



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

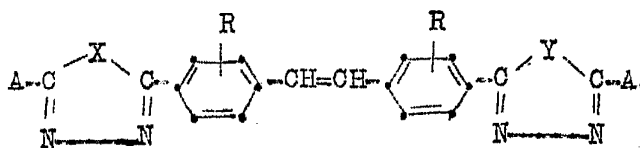
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LOS DERIVADOS ESTILBENICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos estilbenos 4,4'-disustituídos, de la fórmula general

(1a)



5.



= 2 =

314189

donde

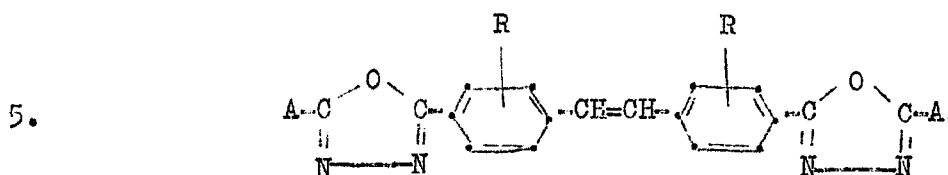
- A y A₁ son iguales o diferentes y representan cada uno un radical arfílico o aralquenílico o un radical heterocíclico de carácter aromático,
5. R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquílico, cianico o carboxílico y sus derivados substitutivos y funcionales, como halogenalkilo, éster o amida de ácido carboxílico, etc, y
10. X e Y son iguales o diferentes y significan un átomo de oxígeno o de azufre.
- En concepto de radicales alquílicos entran en consideración, a título de ejemplo, los de la serie naftalínica o, en particular, los de la serie bencénica; como radicales aralquenílicos, preferentemente los radicales estirílicos, que pueden estar ulteriormente substituidos en el núcleo bencénico; y como radicales heterocíclicos de carácter aromático, en primer término los radicales piridínicos, furánicos y tiofénicos.
- 15.
- 20.

De interés predominante son sobre todo los compuestos acordes con la fórmula general (1a) precedente que



314189

pueden representarse por la fórmula (1b):

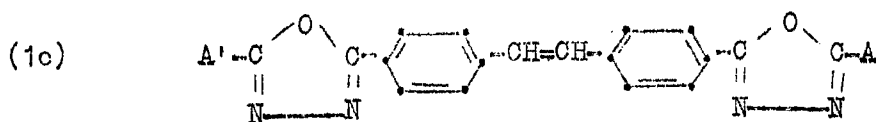


donde

10. A, A₁ y R tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (1a).

En el cuadro de esta fórmula cabe citar a su vez preferentemente los compuestos que corresponden a la fórmula

15. (1c):



- 20.

En esta fórmula, A' significa un radical fenílico, naftilico o estirilico, que en ocasiones puede contener todavía

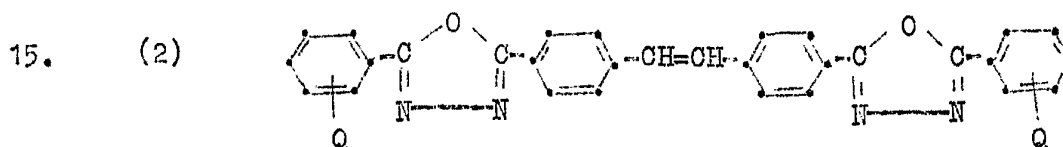


= 4 =

314189

otros substituyentes Q, de preferencia 2 a lo sumo, denotando Q un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (particularmente, cloro), un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo carboxilo libre o neutralizado (catión $-\text{COO}$), un grupo de éster de ácido carboxílico, un grupo de amida de ácido carboxílico, un grupo nitrilo, un grupo de ácido sulfónico libre o neutralizado (catión $-\text{SO}_2\text{O}$), un grupo de éster de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico.

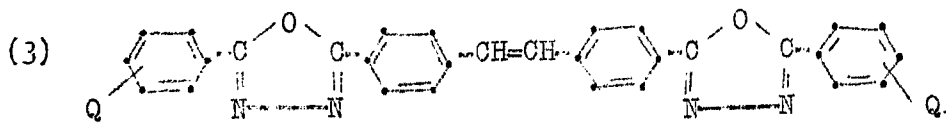
10. Entre estos nuevos estilbenos 4,4'-disubstituidos de la fórmula (1a) cabe destacar especialmente los que tienen estructura simétrica y corresponden a la fórmula



y en particular a la fórmula



314189



5. donde

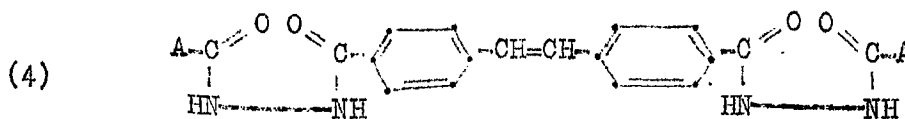
Q tiene el significado expuesto en la fórmula (1c) y

10. Q₁ representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Los nuevos derivados de estilbeno de las fórmulas (1a) a (1c) pueden prepararse por métodos ya conocidos.

15. Se puede llegar a compuestos simétricos de la fórmula (1a) en los que X e Y significan cada uno un átomo de oxígeno, o sea a 4,4'-di-(1",3",4"-oxodiazolil-(2"))-estilbenos simétricos, tratando con agentes desdobladores de agua, como en particular el cloruro de tionilo, acilhidrazinas de la fórmula

20.



= 6 =

314 189

14.11.1966

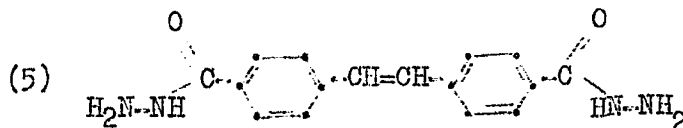


donde las dos A significan radicales iguales del tipo indicado.

5. Los compuestos simétricos de la fórmula (1a) en que X e Y representan cada uno un átomo de azufre, o sea los 4,4'-di- $\left[1'',3'',4''\text{-tiadiazolil-(2'')}\right]$ -estilbenos simétricos, pueden obtenerse sometiendo acilhidrazinas de la fórmula (4) a un tratamiento con sulfuros de fósforo, y en particular pentasulfuro fosfórico.

10. Las acilhidrazinas simétricas de la fórmula (4) pueden prepararse a su vez por reacción, en la proporción molecular de 1:2, de dihidrazida de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula

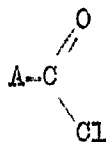
15.



con cloruro de ácido monocarboxílico de la fórmula

20.

(6)



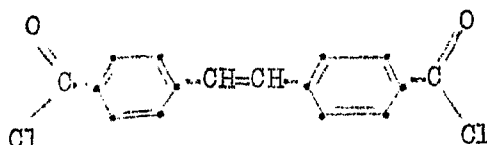


314189

o de dicloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico de la fórmula

5.

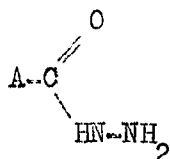
(7)



con hidrazidