutralizado, como por ejemplo

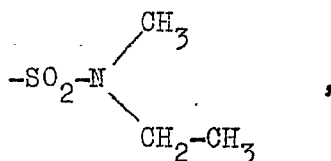
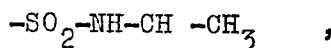


15. o un grupo sulfonamido, eventualmente substituido orgánicamente en el nitrógeno, como en particular

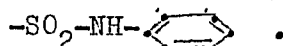
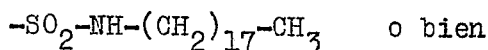
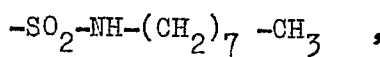




306017



5.



Los nuevos compuestos nde bis-oxazolil-estilbeno de la fórmula (1) pueden prepararse según diversos métodos, 10. por ejemplo según métodos ya de sí conocidos.

Un procedimiento de preparación consiste, verbi- gracia, en hacer reaccionar a temperaturas elevadas, por ejemplo de 120 a 330° C, con o sin precipitación intermedia y preferentemente en presencia de catalizadores, en la 15. proporción molar 2:1, por lo menos un compuesto o-oxiamino con un ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula



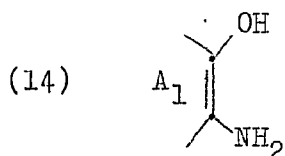
donde W representa un radical estilbénico ligado en posición 20. 4 y 4' al grupo carboxílico,



306017

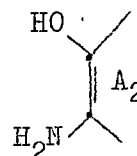
o con un derivado funcional de este ácido dicarboxílico, en particular un éster como el éster dietílico o un haluro de ácido como el cloruro de ácido, para lo cual se emplean compuestos o-oxiamino de las fórmulas

5.



y

(15)



donde A_1 y A_2 tienen el significado expuesto antes.

10. La reacción entre los componentes respectivos puede efectuarse con o sin precipitación intermedia, por calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo de 120 a 330°C, y ventajosamente en un gas inerte, por ejemplo en corriente de nitrógeno; eventualmente la reacción puede
15. llevarse a cabo en presencia de un catalizador. Catalizadores apropiados son, por ejemplo, el ácido bórico, el cloruro de zinc, el ácido p-toluensulfónico y asimismo los ácidos polifosfóricos, con inclusión del ácido pirofosfórico. Si se actúa con ácido bórico como catalizador, es
20. ventajoso emplearlo en cantidad de un 0,5 a 5% en relación al peso total de la masa reaccional. También pueden emplearse conjuntamente disolventes orgánicos polares de punto de ebullición alto, como por ejemplo la dimetilformamida y compuestos oxi alifáticos, eventualmente eterificados por
25. ejemplo dialquilcarbitoles, propilenglicol, éter monoetílico



306017

de etilenglicol o éter dietílico de dietilenglicol, y ésteres de punto de ebullición alto del ácido ftálico, como por ejemplo el éster dibutílico de ácido ftálico.

Pero también puede actuarse en dos etapas, con-

5. densando primeramente, a temperaturas elevadas, 1 mol de un ácido dicarboxílico de la fórmula (13) o un derivado funcional de este ácido dicarboxílico, en particular el bicloruro de ácido dicarboxílico, con 2 moles de compuesto o-oxiamino, en presencia de un disolvente orgánico como

10. el tolueno, los xilenos, el clorobenceno, el diclorobenceno o el nitrobenceno, y transformando luego a temperaturas elevadas, y eventualmente en presencia de un catalizador, los compuestos acílicos así obtenidos en los bis-oxazolil-estilbenos. Si se emplean bicloruros de ácido dicarboxílico

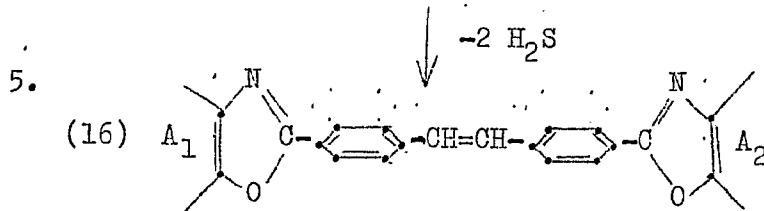
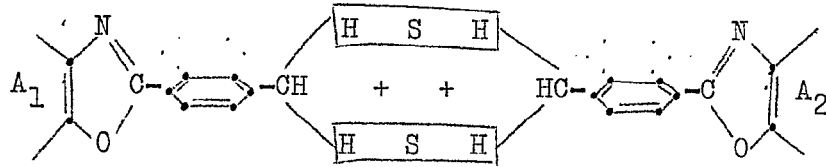
15. como materiales de partida, se los puede preparar inmediatamente antes de la condensación con el compuesto o-oxiamino y sin separarlos de los ácidos dicarboxílicos libres y el cloruro de tionilo en el disolvente donde luego se realiza la condensación.

20. También se puede llegar a nuevos compuestos de bis-oxazolil-estilbeno de la fórmula (1) calentando a temperaturas elevadas, por ejemplo de 270 a 320° C, mezclas de azufre y de 2-(p-metilfenil)-benzo- o -nafto-oxazoles.

25. Este procedimiento puede representarse esquemáticamente como sigue:

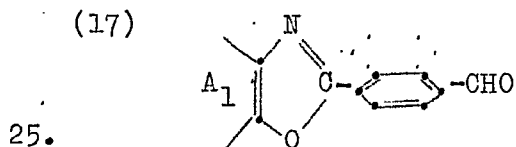


306017



10. Los 2-(p-metilfenil)-benz- o nafto-oxazoles que se han de utilizar en este procedimiento como materiales de partida pueden obtenerse por métodos ya de sí conocidos, verbigracia condensando a temperaturas elevadas, por ejemplo de 120 a 260°C, y preferentemente en presencia de catalizadores, como en particular el ácido bórico, un ácido p-tolil-carboxílico con el correspondiente compuesto o-oxiamino de la serie bencénica o naftalínica.

Los compuestos de la fórmula (16) pueden obtenerse también si, por métodos ya de sí conocidos, eventualmente con empleo de catalizadores, como por ejemplo el ácido bórico, alcoholatos alcalinos o piperidina, se hace reaccionar un aldehído de la fórmula



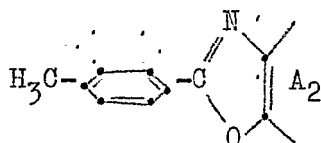


306017

con un 2-(p-metilfenil)-benzoxazol o -naftoxazol de la fórmula

(17a)

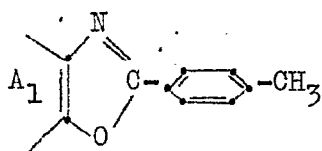
5.



donde A_1 y A_2 tienen el significado que ya se ha expuesto.

Los aldehidos de la fórmula (17) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de derivados apropiados del p-carboxilbenzaldehido con compuestos hidroxiamino de la fórmula (14), o/partir de 2-(p-metilfenil)-benzoxazoles o -naftoxazoles de la fórmula

(17b)

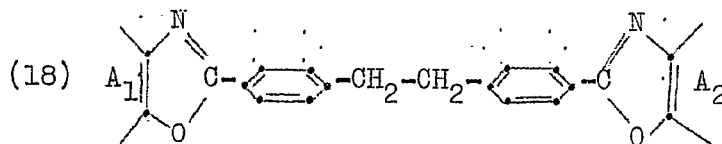


15. mediante oxidación con agentes oxidantes apropiados, como el ácido crómico, el cloruro de cromilo o el bióxido de manganeso, o mediante dihalogenación e hidrólisis consecutiva.

Otro procedimiento para la preparación de compuestos de bis-oxazolil-estilbeno de la fórmula (1) consiste en tratar bis-oxazolil-dihidroestilbenos, en particular los de la fórmula



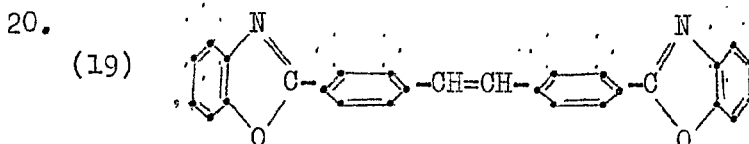
1964



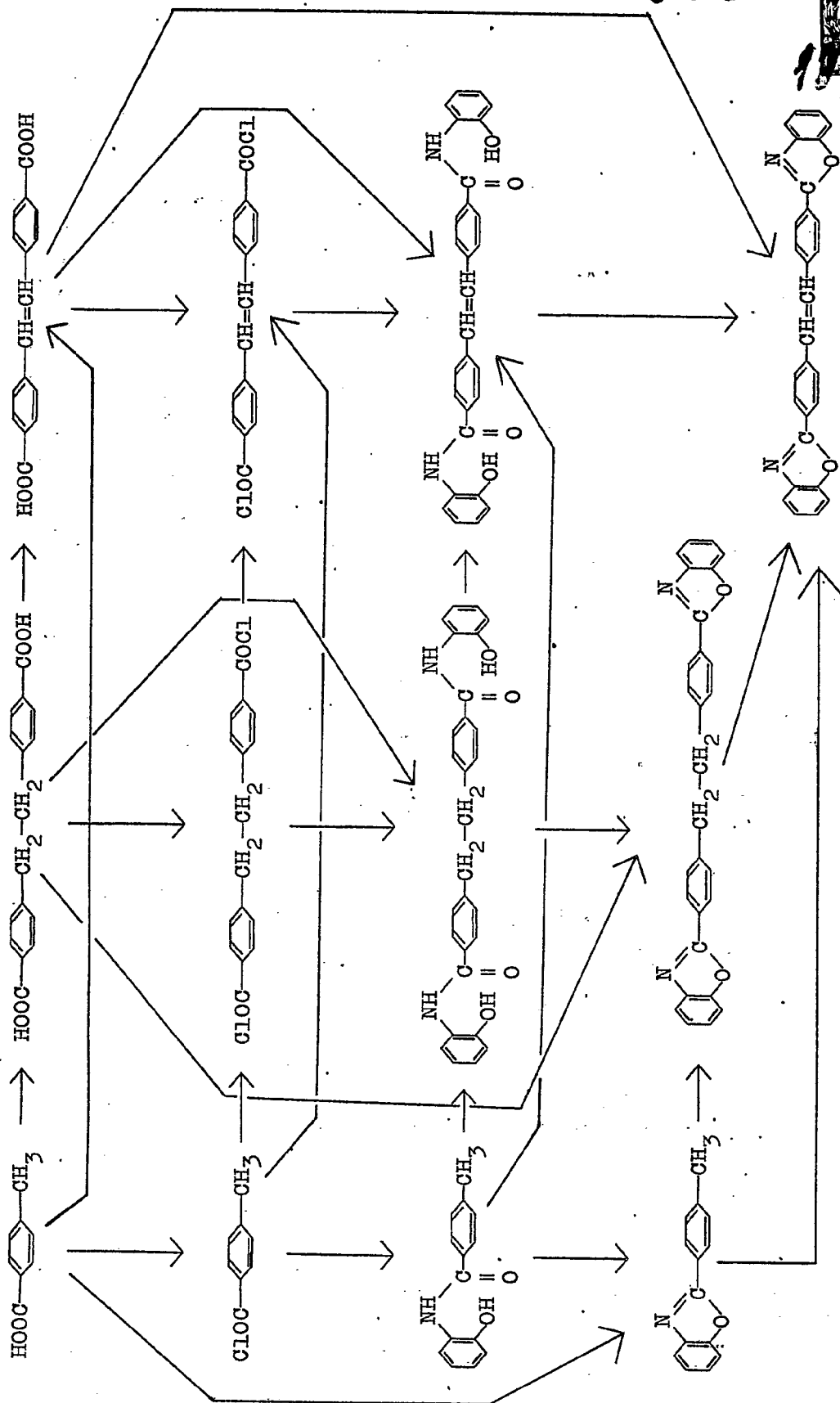
5. donde A_1 y A_2 son iguales o diferentes y cada uno representa un radical naftalínico o bencénico condensado con el anillo oxazólico de la manera señalada por las rayas de valencia,

10. con agentes deshidrogenantes, por ejemplo con azufre o con paladio y aire. Por ejemplo, pueden obtenerse compuestos de bis-oxazolil-dihidroestilbeno de la fórmula (18) mediante condensación de bicloruros de ácido dibencil-4,4'-dicarboxílico con compuestos o-oxiamino de la serie bencénica o naftalínica.

15. En el esquema que sigue se señalan vías que pueden adoptarse para llegar a compuestos de bis-oxazolil-estilbeno de la fórmula (1) de acuerdo con el invento. En aras de la simplicidad, se representan esquemáticamente las vías de preparación para un solo compuesto, a saber, el compuesto no ulteriormente substituido de la fórmula



306017





1964

306017

- Los nuevos compuestos de bis-oxazolil-estilbena de la composición descrita al principio tienen, en estado de disolución o de distribución fina, una fluorescencia más o menos marcada. Pueden emplearse para la aclaración
5. óptica de los más diversos materiales orgánicos. Por ejemplo, se obtienen buenos resultados en la aclaración de barnices de resina acrílica, barnices de resina alquídica, barnices de ésteres de celulosa (por ejemplo, barnices de acetilcelulosa) o barnices de hitrocelulosa. Pero los nuevos
 10. bis-oxazoles son aptos sobre todo para la aclaración óptica de fibras sintéticas, por ejemplo a base de ésteres de celulosa, propionato de celulosa o acetilcelulosa (diacetato o triacetato de celulosa; seda de acetato), y en particular a base de poliamidas (por ejemplo, nylon) y poliésteres o
 15. a base de poliolefinas como el polietileno, lo mismo que de películas, láminas, bandas o cuerpos moldeados a base de estos o de otros materiales, como poliestireno, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, alcohol polivinílico o éster polivinílico de ácidos orgánicos, por ejemplo
 20. acetato de polivinilo, y por último a base de celulosa regenerada, con inclusión de la lana celulósica. Los nuevos bis-oxazoles pueden emplearse también para aclarar fibras naturales, como por ejemplo el algodón y la lana.

Siempre que se hayan de aclarar ópticamente según

25. este invento fibras que pueden hallarse en forma de hebras o de filamentos continuos, en estado no elaborado y a modo de



306017

- madejas o de tejidos, se realiza con ventaja en medio acuoso en el que estén suspendidos los compuestos en cuestión. En ocasiones pueden añadirse durante el tratamiento agentes dispersantes, como por ejemplo jabones, éteres poliglicólicos
5. de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles, lejía residual de celulosa sulfítica o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos, eventualmente alquilados, con formaldehído. Resulta muy conveniente actuar en baño neutro, ligeramente alcalino o ácido. Asimismo es ventajoso que el
 10. tratamiento se desarrolle a temperaturas elevadas, de unos 50 a 100°C, por ejemplo a la temperatura de ebullición del baño o alrededor de ella (unos 90°C). Para el acabado de este invento entran también en consideración las soluciones en disolventes orgánicos.
 15. Los nuevos bis-oxazoles utilizables según este invento pueden además agregarse o incorporarse a los materiales antes de la deformación de éstos o durante ella. Así, en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados se los puede añadir a la masa de prensa o bien
 20. disolver o distribuir finamente en la masa para hilar antes de la hilatura. Los nuevos aclaradores pueden también agregarse a las mezclas de reacción antes de la policondensación, o durante la policondensación, para formar, por ejemplo, poliamidas o, en particular, poliésteres; o a las masas
 25. de polimerizado antes de la polimerización, o durante la



306017

polimerización, de los monómeros, como por ejemplo el acetato de vinilo o el estireno.

Los nuevos bis-oxazoles se distinguen por estabilidad frente al calor, solidez a la luz y resistencia a la migración sumamente buenas.

La cantidad de los nuevos bis-oxazoles utilizables según este invento, en relación al material que se ha de aclarar ópticamente, pueden variar dentro de amplios límites. Aún con cantidades muy pequeñas, por ejemplo de 0,005 % en ciertos casos, puede lograrse ya un efecto manifiesto y perdurable. Pero también cabe emplear cantidades hasta un 0,5 % y más.

Los nuevos bis-oxazoles que sirven de aclaradores pueden emplearse también de la manera siguiente:

15. a) En mezcla con colorantes o pigmentos o como adición a baños tintóreos, pasta de estampar, pasta de mordentar o pastas de reserva. Asimismo, para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o mordentados.
- b) En mezcla con los llamados "carriers", antioxidantes, antiactínicos, estabilizadores térmicos, blanqueadores químicos o como adición a baños de blanqueo.
- c) En mezcla con agentes aprestantes, como almidón o aprestos aseguibles por vía sintética. Los productos de este invento pueden también agregarse ventajosamente a los líquidos utilizados para lograr un aca-



306017

bado inarrugable.

- d) En combinación con detergentes. Los detergentes y los aclaradores pueden agregarse por separado a los baños de lavado que se utilicen. También es ventajoso emplear detergentes que tengan ya mezclado el aclarador.
5. Como detergentes son aptos, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato, como por ejemplo las de bencimidazoles sulfonados, substituídos en el átomo 2 de carbono por radicales de alquilo superior;
10. las sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfotáltico con alcoholes grasos superiores; las sales de sulfonatos de alcoholes grasos, ácidos alquilaril-sulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxi- o amino-sulfónicos alifáticos.
15. Asimismo puede recurrirse a detergentes des-ionizados, por ejemplo a éteres poliglicólicos que se deriven de óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas grasas.

- Si el procedimiento aquí expuesto se combina con
20. otros métodos de tratamiento o de acabado, es ventajoso que el tratamiento combinado se realice con ayuda de preparados idóneos. Estos preparados estables se caracterizan por contener compuestos de la fórmula (1), indicada al principio, así como dispersantes, detergentes, carriers, colorantes,
25. pigmentos ó aprestantes.



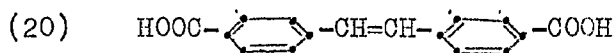
- 21 -
306017

Los compuestos de la fórmula (1), indicada al principio, pueden emplearse además ya fijados a un material de soporte que se halla finamente dividido. También pueden usarse como destelladores para diversos fines del arte fotográfico, como por ejemplo para la reproducción electrofotográfica, o para supersensibilización.

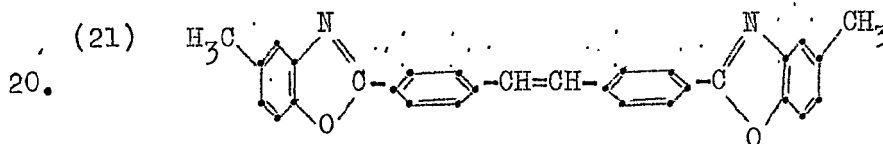
En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

10. E J E M P L O 1

5 partes de 1-hidroxil-2-amino-4-metil-benceno se agitan a temperatura de 240 a 245°, durante 3 horas, con 5,4 partes de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula



15. y 75 partes de ácido polifosfórico. A continuación se vierte sobre 300 partes de agua, con lo que se precipita en forma de cristales amarillos el producto de la fórmula,



Rendimiento: unas 8 a 9 partes.

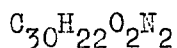


1904

- 22 -

306017

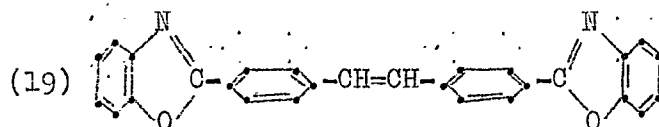
Después de dos recristalizaciones en dimetilformamida/alcohol, el producto analítico funde a temperatura de 272 a 273° C.



5. calculado: C 81,43% H 5,01% N 6,33%
 hallado : C 81,22% H 5,24% N 6,47%

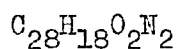
Si en lugar de 1-hidroxi-2-amino-4-metil-benceno se emplea la cantidad correspondiente de 1-hidroxi-2-amino-benceno, se obtiene el producto de la fórmula

10.



con igual pureza y rendimiento.

15. Punto de fusión: 358 a 360° C.

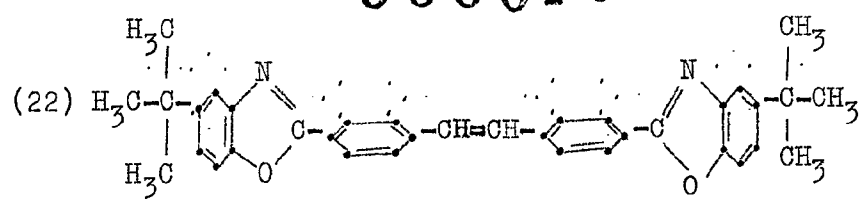


- calculado: C 81,14% H 4,38% N 6,76%
 hallado : C 81,23% H 4,45% N 6,90%

20. Si en lugar de 1-hidroxi-2-amino-4-metil-benceno se emplea la cantidad correspondiente de 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutil-benceno, se obtiene el producto de la fórmula

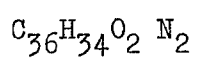


306017



5. con igual pureza y rendimiento.

Punto de fusión: 312 a 314 C.



calculado: C 82,10% H 6,51% N 5,32%

hallado: C 81,61% H 6,52% N 5,19%.

10. E J E M P L O 2

7,63 partes de bicloruro de ácido estilbendicarboxílico, 6,15 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-metil-benceno y 100 volúmenes de o-diclorobenceno se calientan a 180°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante 3 horas, y se prosigue

15. agitando a dicha temperatura hasta que cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico. Esto tarda alrededor de una hora. Después de enfriar, filtrar por succión, lavar con tetracloruro de carbono y secar, se obtienen 11,06 partes de un polvo amarilloverdoso, de punto de fusión 328 - 330°C

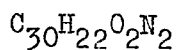
20. Se disuelve este polvo, junto con 0,1 parte de anhídrido de ácido bórico, bajo atmósfera de nitrógeno y a 280°C, en 50 volúmenes de ftalato de dibutilo y se agita durante 5 minutos a temperatura de 325 a 330°C, lo que



306017

hace que se destilen agua y un poco de ftalato de dibutilo.

Después de enfriar, filtrar por succión, lavar y secar, se obtienen 9,05 partes del compuesto de la fórmula (21), en forma de cristales amarillos con punto de fusión 320 a 332° C, que después de dos recristalizaciones en triclorobenceno funden a temperatura de 325 a 340° C y manifiestan los siguientes datos analíticos



calculado: C 81,43% H 5,01% N 6,33%

10. hallado : C 81,16% H 4,84% N 6,30%.

La sublimación en alto vacío da un producto cristalino, de color amarillo brillante y con punto de fusión 280 a 290° C, que manifiesta los mismos datos microanalíticos:

15. hallado: C 81,14% H 5,00% N 6,24%

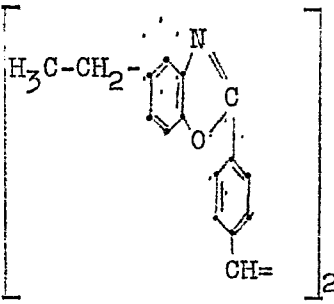
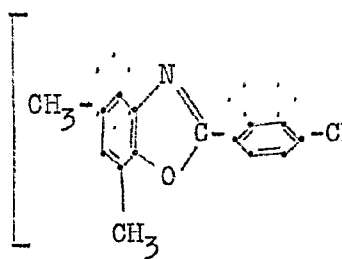
De manera análoga y con igual rendimiento se obtienen, partir de los correspondientes aminofenoles substituidos, los compuestos que a continuación se resumen



306017

Nº	fórmula	Aspecto Purificación	Punto de fusión en °C	Análisis
(23)		cristales de color amarillo brillante después de sublimación en alto vacío	296 a 330	$C_{30}H_{22}O_2N_2$ Cal. C 81,43 H 5,01 N 6,33 Hall. C 80,97 H 4,83 N 6,52
(24)		cristales de color amarillo brillante después de sublimación en alto vacío	308 a 315	$C_{30}H_{22}O_2N_2$ Cal. C 81,43 H 5,01 N 6,33 Hall. C 81,17 H 4,91 N 5,88
(25)		cristales de color amarillo brillante después de sublimación en alto vacío	más de 370	$C_{32}H_{26}O_2N_2$ Cal. C 81,68 H 5,57 N 5,95 Hall. C 81,38 H 5,70 N 6,07
(26)		cristales amarillos después de sublimación en alto vacío	233	$C_{32}H_{26}O_2N_2$ Cal. C 81,68 H 5,57 N 5,95 Hall. C 81,71 H 5,41 N 5,82



Nº	Fórmula	Aspecto Purificación	Punto de fusión en °C	Análisis
(27)		cristales de color amarillo pajizo a partir del diclorobenceno	332 a 340	$C_{34}H_{30}O_2N_2$ Cal. C 81,90 H 6,06 N 5,62 Hall. C 81,74 H 6,13 N 5,64
(28)		agujetas amarillas y afieltradas a partir del diclorobenceno	308 a 309	$C_{32}H_{26}O_2N_2$ Cal. C 81,68 H 5,57 N 5,95 Hall. C 81,46 H 5,67 N 6,08



306017

E J E M P L O 3

- 26,8 partes de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, 500 volúmenes de diclorobenceno, 70 volúmenes de cloruro de tionilo y 3 gotas de piridina se agitan durante 3 horas a
5. temperatura de 90 a 95°C en el refrigerador de reflujo y luego se destila el cloruro de tionilo y se trata la solución con 33,0 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutilbenceno. Se agita la mezcla durante la noche a temperatura de reflujo y
10. luego se la enfría, se la filtra por succión y se la seca en vacío. Se obtienen 47,2 partes de un polvo de color amarillogrisáceo, con punto de fusión 314 a 315° C. Se calienta este polvo a 330° C en 150 volúmenes de ftalato de dibutilo, lo que hace que se destilen 3,4 partes de agua, y, después de enfriar, filtrar por succión y lavar con al-
15. cohol, se obtienen 37,6 partes del compuesto de la fórmula (22), en forma de cristales amarillos con punto de fusión 314 a 316° C. La recristalización en triclorobenceno, con ayuda de carbón activo y tierra decolorante, da cristales de color amarillo brillante y punto de fusión 316 a 318°C.
20. De manera análoga se obtienen, a partir de los correspondientes aminofenoles, los compuestos siguientes:



306017

Nº	Fórmula	Aspecto Purificación	Punto de fusión en °C	Análisis
(29)		cristales verdiazules, a partir de percloroetileno	306 a 308	$C_{44}H_{50}O_2N_2$ Calc. C 82,72 H 7,89 N 4,39 Hall. C 82,31 H 7,87 N 4,19
(30)		cristales de color amarillo claro, a partir de percloroetileno	245 a 249	$C_{46}H_{38}O_2N_2$ Calc. C 84,89 H 5,89 N 4,30 Hall. C 85,02 H 5,92 N 4,38



306017

Nº	Fórmula	Aspecto Purificación	Punto de fusión en °C	Análisis
(31)		hojuelas brillantes de color amarillento claro a partir de tetracloroetileno	278 a 280	$C_{34}H_{30}O_2N_2$ Calc. C 81,90 H 6,06 N 5,62 Hall. C 82,25 H 6,13 N 5,54
(32)		pajuelas de color amarillo pálido, a partir de percloroetileno	271 a 273	$C_{36}H_{34}O_2N_2$ Calc. C 82,10 H 6,51 N 5,32 Hall. C 81,72 H 6,51 N 5,32
(33)		agujetas de color amarillo brillante a partir de tetracloroetileno	239 a 241	$C_{36}H_{34}O_2N_2$ Calc. C 82,10 H 6,51 N 5,32 Hall. C 82,01 H 6,74 N 5,53

306017



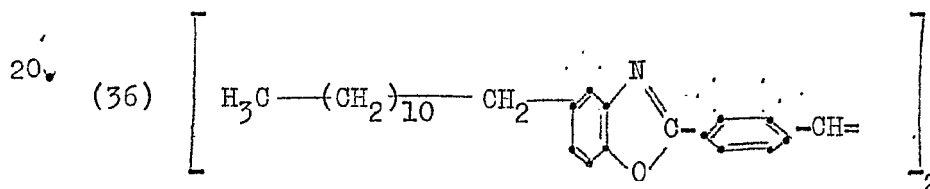
Nº	Fórmula	Aspecto Purificación	Punto de fusión en °C	Análisis
(34)		polvo cristallino de color amarillo claro, a partir de diclorobenceno	296 a 297	$C_{42}H_{30}O_2N_2$ Calc. C 84,82 H 5,09 N 4,71 Hall. C 84,95 H 5,09 N 4,72
(35)		agujetas amarillentas, a partir de tolueno	332 a 334	$C_{46}H_{54}O_2N_2$ Calc. C 82,84 H 8,16 N 4,20 Hall. C 82,57 H 8,33 N 4,46



306017

E J E M P L O 4

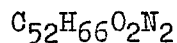
Se agitan a temperatura de 90 a 95° C, en el refrigerador de reflujo, 5,36 partes de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, 100 volúmenes de diclorobenceno, 14 volúmenes de cloruro de tionilo y 1 gota de piridina. Al cabo de 3 horas se destila el cloruro de tionilo en exceso, se trata la solución límpida con 11,2 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-dodecilbenceno y se agita la mezcla a 170° C y bajo atmósfera de nitrógeno durante 16 horas. A continuación se añaden 25 volúmenes de triclorobenceno y se destila el diclorobenceno hasta una temperatura interna de 210° C aproximadamente. Se recoge la fusión en tetracloruro de carbono abundante y se la filtra por una columna de cloruro de aluminio de actividad cromatográfica I. Después de evaporar el filtrado se obtienen 8,7 partes de una masa amarilla. Se la recrystaliza varias veces en dioxano, con empleo de carbón activo y tierra decolorante, y se obtiene el compuesto de la fórmula



en forma de un polvo cristalino, de color amarillo claro y punto de fusión 190 a 192° C.



306017

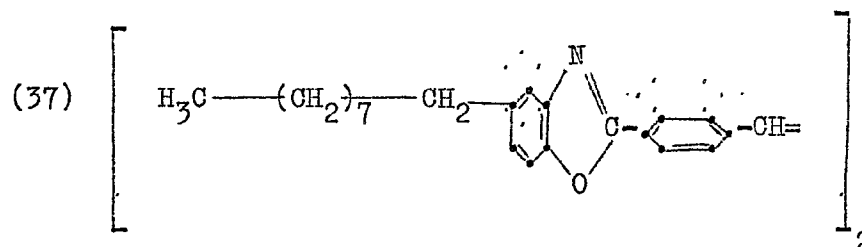


calculado: C 83,15% H 8,86% N 3,73%

hallado: C 82,92% H 8,46% N 3,88%

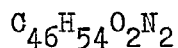
De manera análoga se obtiene el compuesto de la

5. fórmula



10. Cristales de color amarilloverdoso.

Punto de fusión: 204 a 206° C.



Calculado: C 82,84% H 8,16% N 4,20%

Hallado : C 82,50% H 8,05% N 4,28%.

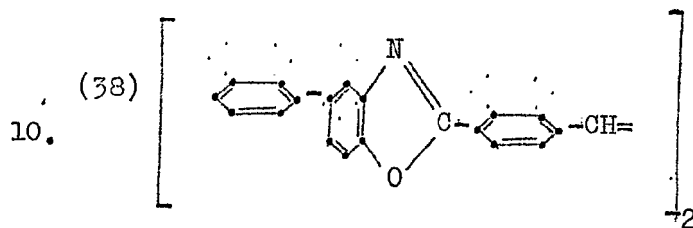
15. E J E M P L O 5

Se agitan a temperatura de reflujo, durante una noche, 7,63 partes de bicloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, 9,25 partes de 3-amino-4-hidroxidifenilo y 100 volúmenes de diclorobenceno. Se enfría la suspensión, de color amarillo, se la filtra por succión, se la lava con tetracloruro de carbono y se la seca. Las 14,45 partes

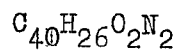


306017

de polvo amarillo con punto de fusión 347 a 350°C que se obtienen se funden en corriente de nitrógeno y se calientan durante 3 minutos a unos 360°, con lo cual se desprende un poco de agua. Después de recristalización en ftalato de dibutilo y sublimación consecutiva en alto vacío por encima de 300°C, se obtienen 7,0 partes del compuesto de la fórmula



en forma de cristales de color amarillo claro, brillantes, con punto de fusión 340 a 344 °C.

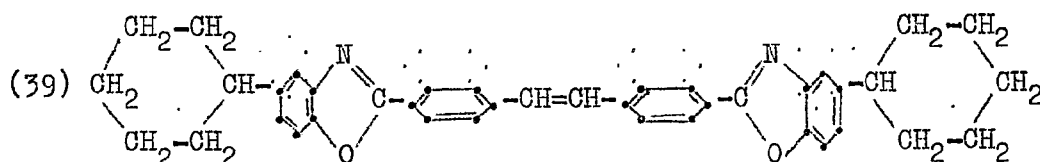


15. Calculado: C 84,78% H 4,63% N 4,94%
 Hallado: C 84,56% H 4,63% N 4,86%.

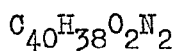
De manera análoga se obtienen, a partir de los correspondientes o-aminofenoles, los compuestos de las fórmulas:



306017

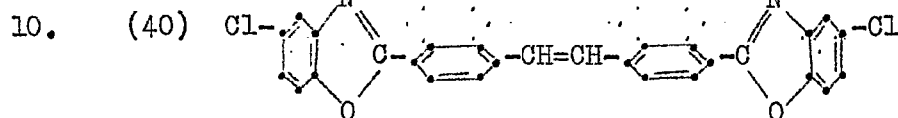


5. en forma de pajuelas de color amarillo pálido, que funden por encima de 350° C; a partir de diclorobenceno.

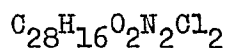


Calculado: C 83,01% H 6,62% N 4,84%

Hallado: C 82,77% H 6,72% N 4,91%



15. en forma de polvo microcristalino y de color amarillo sucio, que funde a temperatura de 302 a 305° C; a partir de trichlorobenceno



Calculado: C 69,58% H 3,34% N 5,80%

Hallado: C 69,27% H 3,44% N 5,58%



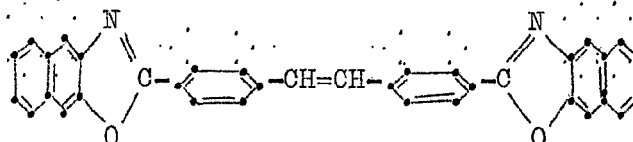
1964

306017

E J E M P L O 6

- Se calientan a 180°C, en 100 volúmenes de dicloro-
benceno, 7,63 partes de bicloruro de ácido estilben-4,4'-di-
carboxílico y 7,85 partes de 2-amino-3-hidroxi-naftalina y
5. se termina el desdoblamiento de ácido clorhídrico mediante
agitación durante 2 horas a dicha temperatura. Después de
enfriamiento, filtración por succión, lavado y secado se
obtienen 12,95 partes de un polvo verdoso, cuyo punto de
fusión se halla por encima de 360° C. Se calienta el producto
10. a 330° C en corriente de nitrógeno, en presencia de 0,5 par-
tes de anhídrido bórico en 80 volúmenes de ftalato de dibu-
tilo, y se la mantiene durante 5 minutos a dicha temperatura,
con lo cual se destilan unos 10 volúmenes de una mezcla de
agua y ftalato de dibutilo. Después de enfriar, filtrar por
15. succión, lavar con tetracloruro de carbono y secar, se ob-
tienen 10,54 partes del compuesto de la fórmula

(41)



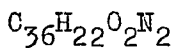
20.

en forma de un polvo de color amarilloverdoso, que no se des-
compone hasta más de 400° C. Dos recristalizaciones en
ftalato de dibutilo dan un polvo de color amarillo sucio,



306017

que manifiesta los siguientes datos analíticos:

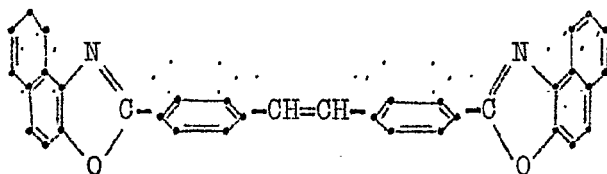


Calculado: C 84,03% H 4,31% N 5,44%

Hallado: C 83,80% H 4,50% N 5,39%

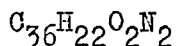
5. De manera análoga se obtiene, a partir de la 1-amino-2-hidroxi-naftalina, el compuesto de la fórmula

(42)



10.

en forma de agujetas de color amarillo de limón, que funden por encima de los 330° C, a partir de diclorobenceno.



15.

calculado: C 84,03% H 4,31% N 5,44%

hallado: C 83,60% H 4,42% N 5,40%



306017

E J E M P L O 7

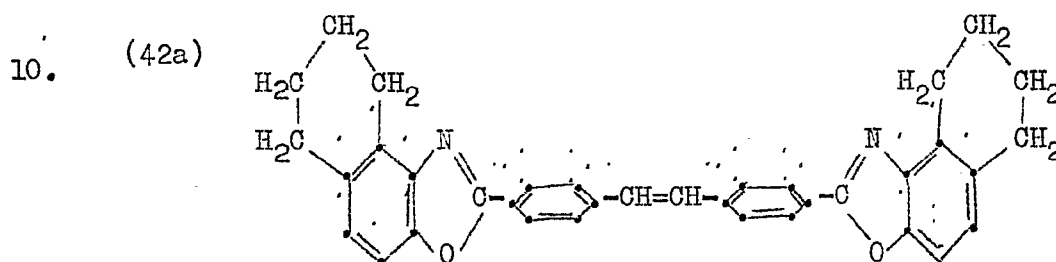
- Se suspenden en 3500 volúmenes de diclorobenceno seco 305 partes de cloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, pulverizado, y 330 partes de l-amino-2-hidroxi-5,6,7,8-tetrahidronaftalina. Después de expulsar de la instalación el oxígeno atmosférico mediante insuflación de nitrógeno, se calienta la mezcla reaccional a temperatura de reflujo y agitando bien, en el curso de 1 hora. A 145-150° C se inicia un intenso desprendimiento de ácido clorhídrico, que se termina al cabo de dos horas de ebullición. Se enfria hasta 100°C la suspensión tenue, de color pardo-beige, y se hacen afluir, agitando bien, 4000 volúmenes de metanol. Se filtra por succión a temperatura ambiente (unos 20° C) y se lava con metanol hasta que las lavazas salen incoloras.
- 5.
- 10.
15. Después de secar, se agita el residuo con 1500 volúmenes de ftalato de dibutilo, se calienta con la llama libre en corriente de nitrógeno a 300-305°C y se agita durante 5 minutos a esta temperatura. A 270-280° C se desprende agua y la suspensión, de color pardo claro, se convierte en una solución oscura.
- 20.
- Se deja enfriar hasta 100°C y, agitando bien, se hacen afluir a la suspensión viscosa 2000 volúmenes de metanol
- Se filtra por succión, a temperatura ambiente
25. (unos 20°C) el precipitado de color verdeamarillento y



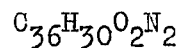
306017

5. luego se lava el filtrado a fondo con metanol, y se le hierve brevemente con 2500 volúmenes de metanol. Después de filtrar por succión, lavar con metanol y secar, se obtienen unas 36 partes de polvo amarilloverdoso, con punto de fusión 270 a 280°C.

Dos cristalizaciones en diclorobenceno, decolorando con tierra decolorante, y cristalización en dimetilformamida dan el compuesto de la fórmula



15. en forma de hojuelas de color amarillo de limón, con punto de fusión 282 a 285° C.



20.	Calculado:	C	82,73%	H	5,79%	N	5,36%
	Hallado:	C	82,45%	H	5,60%	N	5,28%

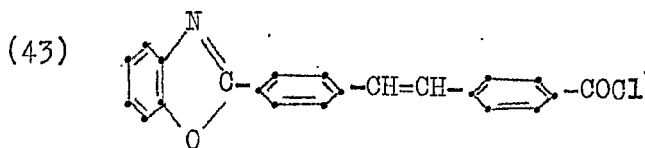


306017

E J E M P L O 8

A temperatura de reflujo y excluyendo el aire y la humedad, se agitan 3,59 partes del compuesto de la fórmula

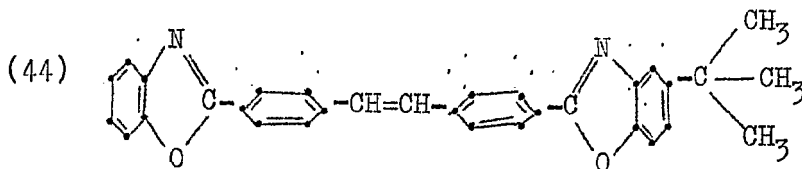
5.



con 165 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutilbenceno en 60 volúmenes de diclorobenceno. Luego se añaden a la

10. solución 20 volúmenes de ftalato de dibutilo y se calienta la mezcla a 330°C con destilación de diclorobenceno y del agua de la reacción. Después de enfriar a temperatura ambiente (unos 20°C), filtrar por succión, lavar con alcohol etílico y secar, se obtienen 4,2 partes del compuesto de la

15. fórmula

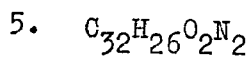


20. en forma de un polvo verdoso, de punto de fusión 275 a 279° C.



306017

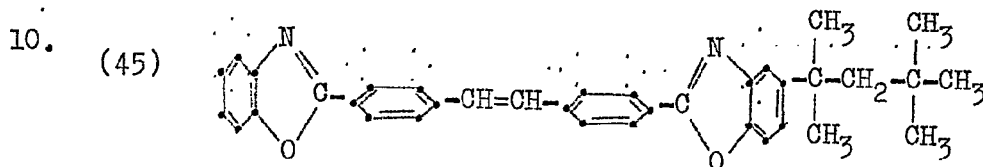
La recristalización en diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da cristales de color amarillo pálido y punto de fusión 299 a 300° C, que manifiestan los siguientes datos analíticos



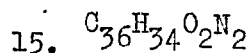
Calculado: C 81,68% H 5,57% N 5,95%

Hallado: C 81,41% H 5,81% N 5,94%

De manera análoga se obtienen los compuestos de las fórmulas

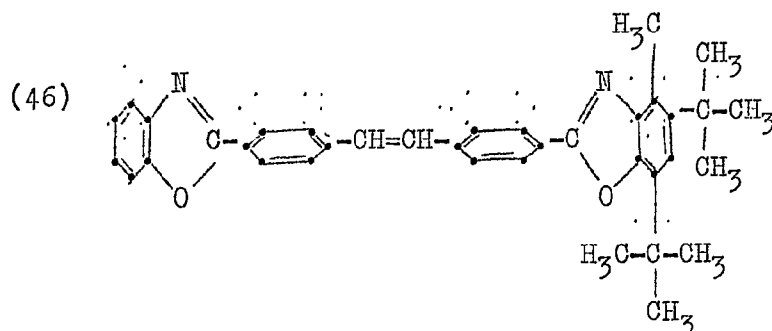


en forma de cristales de color amarillo claro y punto de fusión 180 a 181° C



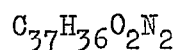
Calculado: C 82,10% H 6,51% N 5,32%

Hallado: C 81,29% H 6,45% N 5,21%



5.

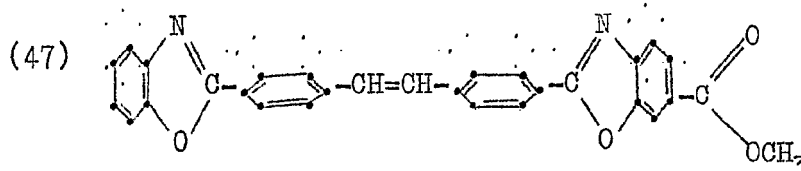
en forma de hojuelas de color amarillo claro y punto de fusión 266 a 267° C; en tolueno/alcohol.



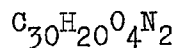
Calculado: C 82,19% H 6,71% N 5,18%

Hallado: C 82,13% H 6,60% N 5,13%

10.



en forma de un precipitado cristalino de color amarillo,
15. que funde por encima de 305° C; a partir de diclorobenceno.

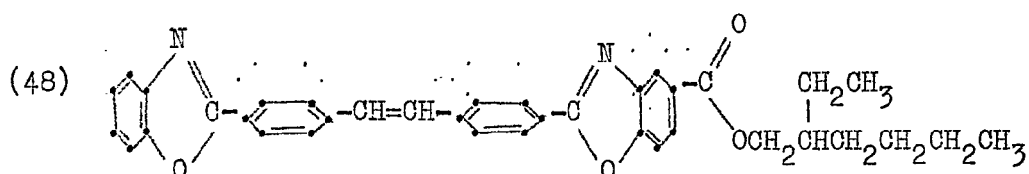


Calculado: C 76,26% H 4,27% N 5,93%

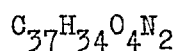
C 76,20% H 4,39% N 6,04%



306017



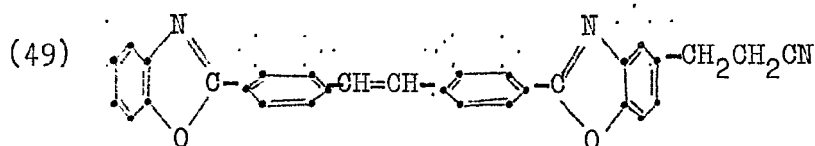
5. en forma de agujetas de color amarillo claro, que funden por encima de 310° C; a partir de dioxano.



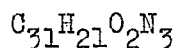
Calculado: C 77,87% H 6,01% N 4,91%

Hallado: C 78,04% H 6,09% N 5,25%

10.



15. en forma de agujetas amarillas, que funden por encima de 340° C; a partir de clorobenceno.



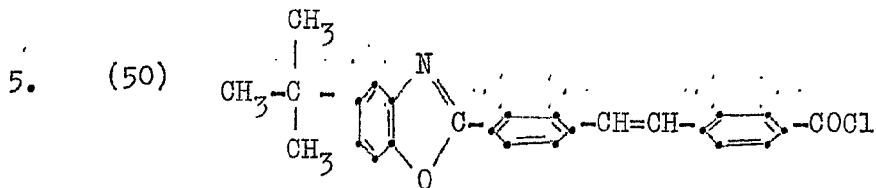
Calculado: C 79,64% H 4,53% N 8,99%

Hallado: C 79,39% H 4,66% N 9,01%

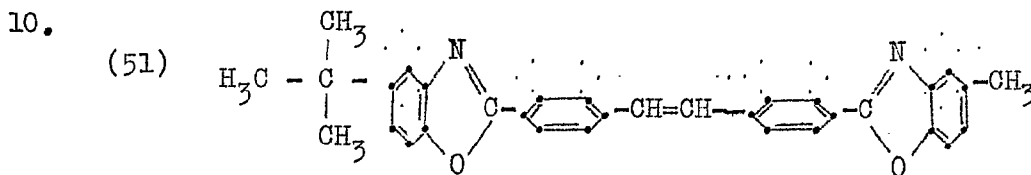


306017

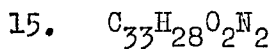
De manera análoga se obtiene, a partir del cloruro de ácido de la fórmula



y de 1-amino-2-hidroxi-4-metilbenceno, el compuesto de la fórmula



en forma de cristales de color amarillo claro y punto de fusión 320 a 330° C, a partir de triclorobenceno.



Calculado: C 81,79% H 5,82% N 5,78%

Hallado: C 81,82% H 5,82% N 5,77%

Los cloruros de ácido utilizados como material de partida se preparan de la manera siguiente :

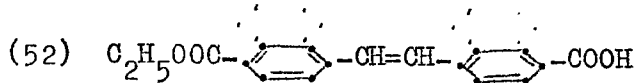
20. Se disuelven en 1000 volúmenes de alcohol etílico y 4000 volúmenes de dioxano 324 partes de éster dietílico de



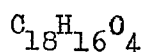
- 43 bis -

306017

- ácido estilben-4,4'-dicarboxílico y se trata la solución a 40°C, con 100 volúmenes de solución 10-n de hidróxido sódico. Después de una hora de agitación a 40°C, se enfría hasta temperatura ambiente (unos 20°C) la pasta originada, espesa
5. y de color crema, se la filtra por succión, se la lava con dioxano y se la exprime bien. La torta húmeda del filtro de succión se agita durante 2 horas en 10.000 volúmenes de ácido clorhídrico al 5%, se filtra por succión y se lava con agua hasta neutralidad. Luego se agita el filtrado bruto
10. en 2000 volúmenes de solución 1-n acuosa de trietanolamina durante 60 minutos y se aparta por filtración el material no disuelto. Se acidifica la solución con ácido clorhídrico concentrado, se filtra por succión el precipitado originado, se le lava hasta neutralidad y se le seca. Se obtienen alrededor de 231 partes del ácido monocarboxílico de la fórmula
- 15.



- en forma de polvo incoloro, cuyo punto de fusión depende
20. en alto grado de la rapidez del calentamiento (230 a 300°C).



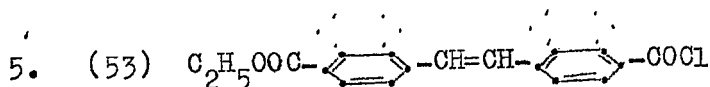
Calculado: C 72,96% H 5,44% N 21,60%

Hallado: C 72,75% H 5,40% N 21,34%

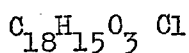


306017

Mediante calentamiento durante tres horas en exceso de cloruro de tionilo se obtiene a partir del ácido anterior, con un rendimiento del 97%, el cloruro de ácido de la fórmula



en forma de cristales incoloros, de punto de fusión 134 a 136° C a partir de tetracloroetileno.



Calculado: C 68,68% H 4,80% Cl 11,26%

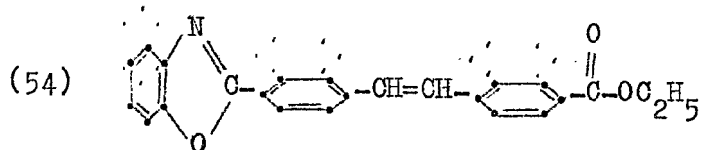
Hallado: C 68,28% H 4,83% Cl 11,54%.

31,4 partes del cloruro de ácido de la fórmula (53) y 11,0 partes de 1-hidroxí-2-aminobenceno se agitan a 136° C en 500 volúmenes de o-diclorobenceno seco, durante 15 horas, y luego se trata la solución obscura con 1 parte de ácido bórico, se la calienta a 180° C, con destilación de 300 volúmenes de o-diclorobenceno y 2 volúmenes de agua, y se la mantiene en agitación a dicha temperatura durante 2 horas.

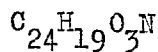
Después de enfriar, separar por succión, lavar con metanol y secar, se obtienen alrededor de 24,2 partes del compuesto de la fórmula



306017



en forma de polvo de color pardo claro y punto de fusión
 5. 210 a 220°C. La recristalización en tetracloroetileno,
 con ayuda de tierra decolorante, da un polvo cristalino de
 color amarillo, que funde a 227-229°C y que manifiesta los
 siguientes datos analíticos



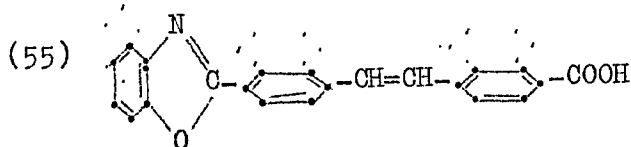
10. Calculado: C 78,03% H 5,18% N 3,79%
 Hallado: C 78,33% H 5,27% N 3,75%.

39,6 partes del éster etílico de la fórmula (54)
 se saponifican en 300 volúmenes de dioxano con 20 volúmenes
 de solución 10-n de hidróxido sódico, a 85-90°C, durante
 15. 4 1/2 horas. Después de añadir 100 volúmenes de metanol, se
 enfría hasta la temperatura ambiente (unos 20°C), se filtra
 por succión y se lava con metanol. El filtrado húmedo se
 recoge en 1000 volúmenes de dimetilformamida, se trata a 100°C
 20. C con 40 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, se en-
 fría, se filtra por succión, se lava y se seca. Se obtienen

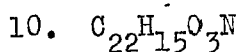


306017

alrededor de 32,2 partes del compuesto de la fórmula



5. en forma de polvo de color amarillo claro y punto de fusión 318 a 320°C. La sublimación en alto vacío a 285°C proporciona cristales de color amarillo claro, con punto de fusión inalterado:

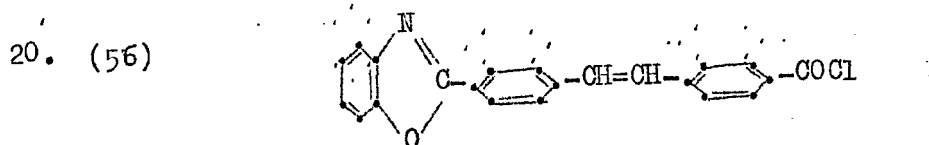


Calculado: C 77,40% H 4,34% N 4,10%

Hallado: C 77,30% H 4,60% N 4,18%

A veces el ácido se origina en una forma que funde a temperatura de 349 a 350°C.

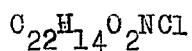
15. El ácido oxazolcarboxílico de la fórmula (55) se transforma de manera conocida, mediante ebullición en exceso de cloruro de tionilo y en presencia de cantidades catalíticas de piridina, con un rendimiento del 87 % aproximadamente, en el cloruro de ácido de la fórmula



Cristales amarillos, de punto de fusión 266 a 268°C, a partir de o-diclorobenceno.



306012

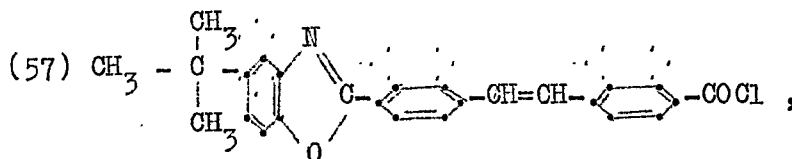


calculado: C 73,44% H 3,92% N 3,89%

hallado: C 73,42% H 4,04% N 3,86%

El cloruro de ácido de la fórmula

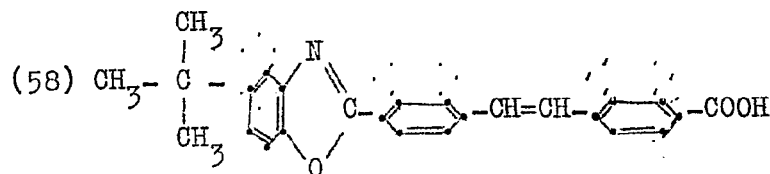
5.



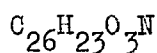
(cristales amarillos de punto de fusión 204 a 208° C, a

10. partir de clorobenceno) se obtiene de manera análoga pasando por los productos intermedios siguientes:

15.



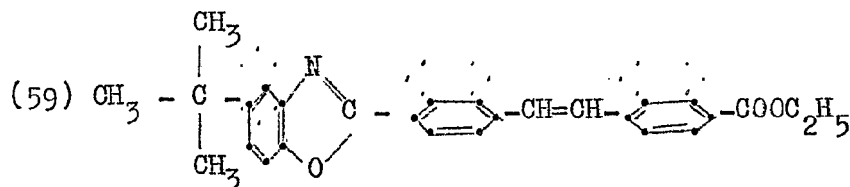
Cristales de color amarillo claro y punto de fusión 346 a 348° C, después de sublimación en alto vacío.



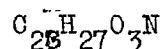
Calculado: C 78,57% H 5,83% N 3,52%

20.

Hallado: C 78,36% H 5,90% N 3,58%



25.



Calculado: C 79,03% H 6,40% N 3,29%

Hallado: C 79,12% H 6,40% N 3,45%

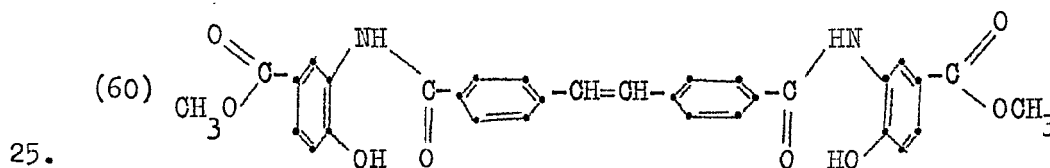
Cristales de color amarillo claro y punto de fusión 189 a 191° C, a partir de percloroetileno/metanol.



306017

EJEMPLO 9.

Se suspenden en 2500 volúmenes de diclorobenceno seco 305 partes de cloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, pulverizado, y 334 partes de éster metílico de ácido 3-amino-4-hidroxibenzoico. Después de expulsar el oxígeno atmosférico de la instalación mediante insuflación de nitrógeno, se calienta la mezcla reaccional a temperatura de reflujo y agitando bien, en el curso de una hora aproximadamente. A 145-150°C se inicia intenso desprendimiento de ácido clorhídrico, que se termina después de cuatro horas de ebullición en reflujo. Al cabo de 6 a 7 horas de ebullición en reflujo, se deja enfriar. El producto de la reacción se presenta entonces en forma de una pasta espesa y amarillenta. Se filtra por succión a la temperatura ambiente, se exprime bien y se lava consecutivamente con un poco de metanol. Para eliminar el diclorobenceno, se suspende el residuo del filtro en 5000 volúmenes de metanol y se calienta brevemente a temperatura de ebullición. Luego se filtra por succión a temperatura ambiente y se lava consecutivamente con metanol. Después de secar, se obtienen unas 533 partes del compuesto de la fórmula



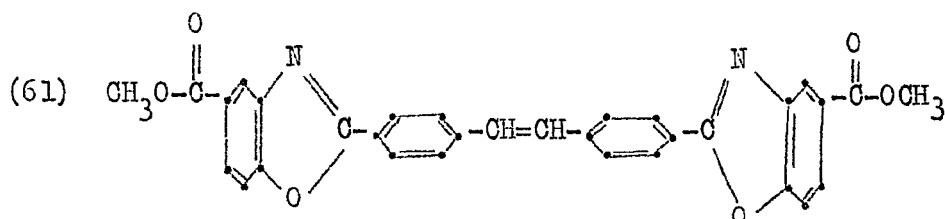


306017

en forma de polvo beige amarillento y punto de fusión 325 a 327°C (descomposición).

- 500 partes de este compuesto de la fórmula (60) se agitan en 2000 volúmenes de éster dibutílico de ácido ftálico. Luego se calienta la mezcla reaccional a 310°C en corriente de nitrógeno, durante 10 minutos, con lo cual se desprende agua y se origina una solución oscura. Se agita durante unos 5 minutos a temperatura de 310 a 320°C y seguidamente se deja enfriar. A 100°C, se introducen en la suspensión, espesa, 2000 volúmenes de metanol, se filtra por succión a temperatura ambiente y se lava consecutivamente con metanol. El residuo del filtro se hierve entonces brevemente con 5000 volúmenes de metanol, se vuelve a filtrar por succión, a temperatura ambiente, y se lava a fondo con metanol. Después de secar, se obtienen unas 466 partes de polvo de color amarillo verdoso. Cristalizando en diclorobenceno con empleo de tierra decolorante, se obtiene el compuesto de la fórmula

20.

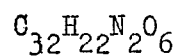


25.

en forma de polvo cristalino de color amarillo, que funde por encima de 280°C



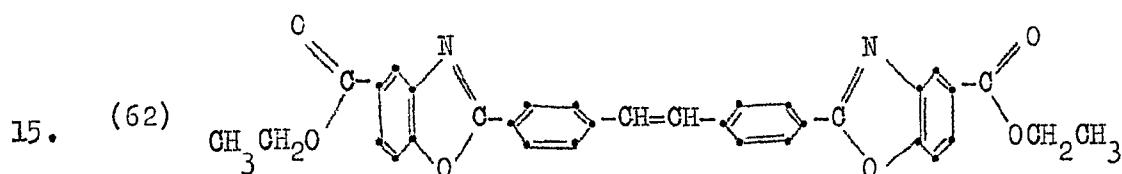
306017



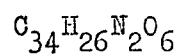
Calculado: C 72,44% H 4,18% N 5,28%

Hallado: C 72,35% H 4,12% N 5,26%

5. Si en lugar del éster metílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico se emplea el éster etílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico y se efectúa la condensación de manera análoga, se obtiene con rendimiento y pureza más o menos iguales, a partir de diclorobenceno, el compuesto de la fórmula
- 10.



20. en forma de polvo cristalino amarillo, que funde por encima de 275°C



Calculado: C 73,11% H 4,69% N 5,20%

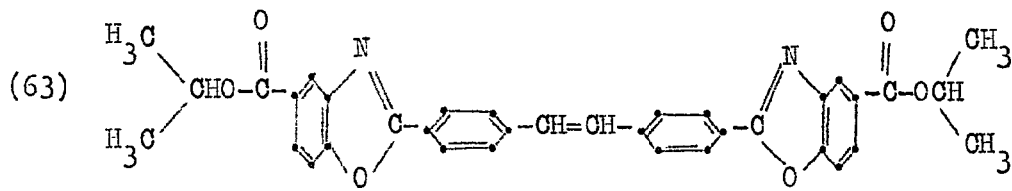
Hallado: C 72,94% H 4,70% N 5,04%

- 25.



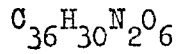
Si en la condensación anterior se emplea éster isopropílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico, se obtiene, a partir del diclorobenceno, el compuesto de la fórmula

5.



10.

en forma de polvo cristalino de color amarillo, que funde por encima de 270°C



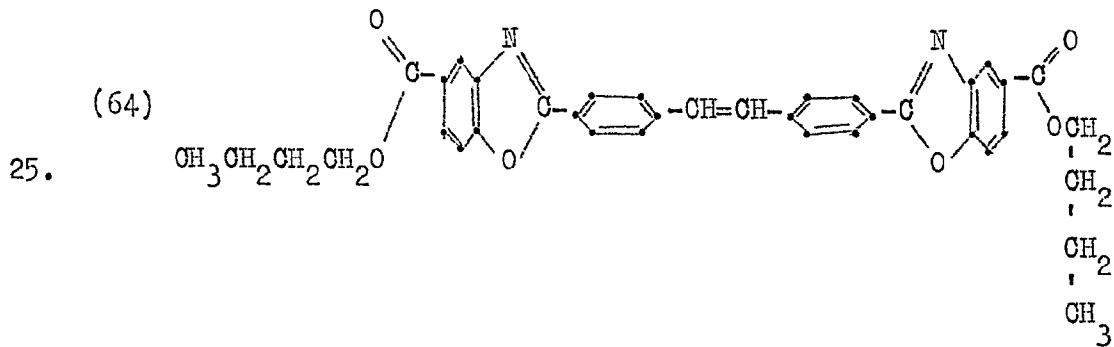
15.

Calculado: C 73,70% H 5,5% N 4,78%

Hallado: C 73,64% H 5,29% N 4,90%

Si en la condensación anterior se emplea éster butílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico; se obtiene, a partir de dioxano, el compuesto de la fórmula

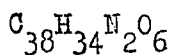
20.





306017

en forma de polvo amarillo cristalino, que funde por encima de 250°C



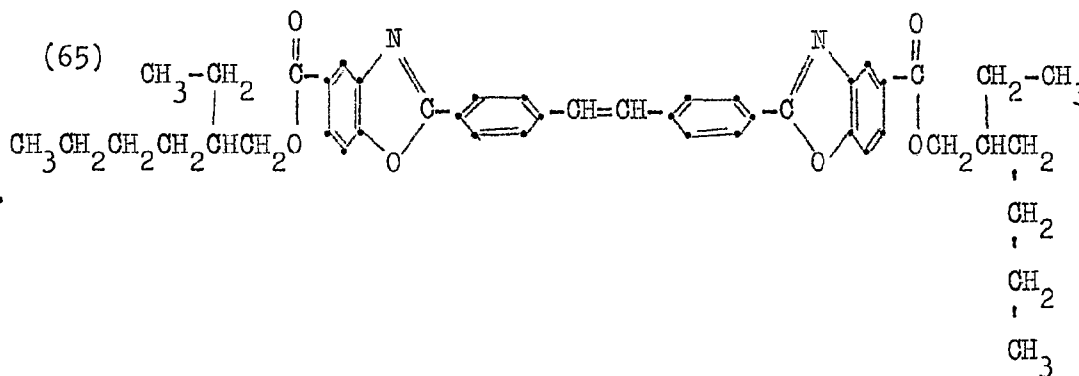
5.

Calculado: C 74,25% H, 5,58% N 4,56%

Hallado: C 73,98% H 5,55% N 4,78%

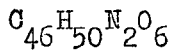
Si en la condensación anterior se emplea éster (2'-etil)-hexílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico, se obtiene, a partir de dioxano, el compuesto de la fórmula

10.



20.

en forma de hojuelas de color amarillo pálido, que funden por encima de 240°C



Calculado: C 76,00% H 6,93% N 3,85%

25.

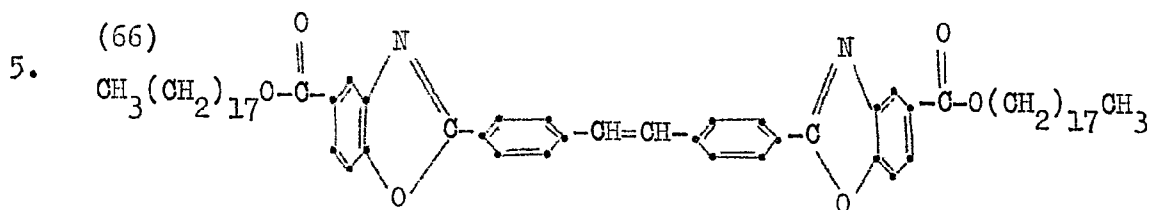
Hallado: C 76,27% H 6,85% N 4,03%

Si en la condensación anterior se emplea éster n-octadecílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico, se

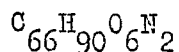


306017

obtiene, a partir de tolueno, el compuesto de la fórmula



10. en forma de polvo de color amarillo claro, que funde por encima de 240°C.



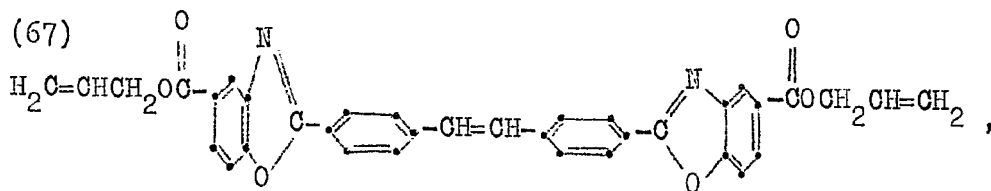
Calculado: C 78,69% H 9,00% N 2,78%

Hallado: C 78,87% H 9,91% N 2,63%

15.

Si en la condensación anterior se emplea éster alílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico, se obtiene, a partir de dimetilformamida, el compuesto de la fórmula

20.

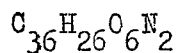


25.

en forma de polvo de color amarillo claro, que funde por encima de 270°C.



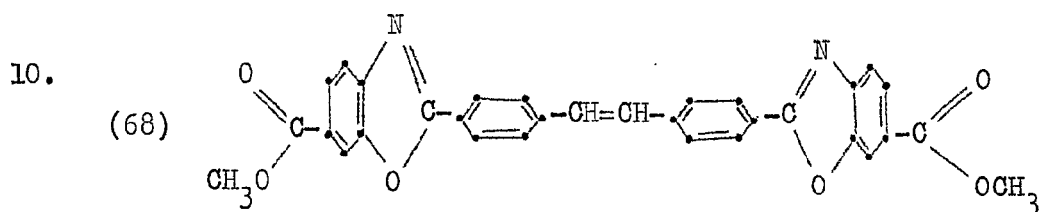
306017



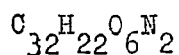
Calculado: C 74,21% H 4,50% N 4,81%

Hallado: C 73,96% H 4,66% N 4,85%

5. Si en la condensación anterior se emplea éster metílico del ácido 4-amino-3-hidroxi-benzoico, se obtiene, a partir de diclorobenceno, el compuesto de la fórmula



15. en forma de agujetas de color amarillo de limón, que funden por encima de 320°C, a partir de diclorobenceno.



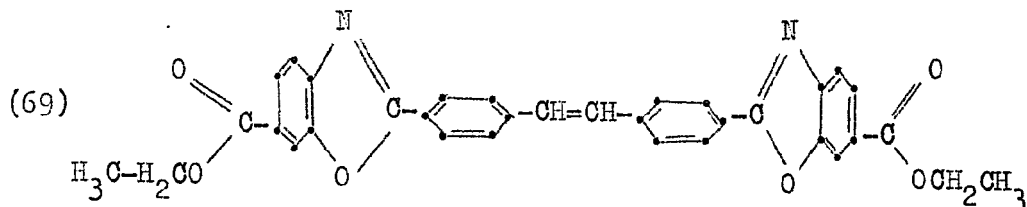
Calculado: C 72,44% H 4,18% N 5,28%

C 72,20% H 4,21% N 5,30%

20. Si en la condensación se emplea éster etílico de ácido 4-amino-3-hidroxi-benzoico, se obtiene, a partir de diclorobenceno, el compuesto de la fórmula

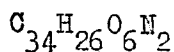


306017



5.

en forma de agujetas de color amarillo de limón, que funden por encima de 340°C.



10.

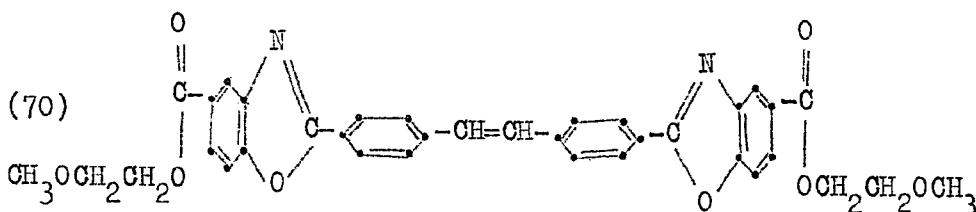
Calculado: C 73,11% H 4,69% N 5,02%

Hallado: C 72,97% H 4,79% N 5,11%

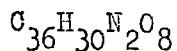
15.

Si en la condensación se emplea éster (2'-metoxi)-etilico de ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico, se obtiene, a partir de xileno, el compuesto de la fórmula

20.



25.



Calculado: C 69,89% H 4,89% N 4,53%

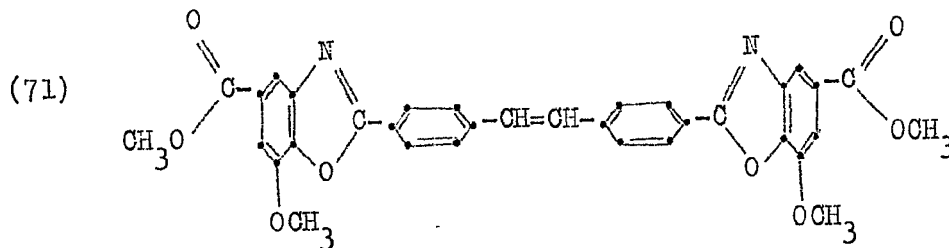
Hallado: C 70,03% H 4,88% N 4,62%



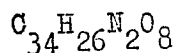
306017

Si en la condensación se emplea éster metílico de ácido 3-amino-4-hidroxi-5-metoxi-benzoico, se obtiene, a partir de diclorobenceno, el compuesto de la fórmula

5.



15. en forma de precipitado granuloso, de color amarillo pálido, que funde por encima de 350°C.



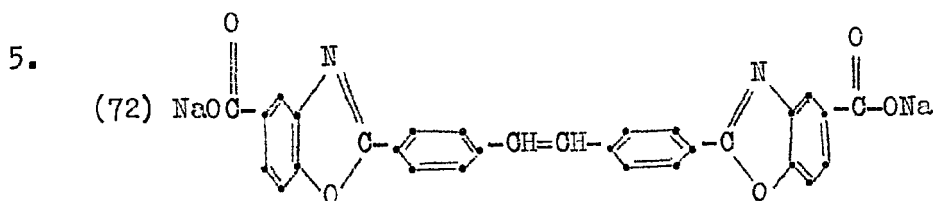
Calculado: C 69,14% H 4,44% N 4,74%
 Hallado: C 68,82% H 4,45% N 4,98%.

20. EJEMPLO 10.

Se disuelven 54 partes de sosa cáustica en 150 volúmenes de agua y se agrega la solución a una suspensión fina de 77,4 partes del compuesto de la fórmula (61) en 1200 volúmenes de éter monometílico de etilenglicol, Se calienta
 25. entonces durante 30 horas a temperatura de reflujo, se separa



luego, filtrando por succión, la sal disódica, de color amarillo obscuro, de la fórmula



10. a temperatura ambiente (unos 20°C) y se lava a fondo consecutivamente con metilcellosolve. Luego, para apartar el material de partida que todavía pueda hallarse, se extrae el residuo con 2000 volúmenes de o-diclorobenceno hirviente. Después de secar, se obtienen alrededor de 96 partes de un
15. polvo granuloso, de color amarillo obscuro, que no funde hasta los 350°C.

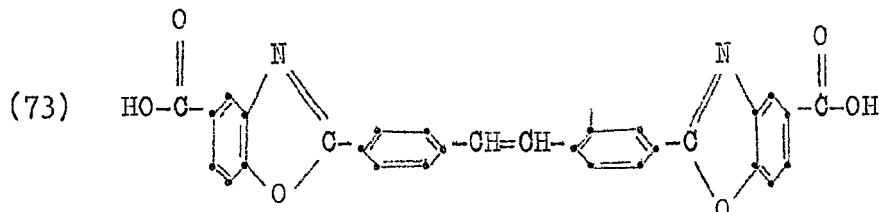
Se suspende entonces la sal disódica de la fórmula (72), finamente pulverizada, en 3000 volúmenes de agua hirviente, se agrega ácido clorhídrico diluido, hasta obtener reacción de intensa acidez congo, se agita en reflujo

20. durante una hora y después se deja enfriar. Se filtra por succión a temperatura ambiente y se lava con agua hasta neutralidad. Después de secar, se obtienen alrededor de

25. 68,4 partes del ácido dicarboxílico de la fórmula



396017



5.

en forma de polvo de color amarillo obscuro, que no funde hasta los 350°C. Se recristaliza este compuesto a partir de sulfóxido de dimetilo.

10.

EJEMPLO 11.

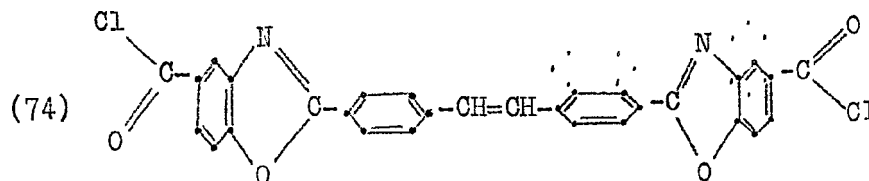
Se suspenden en 1500 volúmenes de clorobenceno 119,2 partes de ácido dicarboxílico de la fórmula (73), y, después de añadir 150 volúmenes de cloruro de tionilo y 5 volúmenes de dimetilformamida, se calienta durante 48 horas a temperatura de 90 a 95°C, al final de lo cual queda terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico. Se filtra por succión a temperatura ambiente (unos 20°C) y se lava consecutivamente con clorobenceno seco y con éter de petróleo. Después de secar, se obtienen alrededor de 118,6 partes de un polvo amarillo, que funde a 330°C con descomposición.

15.

20.

La cristalización en clorobenceno proporciona el cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula

25.





306017

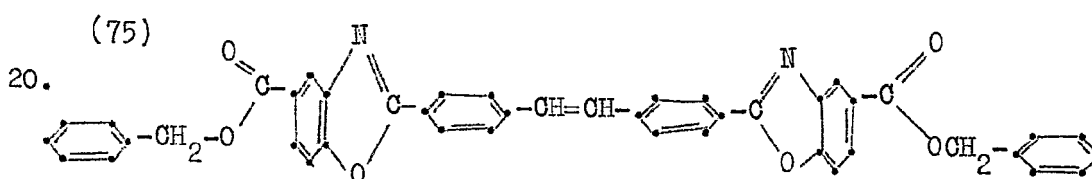
en forma de agujetas amarillas, que funden a 350°C con descomposición.

EJEMPLO 12.

5. 5,1 partes de cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula (74) se agitan con 2,5 partes de alcohol bencílico en 100 volúmenes de clorobenceno seco. Después de agregar 5 partes de piridina, se calienta en reflujo y se mantiene durante 4 horas a esta temperatura. Luego se deja enfriar, se filtra por succión y se lava el residuo a fondo con acetona.

15. Después de secar, se obtienen alrededor de 5,8 partes de polvo amarillo verdoso, que funde por encima de 315°C.

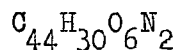
La cristalización en clorobenceno proporciona el compuesto de la fórmula



25. en forma de agujetas amarillas, que funden por encima de 318°C



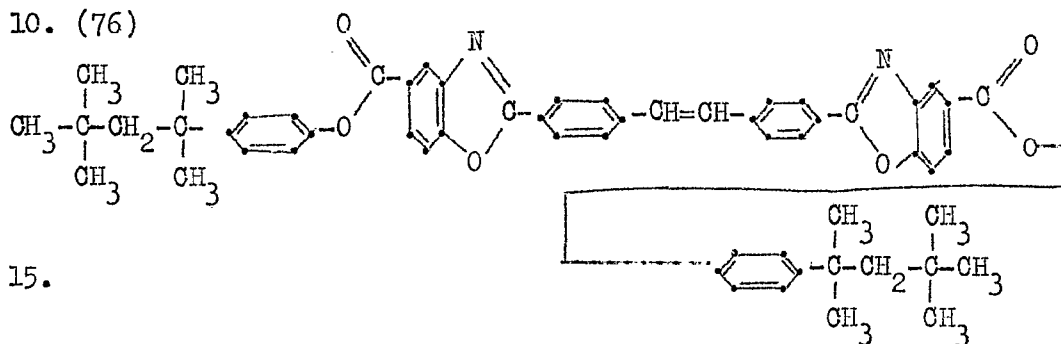
306017



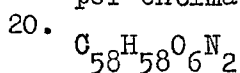
Calculado: C 77,40% H 4,43% N 4,10%

Hallado: C 77,18% H 4,61% N 4,27%

5. De manera análoga se obtiene, mediante reacción del cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula (74) con 4-(1',1',3',3'-tetrametil-butil)-fenol, el compuesto de la fórmula



en forma de agujetas de color amarillo claro, que funden por encima de 340°C, a partir de diclorobenceno



Calculado: C 79,42% H 6,65% N 3,19%

Hallado: C 78,84% H 6,68% N 3,29%

25. EJEMPLO 13.

Se agitan en 100 volúmenes de clorobenceno anhidro



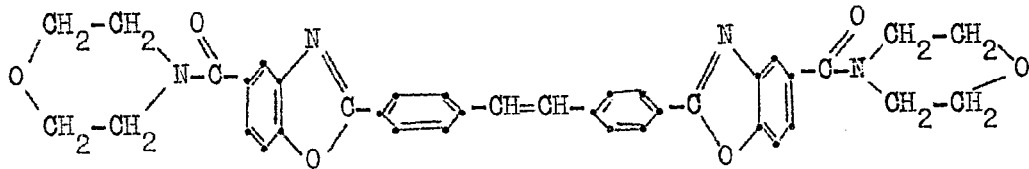
306017

5,1 partes del cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula (74) con 2 partes de morfolina, Después de añadir 5 partes de piridina, se calienta en reflujo y se mantiene durante 4 horas a esta temperatura. Luego se deja enfriar, se filtra por succión y se lava el residuo a fondo con acetona.

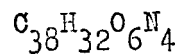
Después de secar, se obtienen alrededor de 5,8 partes de un polvo cristalino, de color beige claro y punto de fusión 325 a 330°C. Dos cristalizaciones en dimetilformamida dan el compuesto de la fórmula

10.

(77)



en forma de agujetas de color amarillo pálido, que funden a 325° C con descomposición.



Calculado: C 71,22% H 5,03% N 8,75%

Hallado: C 71,15% H 5,28% N 9,02%

25. EJEMPLO 14.

Se suspenden en 600 volúmenes de clorobenceno

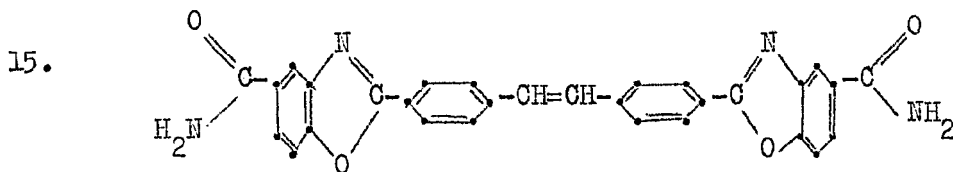


306017

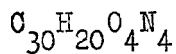
seco 6 partes del cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula (74). Luego se calienta en reflujo, con lo que se obtiene una suspensión tenue. A continuación se insufla durante 3 horas, a dicha temperatura, una corriente moderada de gas amoníaco seco. Se filtra por succión, en caliente, y se lava el filtrado con clorobenceno hirviente, Después de secar, se obtienen alrededor de 5 partes de un polvo de color amarillo obscuro, que no funde a 350°C.

La cristalización en sulfóxido de dimetilo da el compuesto de la fórmula

(78)



en forma de polvo de color amarillo obscuro, que funde por encima de 350°C.



Calculado: C 71,99% H 4,03%

Hallado: C 71,70% H 3,91%.

25.

EJEMPLO 15.

En 7500 volúmenes de xileno seco se agitan a



306017

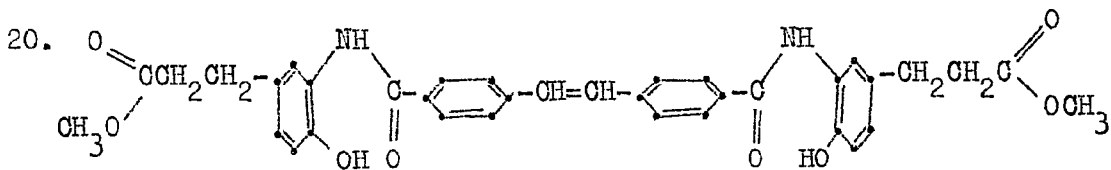
temperatura ambiente (alrededor de 18°C) 290 partes de cloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, pulverizado, y 370 partes de éster metílico de ácido 3-amino-4-hidroxifenilpropiónico. Después de expulsar de la instalación el

5. oxígeno atmosférico por medio de la insuflación de nitrógeno, se calienta la mezcla reaccional durante una hora aproximadamente, a temperatura de reflujo y agitando bien, con lo cual se inicia intenso desprendimiento de ácido clorhídrico. Al cabo de 15 horas de ebullición en reflujo, el desprendimiento

10. de ácido clorhídrico está prácticamente terminado y el producto de la reacción se presenta en forma de pasta amarilla y espesa. Se filtra por succión, a temperatura ambiente, y se lava consecutivamente con xileno. Luego se hierve el residuo con 5000 volúmenes de metanol. Después de filtrar por

15. succión, lavar con metanol y secar, se obtienen alrededor de 577 partes del compuesto de la fórmula

(79)



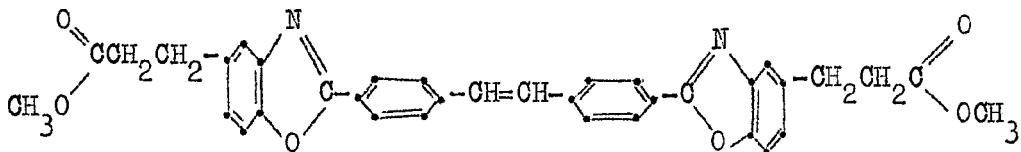
25. en forma de polvo amarillo, que funde a 317° C con descomposición.



306017

- 560 partes del compuesto de la fórmula (79) así obtenido se agitan en 2000 volúmenes de éster dibutílico de ácido ftálico. Luego, en corriente de nitrógeno, se calienta la mezcla reaccional a 310°C con la llama libre, durante 10 minutos, lo que hace que se desprenda agua y se origine una solución oscura. Se agita durante unos 5 minutos a temperatura de 310 a 320°C y luego se deja enfriar. A 100°C, se introducen 2000 volúmenes de metanol en la suspensión espesa. Se filtra por succión a temperatura ambiente y se lava consecutivamente con metanol. Luego se hierve el residuo del filtro con 5000 volúmenes de metanol, se filtra por succión y se lava a fondo con metanol. Después de cristalización en dimetilformamida, se obtienen alrededor de 302 partes del compuesto de la fórmula
- 15.

(80)



en forma de prismas amarillos, que funden por encima de 190°C.

25. $C_{36}H_{30}N_2O_6$

Calculado: C 73,70% H 5,15% N 4,78%

Hallado: C 73,77% H 5,25% N 5,02%



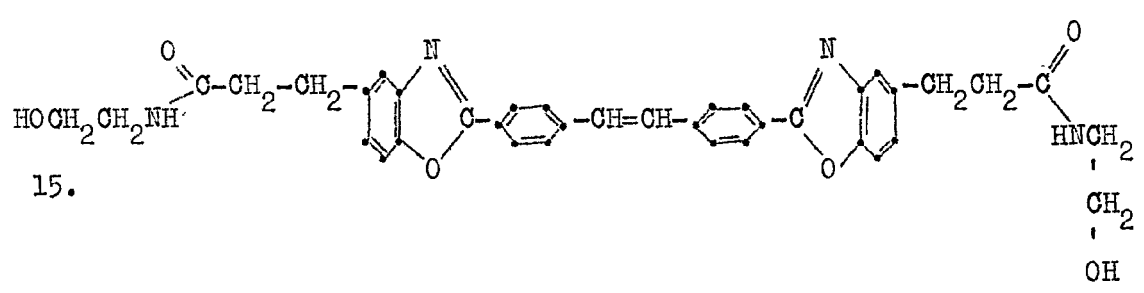
306017

EJEMPLO 16.

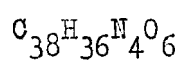
15 partes del compuesto de la fórmula (80) se agitan a temperatura de 165 a 170°C con 45 volúmenes de etanolamina, durante 5 horas, lo que hace que se destile 5. metanol. Se deja enfriar y se diluye con 200 volúmenes de acetona. Luego se filtra por succión y se lava consecutivamente con acetona. Cristalizando en abundancia de dimetilformamida, se obtienen alrededor de 13 partes del compuesto de la fórmula

10.

(81)



20. en forma de púculas afieltradas amarillas, que funden por encima de 310°C.



Calculado: C 70,79% H 5,63% N 8,69%

Hallado: C 70,97% H 5,76% N 8,75%

25. EJEMPLO 17.

Se agitan durante una hora a temperatura de

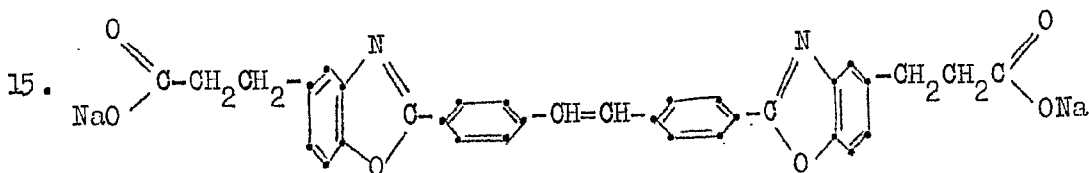


396017

reflujo 147 partes del compuesto de la fórmula (80) en una solución de 80 partes de hidróxido sódico en 200 volúmenes de agua y 1800 volúmenes de éter monometílico de etilenglicol, con lo cual se origina una suspensión espesa. Se filtra por succión, a temperatura ambiente, y se lava consecutivamente con metanol. Se hierve el residuo con 2000 volúmenes de dimetilformamida, se filtra por succión, en caliente, y se lava con metanol. Después de secar, se obtienen alrededor de 140 partes del compuesto de la fórmula

10.

(82)



20. en forma de polvo amarillo brillante, que funde por encima de 350°C.

30 partes de la sal disódica de la fórmula (82) se disuelven en 750 volúmenes de agua caliente y, después de añadir carbón activo, se clarifica en caliente y se ajusta a acidez congo con ácido clorhídrico. Se filtra por succión, a temperatura ambiente, y se lava con agua hasta neutralidad.

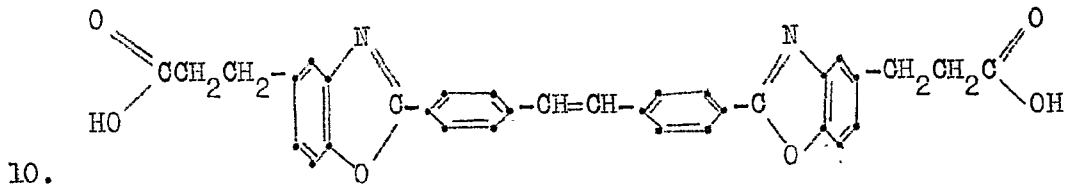
25.



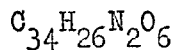
306017

Después de dos recristalizaciones en dimetilformamida, se obtienen alrededor de 14 partes del compuesto de la fórmula

5. (83)



en forma de polvo amarillo, que funde por encima de 310°C.



15.

Calculado: C 73,11% H 4,69% N 5,02%

Hallado: C 73,31% H 4,85% N 5,30%

EJEMPLO 18.

20. En 5000 volúmenes de xileno seco se hierven en
reflujo durante 20 horas 204 partes de cloruro de ácido
estilben-4,4'-dicarboxílico, pulverizado, y 216 partes de
3-amino-4-hidroxi-1-cianoetil-benceno. Luego se filtra por
succión la suspensión espesa, a temperatura ambiente, se
25. lava a fondo con metanol y se seca por succión. Se suspende
el residuo en 1500 volúmenes de éter dibutílico de ácido
fáltico y se calienta la mezcla reaccional a 310°C en corrien-

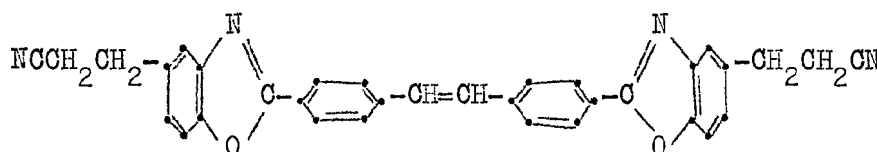


336017

te de nitrógeno y con la llama libre, lo que hace que se desprenda agua y se origine una solución oscura, Se agita unos 5 minutos a temperatura de 310 a 320°C y luego se deja enfriar. A 100°C, se introducen en la suspensión espesa 1000 partes de metanol. Luego se filtra por succión, a temperatura ambiente, y se lava a fondo con metanol.

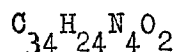
Mediante cristalización en dimetilformamida se obtienen alrededor de 130 partes del compuesto de la fórmula

10. (84)



15.

en forma de prismas amarillos, Después de otra cristalización en dimetilformamida, el compuesto funde por encima de 320°C.



20. Calculado: C 78,44% H 4,65% N 10,76%
 Hallado: C 78,43% H 4,80% N 10,68%

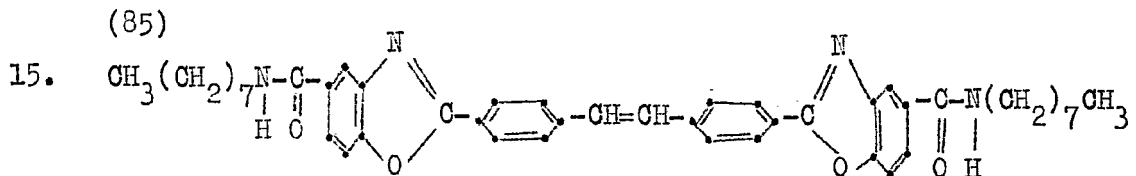
EJEMPLO 19.

En 300 volúmenes de o-diclorobenceno se hierven en reflujo durante 60 horas 15 partes del compuesto de la fórmula (61) con 50 volúmenes de n-octilamina, lo que hace

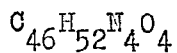


306017

- que se origine una solución oscura y turbia. Se deja enfriar luego hasta la temperatura ambiente, se filtra por succión el precipitado originado y se le lava consecutivamente con diclorobenceno, Luego se hierve el residuo con 500 volúmenes
5. de metanol, se filtra por succión, se lava con metanol y se seca. Se disuelve el producto bruto en 5000 partes de dimetilformamida, se filtra para separar una turbidez insoluble, se deja enfriar y se separa por filtración el precipitado amarillo y cristalino.
10. Otra cristalización en dimetilformamida da alrededor de 13 partes del producto de la fórmula



- 20 en forma de hojuelas de color amarillo claro, que funden por encima de 320°C.



Calculado: C 76,21% H 7,23% N 7,75%

Hallado: C 76,15% H 7,23% N 7,58%

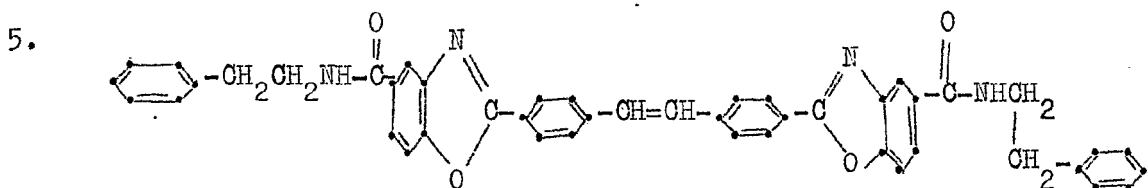
25.



306017

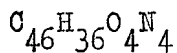
Si en lugar de la n-octilamina se emplea 2-fenil-etilamina, se obtiene el compuesto de la fórmula

(85)



10.

en forma de polvo amarillo, que funde por encima de 250°C, a partir de dimetilformamida.



15.

Calculado: C 77,95% H 5,12% N 7,91%

Hallado: C 77,66% H 5,37% N 7,87%.

EJEMPLO 20.

20. En corriente de nitrógeno y a temperatura de 160 a 170°C se agitan durante 3 horas 25 partes del compuesto de la fórmula (61) con 100 volúmenes de etanolamina, lo que hace que se destile metanol. Se deja enfriar y se diluye con 500 volúmenes de acetona. Luego se filtra por succión y se lava con acetona, y a continuación se agita el residuo con 25. 2000 volúmenes de agua caliente, se filtra en caliente y se lava el residuo con agua caliente.

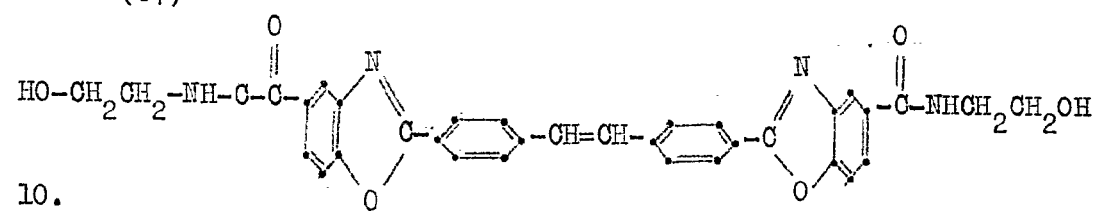


306017

Después de secar, se obtienen alrededor de 12,3 partes de un polvo cristalino, de color amarillo. La cristalización en sulfóxido de dimetilo da el compuesto de la fórmula

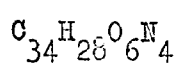
5.

(87)



en forma de hojuelas de color amarillo claro, que funden por encima de 350°C.

15.



Calculado: C 69,37% H 4,80% N 9,52%
 Hallado: C 69,12% H 4,79% N 9,63%.

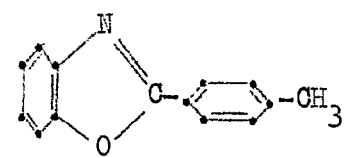
20.

EJEMPLO 21.

Se funden 41,8 partes del compuesto de la fórmula

(88)

25.



con 6,4 parte_sde flores de azufre y se agita la fusión a temperatura de 295 a 300°C. Al cabo de 45 minutos se ha



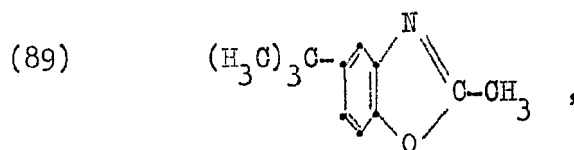
306017

terminado el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. Se hierva la fusión con percloroetileno, se lava el residuo varias veces con percloroetileno caliente y se seca. Se obtienen 18,6 partes del compuesto de la fórmula (19), en forma

5. de cristales de color amarillo claro y punto de fusión 325 a 348°C. Dos recristalizaciones en triclorobenceno dan un producto de punto de fusión 356 a 358°C.

Si en lugar del material de partida que se ha expuesto se emplean 53,0 partes del compuesto de la fórmula

10.



15.

se obtienen, procediendo en lo demás en las mismas condiciones, 10,4 partes del compuesto de la fórmula (22), en forma de cristales amarillos, de punto de fusión 314 a 316°C.

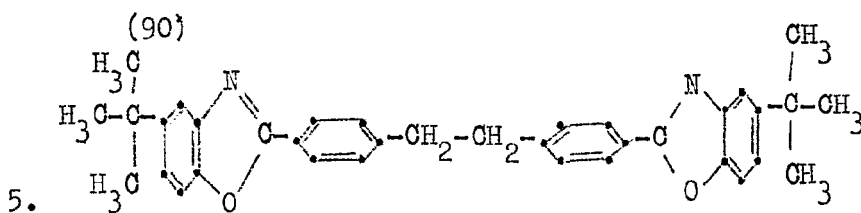
20.

EJEMPLO 22.

10,56 partes del compuesto de la fórmula

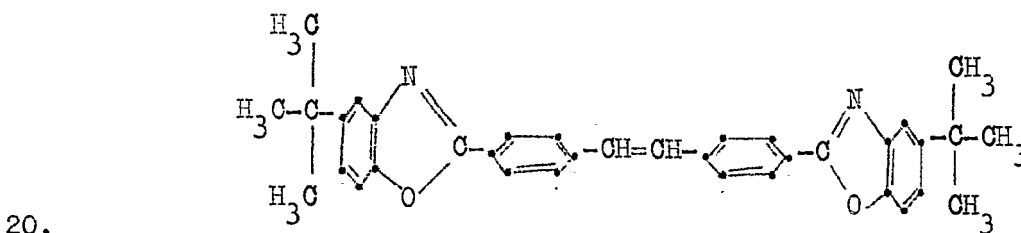


306017



10. se funden con 1 parte de carbón paladiado al 5% y se calientan en corriente de aire y durante 2 1/2 horas a temperatura de 300 a 360°C. Después del enfriamiento, se disuelve en triclorobenceno la fusión de color pardo oscuro, se separa por filtración el carbón paladiado y se filtran por succión los cristales que se han precipitado con el enfriamiento. Después de varias recristalizaciones en tridlorobenceno, se obtienen 1,52 partes del compuesto de la fórmula (22)

15.



en forma de cristales amarillos, con punto de fusión 316 a 318°C.



1964

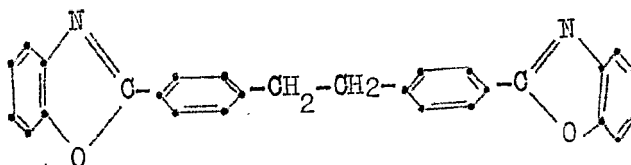
306017

EJEMPLO 23.

Se funden 20,8 partes del compuesto de la fórmula

5.

(91)



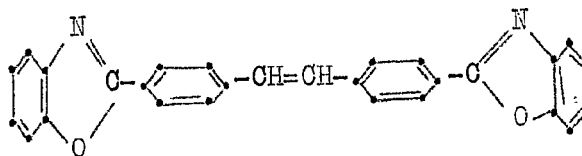
10.

con 1,6 partes de flores de azufre y se agita la fusión a temperatura de 290 a 295°C. Al cabo de 12 minutos, el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, intenso al principio, se vuelve débil y la fusión se solidifica en trozos firmes.

15.

Después del enfriamiento, se pulverizan estos trozos, se hierve por tres veces con percloroetileno y se seca. Se obtiene así el compuesto de la fórmula (19)

20.



25.

en forma de polvo de color amarillo sucio y punto de fusión



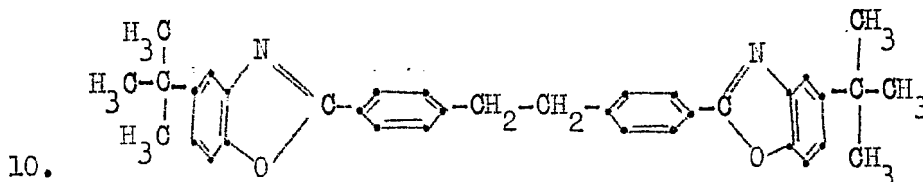
306017

de 345 a 348°C. Después de dos recristalizaciones en triclorobenceno, el punto de fusión se remonta hasta 358-360°C.

Con igual rendimiento se obtiene, a partir del compuesto de la fórmula

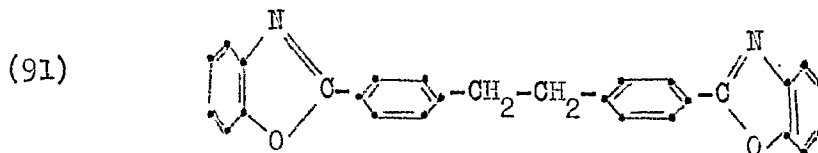
5.

(92)



15. el compuesto de la fórmula (22). Los compuestos de dihidroestilbena de las fórmulas (91) y (92), empleados como materiales de partida, se preparan de manera conocida a partir de cloruro de ácido dibencil-4,4'-dicarboxílico y 1-hidroxi-2-amino-benceno o 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutil-benceno, respectivamente.

20.

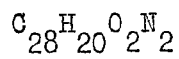


25.

Cristales prácticamente incoloros, de punto de fusión 255 a 258°C, a partir de diclorobenceno.



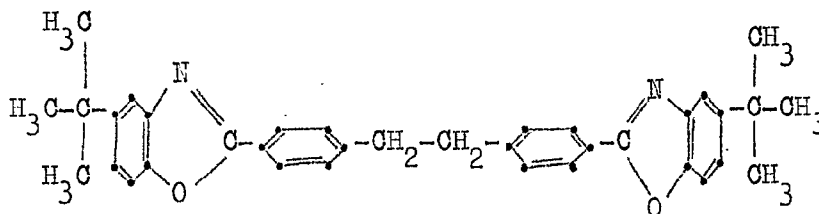
396017



Calculado: C 80,74% H 4,89% N 6,73%

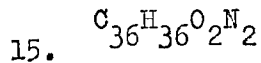
Hallado: C 80,23% H 4,96% N 6,42%

5. (92)



10.

Cristales prácticamente incoloros, de punto de fusión 280 a 282°C, después de sublimación en alto vacío.

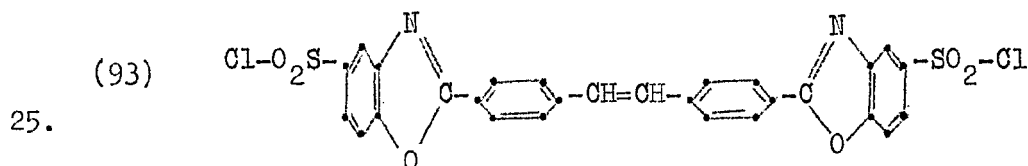


Calculado: C 81,78% H 6,86% N 5,30%

Hallado: C 82,04% H 6,82% N 5,31%

EJEMPLO 24.

20. Se hierven en reflujo durante dos horas 2 partes del compuesto de la fórmula



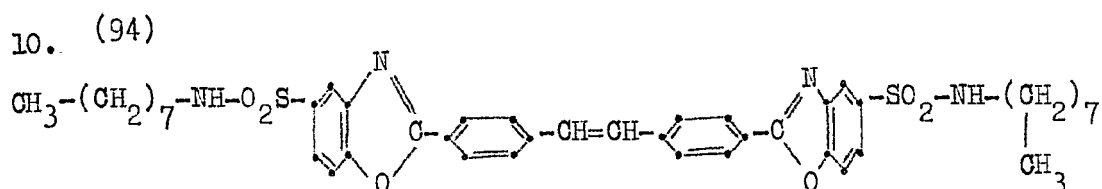


306017

con 15 partes de n-octilamina. Se enfría la mezcla reaccional hasta 60°C y se la trata a esta temperatura primeramente con 30 partes de metanol y luego con tanta cantidad de agua como sea precisa para que se precipiten cristales en forma de hojuelas amarillas.

5.

Se obtiene 1 parte (lo que corresponde al 38,4% de la teoría) del compuesto de la fórmula



15.

en forma de un polvo cristalino, de color amarillo claro, que funde a temperatura de 290 a 292°C. Después de tres recristalizaciones en dioxano, se obtiene, con ayuda de

20.

carbón activo y tierra decolorante, agujetas muy finas, de color amarillo claro y punto de fusión 297 a 298°C.

Análisis: $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$

Calculado: C 66,31% H 6,57% N 7,02% S 8,04%

Hallado: C 66,79% H 6,74% N 7,02% S 8,02%

25.

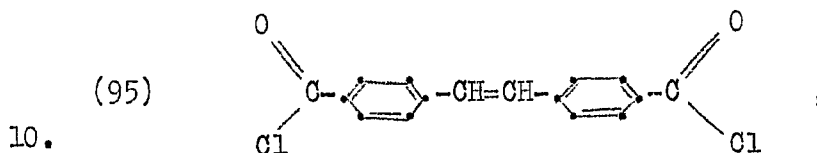


306017

El compuesto de la fórmula (93), empleado como material de partida, puede prepararse del modo siguiente:

Se suspenden en 500 volúmenes de o-diclorobenceno 33,5 partes (10% de exceso) del compuesto de la fórmula

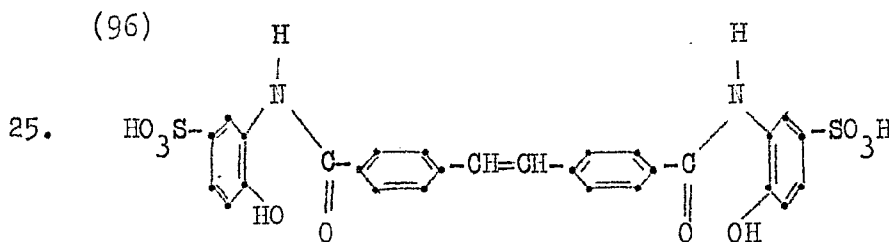
5.

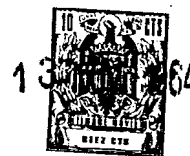


15. 37,8 partes de ácido 2-aminofenol-4-sulfónico, finamente pulverizado, y 2 partes de piridina. Se agita la mezcla reaccional en reflujo y en corriente de nitrógeno, con lo cual se desprende ácido clorhídrico. Terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico (al cabo de unas 14 horas), se enfría la mezcla reaccional hasta 0°C y se filtra por succión el precipitado.

20.

Se obtienen alrededor de 60 partes (lo que corresponde al 90% de la teoría) del compuesto de la fórmula





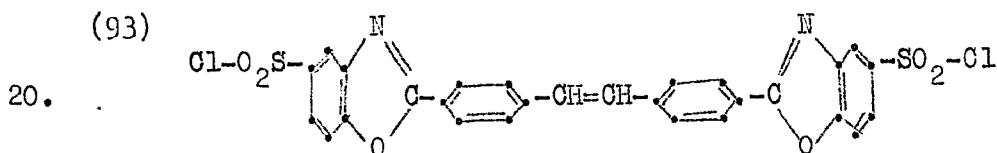
306017

en forma de un polvo de color verde amarillento, que funde por encima de 320°C.

60 partes de la diamida de la fórmula (96) se recogen en 400 volúmenes de oxiclорuro fosfórico recién destilado, se tratan con 41,6 partes de pentacloruro fosfórico y se hierven en reflujo. Terminado el desprendimiento de ácido clorhídrico (al cabo de unas 17 horas), se filtra la mezcla reaccional caliente en un filtro de succión de vidrio y se la lava con 50 partes de oxiclорuro fosfórico caliente. Se obtienen 28,5 partes (correspondientes al 47,5 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (93), en forma de un polvo de color amarillo claro, que funde por encima de 320°C.

EJEMPLO 25.

15. Se hierven en reflujo 51 partes del compuesto de la fórmula



con 1000 partes de dimetilformamida, durante 2 horas. Se decolora con carbón activo la mezcla reaccional y se la recristaliza en dimetilformamida.

25.

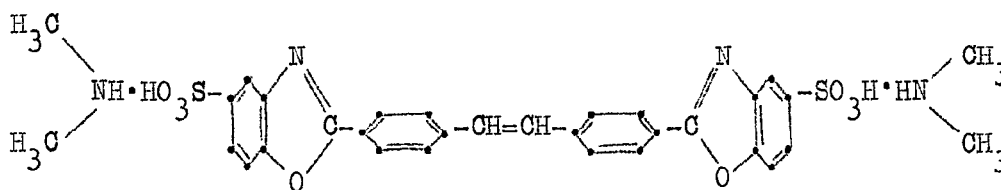


306017

Se obtienen 18 partes (correspondientes al 36,6% de la teoría) del compuesto de la fórmula

(97)

5.



10.

en forma de hojuelas amarillas, que funden a 348-355°C con descomposición. Después de dos recristalizaciones en dimetilformamida, se obtiene, con ayuda de carbón activo, hojuelas de color amarillo claro, que funden por encima de 360°C.

15.

Análisis : $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$

Calculado: C 57,81% H 4,85% N 8,42% S 9,64%

Hallado: C 57,40% H 4,84% N 8,38% S 9,58%

20.

EJEMPLO 26.

Se hierve en reflujo durante dos horas 1 parte del compuesto de la fórmula (97) con 18 partes de n-octilamina. Se enfría la mezcla reaccional hasta 60°C y se la trata a esta temperatura con 30 partes de metanol. Se separa por succión el precipitado amarillo y se lava con metanol y con éter.

25.

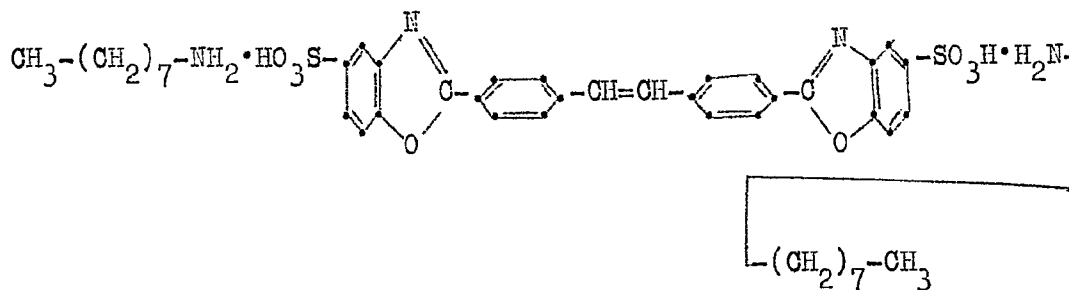


306017

Se obtienen 0,6 partes (correspondientes al 47,6 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

(98)

5.



10.

15. en forma de un polvo cristalino, de color amarillo claro, que funde por encima de 360°C. Después de una recristalización en dioxano/agua, se obtienen agujetas muy finas, de color amarillo claro, que funden por encima de 360°C.

Análisis: $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$

20.

Calculado: C 63,64% H 6,78% N 6,73% S 7,69%

Hallado: C 63,43% H 6,79% N 6,55% S 7,61%

EJEMPLO 27.

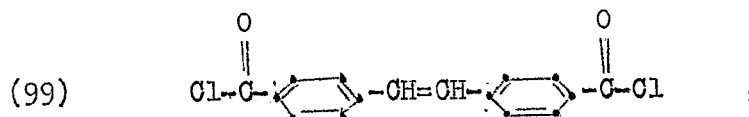
25.

15 partes del bicloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula



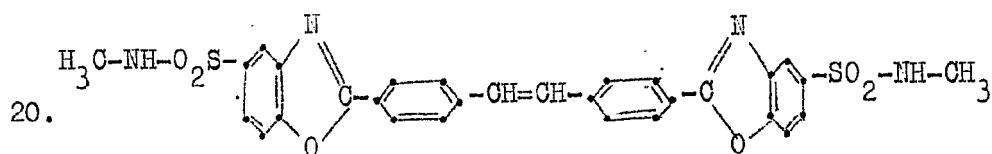
1964

306017



5. 20 partes de 2-aminofenol-4-metilsulfamida, 2 partes de anhídrido de ácido bórico y 100 volúmenes de dibutilcarbitol se calientan durante 2 horas a 200°C, bajo atmósfera de nitrógeno, y se prosigue agitando a dicha temperatura hasta que cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico. Luego se hierve en reflujo el producto de la reacción, durante una hora, y se le agita durante la noche a temperatura ambiente (alrededor de 18°C). Se filtra por succión el precipitado y se le lava con dibutilcarbitol. Se obtienen 28 partes del compuesto de la fórmula
- 10.
- 15.

(100)



- en forma de un polvo de color amarillo parduzco y punto de fusión 250 a 270°C. Después de tres cristalizaciones en dioxano, con ayuda de tierra decolorante y carbón activo, se obtienen agujetas de color amarillo claro, que funden por
- 25.



306017

encima de 300°C.

Análisis: $C_{30}H_{24}N_4S_2O_6$

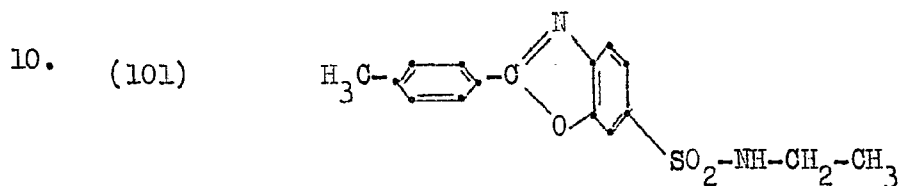
Calculado: C 59,99% H 4,03% N 9,33% S 10,68%

Hallado: C 59,88% H 4,19% N 9,13% S 10,69%

5.

EJEMPLO 28.

Se funden 19 partes del compuesto de la fórmula



15.

con 4,7 partes de flores de azufre y se agita la fusión a temperatura de 240 a 250°C. Al cabo de una hora, el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, que al principio era intenso, se debilita. Se enfría la mezcla reaccional hasta

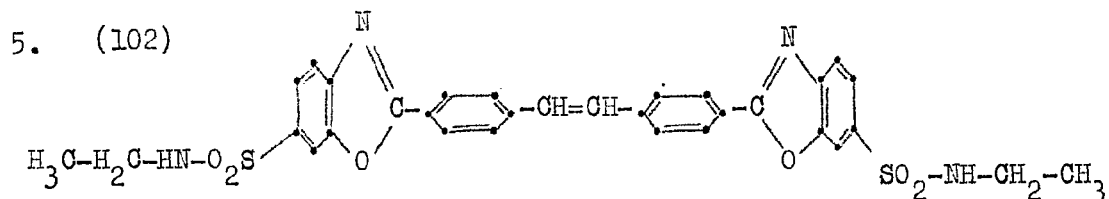
20. 150°C, se la trata con 250 volúmenes de clorobenceno y se la cromatografía en óxido de aluminio del grado de actividad II. La dimetilformamida eluye 2,5 partes de una sustancia que funde a temperatura de 260 a 280°C. Después de tres

25. recristalizaciones en dimetilformamida/alcohol, se obtiene,



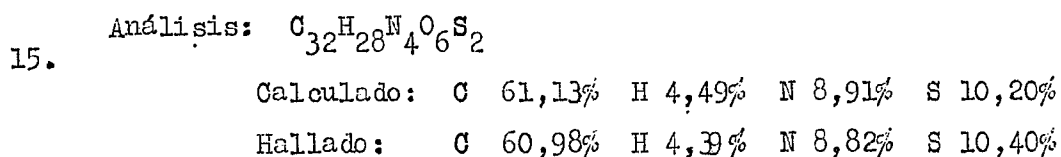
396017.

con ayuda de carbón activo, el producto de la fórmula



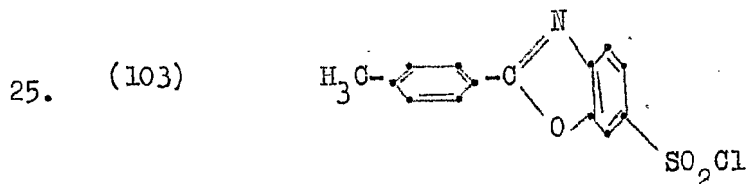
10.

en forma de hojuelas de color amarillo claro, que funden a 230°C con descomposición.



20. El compuesto de la fórmula (101) empleado como material de partida puede prepararse como sigue:

Se hierven en reflujo durante dos horas 10 partes del compuesto de la fórmula





306017

con 50 volúmenes de etanol y 20,8 volúmenes de una solución al 71,6% de etilamina. Agitando y a temperatura ambiente (alrededor de 18°C) se añade agua a la mezcla reaccional, hasta que se precipitan cristales.

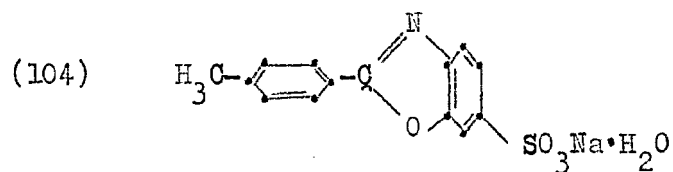
5. Se obtienen 10 partes (correspondientes al 100% de la teoría) del compuesto de la fórmula (101), en forma de agujas incoloras, que funden a temperatura de 162-163°C.

Análisis: $C_{16}H_{16}O_3N_2S$

10. Calculado: C 60,74% H 5,10% N 8,86% S 10,14%
Hallado: C 60,60% H 4,96% N 8,69% S 10,13%

El compuesto de la fórmula (103) puede prepararse de la manera siguiente:

15. Se hierven en reflujo durante 5 horas 61 partes del compuesto de la fórmula



20. con 250 volúmenes de cloruro de tionilo y 3 volúmenes de dimetilformamida pura. Se evapora en vacío el cloruro de tionilo, se disuelve el residuo en dioxano y se añade agua a temperatura ambiente y agitando, hasta que se precipitan cristales.
- 25.



306017.

Se obtienen 43 partes (correspondientes al 75,5 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (103), en forma de agujas blancas, que funden a temperatura de 120 a 121°C. Después de dos recristalizaciones en hexano, se obtienen, con ayuda de carbón activo, bonitas agujas que funden a temperatura de 134 a 135°C.

5. Análisis: $C_{14}H_{10}O_3SCLN$

Calculado: C 54,64% H 3,28% N 4,55% S 10,42%
Cl 11,52%

10.

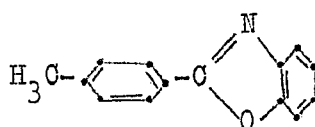
Hallado: C 54,41% H 3,16% N 4,51% S 10,58%
Cl 11,61%

El compuesto de la fórmula (104) aquí utilizado puede prepararse de la manera siguiente:

15.

En 500 volúmenes de monohidrato de ácido sulfúrico se disuelven, agitando, 150 partes del compuesto de la fórmula

20. (105)



Se prosigue la agitación de la mezcla reaccional durante 5 horas, a 150°C, se la enfría hasta 0°C y se la vierte sobre hielo. Agitando y refrigerando, se agrega una solución de

25.



306017.

hidróxido sódico al 30%, hasta que se precipita en forma de sal sódica el producto de la fórmula (104). El rendimiento es de 170 partes, lo que corresponde al 72% del teórico.

Después de tres recristalizaciones en agua, se obtienen, con

- 5. ayuda de carbón activo, bonitas agujas blancas que funden por encima de 300°C.

Análisis: $C_{14}H_{12}NSO_5Na$

Calculado: C 51,20% H 3,68% N 4,27% S 9,80%

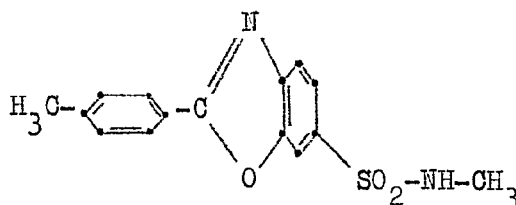
Hallado: C 50,80% H 3,71% N 4,10% S 9,90%

10.

EJEMPLO 29.

Se funden 18 partes del compuesto de la fórmula

15. (106)



- 20. con 3,8 partes de flores de azufre y se agita la fusión a temperatura de 240 a 250°C. Al cabo de una hora, el rendimiento de sulfuro de hidrógeno, que al principio era intenso, se debilita. Se enfría entonces la mezcla reaccional hasta 150°C, se la trata con 250 volúmenes de clorobenceno
- 25. y se la cromatografía en óxido de aluminio de grado de acti-

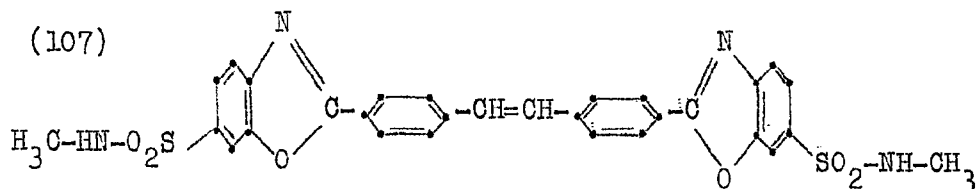


306017

13

vidad II. La dimetilformamida eluye 5,7 partes de una sustancia que funde a 325°C, con descomposición. Después de dos recristalizaciones en dimetilformamida/alcohol, se obtiene, con ayuda de carbón activo, el producto de la fórmula

5.



en forma de hojuelas de color amarillo claro, que funden a 352°, con descomposición.

15.

Análisis: $C_{30}H_{24}N_4O_6S_2$

Calculado: C 59,99% H 4,03% N 9,33% S 10,68%

Hallado: C 59,85% H 4,04% N 9,53% S 10,90%

20.

El compuesto de la fórmula (106), utilizado como material de partida, puede prepararse de la manera siguiente:

Se hierven en reflujo durante dos horas 25 partes del compuesto de la fórmula (103) con 125 volúmenes de etanol y 68 volúmenes de una solución de metilamina al 36%. Se en-

25.

fría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente y se separa por succión el precipitado cristalino.



306017

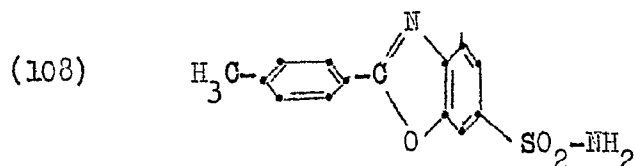
- Se obtienen 24 partes (correspondientes al 96% de la teoría) del compuesto de la fórmula (106), que funde a temperatura de 180 a 182°C. Después de una reocrystalización en etanol/agua, se obtienen agujas incoloras, que funden a temperatura de 185,5° a 186°C.

5. Análisis: $C_{15}H_{14}N_2O_3S$

Calculado: C 59,59% H 4,67% N 9,27%

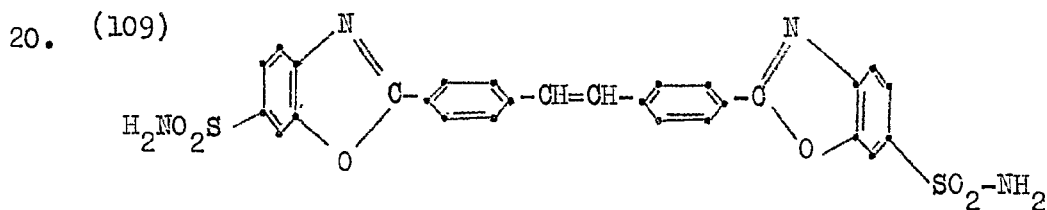
Hallado: C 59,85% H 4,53% N 9,22%

10. De manera análoga se prepara, a partir del compuesto de la fórmula



15.

el compuesto de la fórmula



25. en forma de cristales de color amarillo claro, con punto de fusión por encima de 360°C, a partir de dimetilformamida/etanol.



306017

Análisis: $C_{28}H_{20}O_6N_4S_2$
Calculado: C 58,73% H 3,52% S 11,20%
Hallado: C 58,96% H 3,79% S 11,21%

5. El compuesto de la fórmula (108), empleado como material de partida, puede prepararse de la manera siguiente:
En 180 volúmenes de etanol se disuelven en caliente 15 partes del compuesto de la fórmula (103) y luego se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente (alrededor de 20°C). Se agregan 25 volúmenes de una solución de amoníaco al 24% y la solución límpida que así se origina se hierve durante una hora en reflujo. Se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente, se la mezcla despacio con agua, se separa por succión el precipitado cristalino y se le lava con agua hasta neutralidad.
- 10.
15. Se obtienen 13 partes (correspondientes al 92,8 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (108), que funde a temperatura de 240 a 241°C. Después de una recristalización en dioxano/agua, se obtienen agujas incoloras, que funden a temperatura de 244 a 245°C.
20. Análisis: $C_{14}H_{12}N_2O_3S$
Calculado: C 58,32% H 4,20% N 9,72% S 11,12%
Hallado: C 58,51% H 4,43% N 9,86% S 10,80%
- 25.

13 NOV 1945

306017

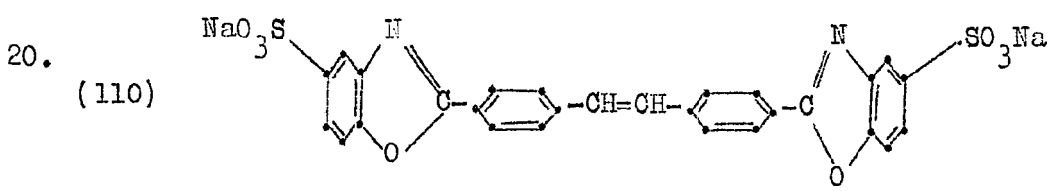
La posición del grupo sulfonamida del compuesto de la fórmula (108), así como de todos los otros derivados de este compuesto, se prueba saponificando el compuesto de la fórmula (108) con una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico, lo que hace que se obtenga ácido p-tolúílico y 4-amino-3-hidroxi-bencensulfonamida.

EJEMPLO 30.

Se calientan durante 10 minutos en baño de María

10. 3,5 partes del compuesto de la fórmula (97) con 40 volúmenes de una solución 2-n de hidróxido sódico, lo que hace que se desprenda dimetilamina. Se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente, se la filtra por succión y se la lava con etanol y con éter.

15. Se obtienen 3 partes (correspondientes al 91% de la teoría) del compuesto de la fórmula



en forma de un polvo de color amarillo claro, que funde por encima de 360°C. Después de una recristalización en agua/etanol, se obtienen, con ayuda de carbón activo, agujas de



306017

color amarillo, claro, que funden por encima de 360°C.

Análisis: $C_{28}H_{16}O_8N_2S_2Na_2$

Calculado: C 54,37% H 2,61% N 4,53%

Hallado: C 54,30% H 2,81% N 4,69%

5.

EJEMPLO 31.

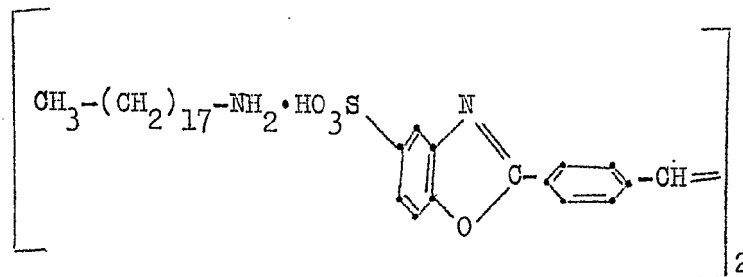
Se calientan durante dos horas a 180° C 2 partes del compuesto de la fórmula (97) con 4 partes de estearilamina, lo que hace que se desprenda dimetilamina, y luego se recristaliza la mezcla reaccional en dimetilformamida/alcohol.

10.

Se obtienen 3 partes (correspondientes al 91% de la teoría) del compuesto de la fórmula

15.

(111)



20.

en forma de un polvo de color amarillo claro, que funde por encima de 360°C. Después de dos recristalizaciones en dimetilformamida/etanol, se obtienen, con ayuda de carbón activo, cristales de color amarillo claro, que funden por encima de 360°C.

25.



1963

-93 -

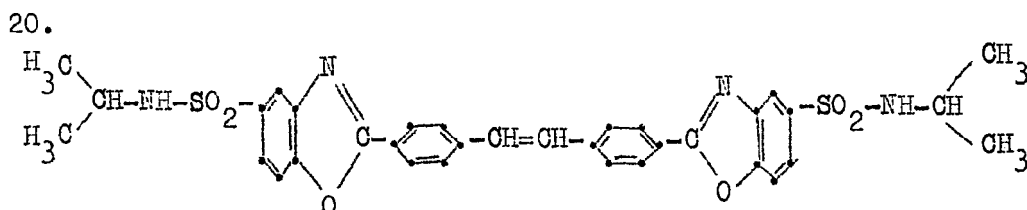
Análisis: $C_{64}H_{96}O_8N_4S_2$

Calculado: C 69,03% H 8,69% N 5,03% S 5,76%

Hallado C 68,70% H 8,60% N 5,27% S 5,99%

5. EJEMPLO 32.

- 15 partes de bicloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula (95), 23 partes de 2-aminofenol-4-sulfo-isopropilamida, 2 partes de anhídrido de ácido bórico y 200 volúmenes de dibutilcarbitol se calientan bajo atmósfera de nitrógeno a 200°C, durante 2 horas, y luego se prosigue agitando a dicha temperatura hasta que cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico. A continuación se hierve en reflujo durante una hora el producto de la reacción y se le agita durante la noche a temperatura ambiente (alrededor de 18°C). Se separa el precipitado por succión y se le lava con etanol y con éter. Se obtienen unas 30 partes (correspondientes al 90% de la teoría) del compuesto de la fórmula



en forma de un polvo de color amarillo pardusco y punto de



306017

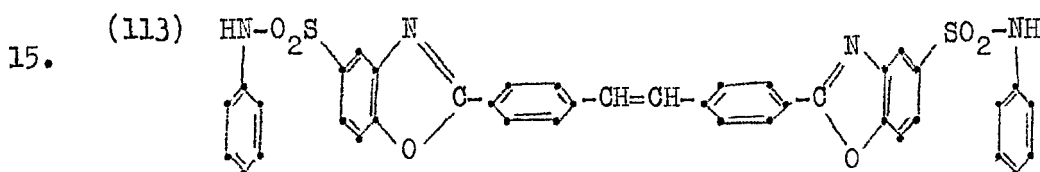
fusión 326 a 328°C. Después de tres recristalizaciones en dimetilformamida con ayuda de tierra decolorante y carbón activo, se obtienen agujetas de color amarillo claro, que funden a temperatura de 355 a 356°C.

5. Análisis: $C_{34}H_{32}O_6N_4S_2$

Calculado: C 62,18% H 4,91% N 8,53% S 9,76%

Hallado: C 61,95% H 5,03% N 8,62% S 9,48%

10. De manera semejante se prepara, a partir del bicloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula (95) y anilina, el compuesto de la fórmula



20. en forma de cristales de color amarillo claro y punto de fusión 310 a 311°C, a partir de dioxano.

Análisis: $C_{40}H_{28}N_4S_2O_6$

Calculado: C 66,28% H 3,89% N 7,73% S 8,85%

Hallado: C 66,38% H 4,10% N 7,62% S 8,95%

25.



306017

EJEMPLO 33.

- 10.000 partes de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a base de adipato de hexametilendiamina, se mezclan durante 12 horas, en un bombo, con
5. 30 partes de dióxido de titanio (modificación rutilo) y 2 partes del compuesto de la fórmula (22). Los recortes así tratados se funden en una cladera calentada a temperatura de 300 a 310° C con aceite o vapor de difenilo, después de expulsar el oxígeno atmosférico por medio de vapor de agua
10. recalentado, y se agitan durante media hora. Luego se exprime la fusión, con presión de nitrógeno de 5 atmósferas, por una boquilla de hilar, y el filamento así hilado, una vez enfriado, se arrolla en una bobina. Los hilos obtenidos muestran un excelente efecto aclarador, estable a la termofijación y de
15. buena solidez al lavado y a la luz.

Se logran resultados semejantes si se emplea, en lugar del compuesto de la fórmula (22), el compuesto de la fórmula (63).

20. EJEMPLO 34.

- 100 partes de granulado de poliéster a base de éster etilenglicólico de ácido politereftálico se mezclan intimamente con 0,01 parte del compuesto de la fórmula (19) y se funden a 285°C, agitando. Después de extruir la masa por
25. boquillas de hilar usuales, se obtienen fibras de poliéster intensamente aclaradas.



1964

306017

El compuesto de la fórmula (19) se puede añadir también a las materias de partida antes de la policondensación en poliéster o durante ella.

- Se logran efectos aclaradores semejantes si, en
5. lugar del compuesto de la fórmula (19), se utiliza el compuesto de la fórmula (63).

EJEMPLO 34.

- En un baño que contiene por litro 2 g de un pro-
10. ducto de adición a base de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico (dispersante) se tratan a temperatura de 80 a 90°C y durante 1 hora, con 0,02% del compuesto de la fórmula (64), fibras de cloruro de polivinilo ("Thermovyl"), empleando una relación de líquido de 1 : 40. A conti-
15. nuación se enjuaga el material fibroso y se le seca.

Las fibras de cloruro de polivinilo así obtenidas tienen un contenido de blanco notablemente mayor que el de las fibras no tratadas.

20. EJEMPLO 35.

- En una calandria, se lamina a temperatura de 150 a 155°C, para formar una hoja, una mezcla íntima de 100 partes de cloruro de polivinilo, 3 partes de estabilizador (Advastat BD 100; complejo Ba/Cd), 2 partes de dióxido de ti-
25. tanio, 59 volúmenes de ftalato de dioctilo y 0,01 a 0,2 partes del compuesto de la fórmula (19). La hoja opaca de cloruro de



306017

polivinilo que así se obtiene presenta un contenido de blanco notablemente mayor que el de una hoja que no contenga el compuesto de bis-oxazolil-estilbeno.

- Se obtienen efectos semejantes con el compuesto
5. de la fórmula (29), (31), (32), o (63).

EJEMPLO 36.

En una calandria calentada a 130°C se laminan hasta formar una hoja homogénea 100 partes de polietileno.

10. A esta hoja se incorporan despacio 0,02 partes del compuesto de la fórmula (29), del compuesto de la fórmula (36) o del compuesto de la fórmula (37). Una vez se ha distribuido uniformemente el aclarador óptico, se retira la hoja de la calandria y luego se la comprime en una prensa caliente a temperatura de 130 a 135°C para formar placas.
- 15.

En cada uno de esos tres casos se consiguen intensos efectos aclaradores.

EJEMPLO 37.

20. Se mezclan en un bombo, durante 12 horas, 10.000 partes de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a base de epsilon-caprolactamo, con 30 partes de dióxido de titanio (modificación rutilo) y 2 partes del compuesto de la fórmula (19). Los recortes así tratados se funden en una caldera calentada a 270°C, después de expulsar el oxígeno atmosférico, y se agitan durante 1/2 hora. Luego se exprime
- 25.



1964

306017

- la fusión por una boquilla de hilar, con una presión de nitrógeno de 5 atmósferas, y se arrolla en una bobina el filamento enfriado. Los hilos obtenidos presentan excelente efecto aclarador, estable a la termofijación y de buena solidez al lavado y a la luz.
- 5.

EJEMPLO 38.

Con una proporción de líquido de 1 : 40, se lava algodón en un baño a temperatura de 60 a 65°C, que contiene 10 g de un detergente de esta composición:

10. 33,3% de jabón
 11,0% de carbonato sódico anhidro
 14,0% de pirofosfato sódico
 7,0% de perborato sódico
 3,0% de silicato magnésico
15. 0,04% del compuesto de la fórmula (97) y
 31,66% de agua
 100%

- Luego se enjuaga y se seca. El algodón así tratado tiene un extraordinario efecto blanco, de buena solidez a la luz, a los ácidos y al cloro.
- 20.

El empleo simultáneo de agentes desprendedores de cloro durante el proceso de lavado no merma en absoluto el efecto aclarador óptico.

25. Si en lugar del detergente de la composición que antes se ha indicado se emplea un detergente constituido por



306017

compuestos sintéticos de actividad detergente anionactivos, no ionógenos o cationactivos, líquidos o sólidos, se llega a efectos de blancura semejantes.

- El proceso de lavado aquí expuesto puede efectuarse también a temperatura de ebullición.
- 5.

EJEMPLO 39.

- Con una proporción de líquido 1 : 30, se trata durante 30 minutos, a temperatura de 90 a 95°C, tejido blan-
10. queado hecho de fibras cortadas de poliamida (Nylon-Spun) en un baño que contiene, en proporción al material de fibra, 0,1% del compuesto de la fórmula (97) y 1% de ácido acético al 40%. Después de enjuagar y secar, el tejido así tratado muestra una extraordinaria aclaración blancoazulina.
15. Si en lugar del tejido de fibras cortadas de poliamida se emplea un tejido de filamento de poliamida, se llega a efectos de aclaración igualmente buenos.

= . =

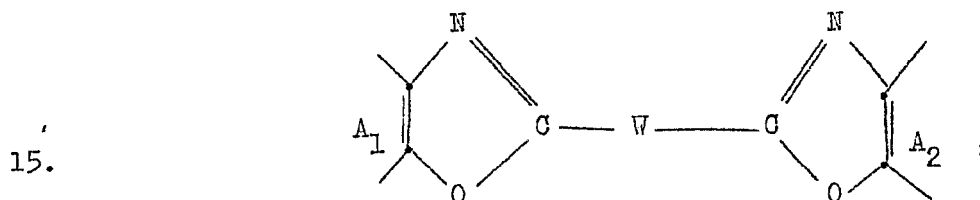


N O T A

306017

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 13.980/63 del 14 de noviembre de 1963, Nº 6155/64 del 12 de mayo de 1.964 y 5. Nº del 28 de septiembre de 1.964, existiendo en todas ellas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos, que se caracteriza por incorporarse o aplicarse a estos materiales nuevos compuestos de bis-oxazolil-estilbeno, de la fórmula



en que

20. W denota un radical estilbénico ligado en posición 4 y 4' a los anillos oxazólicos y

A₁ y A₂ son iguales o diferentes y significan cada uno un radical naftalínico o bencénico condensado con el anillo oxazólico de la manera que indican las rayas de valencia.

25.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que, para aclarar



13

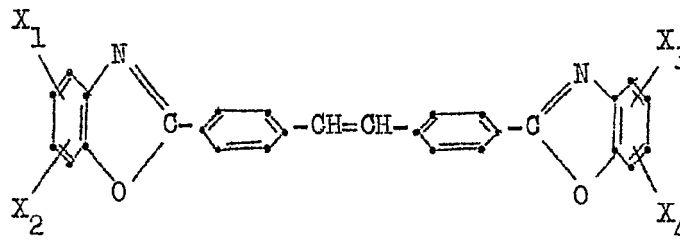
306017

ópticamente policondensados o polimerizados, se añaden a los materiales de partida, antes de la policondensación o polimerización o durante ellas, los bis-oxazolil-estilbenos de la fórmula que se ha expuesto.

5.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza por emplearse compuestos de bis-benzoxazolil-estilbeno de la fórmula

10.



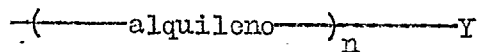
15.

en que

20.

X₁ y X₃ son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquenoilo o alcoxi con 6 átomos de carbono a lo sumo, un radical hidrocarburo no aromático saturado, con 18 átomos de carbono a lo sumo, un radical arilo o aralquilo o un radical de la fórmula

25.





306017

donde

n representa 0 o 1,
el grupo alquilénico contiene 1 a 6, preferente-
mente 2, átomos de carbono e

Y significa un grupo hidroxilo, eventualmente ete-
rificado, un grupo carboxilo libre o neutralizado,
un grupo carboxilo degradado funcionalmente, un
grupo de ácido sulfónico libre o neutralizado o un
grupo de ácido sulfónico degradado funcionalmente y

5.

X_2 y X_4 son iguales o diferentes y cada uno denota un

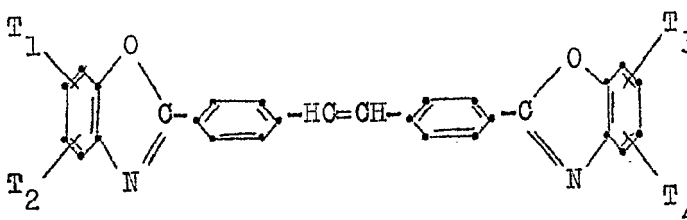
10.

átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi de peso
molecular bajo con 4 átomos de carbono a lo sumo
o un grupo alcoxi con 8 átomos de carbono a lo
sumo, preferentemente.

15.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivin-
dicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse compues-
tos de bis-benzoxazolil-estilbeno de la fórmula

20.



25.



306017

en que

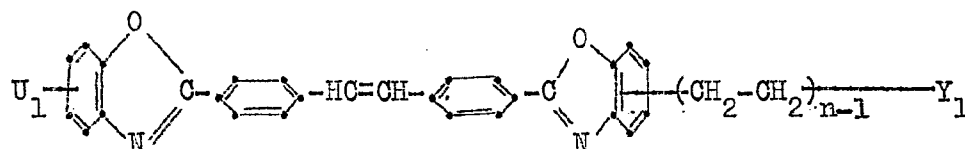
T_1 hasta T_4 son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico ramificado, preferentemente con 8 átomos de carbono a lo sumo, en cuyo caso uno por lo menos de los símbolos T_1 a T_4 denota un grupo alquílico ramificado y preferentemente con 8 átomos de carbono a lo sumo.

5.

10.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse compuestos de bis-benzoxazolil-estilbeno de la fórmula

15.

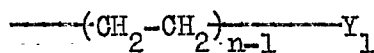


20.

en que

U_1 denota un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula

25.



n representa 1 o 2 e



306017

- Y significa un grupo carboxílico libre o neutralizado, un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico, un grupo de éster alcoxialquílico de ácido carboxílico, un grupo de éster alquénico de ácido carboxílico, un grupo de éster arílico de ácido carboxílico, un grupo de éster aralquílico de ácido carboxílico o un grupo carboxiamido, eventualmente substituído orgánicamente en el nitrógeno.
- 5.
- 10.
6. Procedimiento, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por aclararse ópticamente poliésteres o poliamidas lineales sintéticos.
- 15.
7. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 104 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 20.

Madrid, a 13 NOV. 1964

P. a.

JAIME ISERN

P. P.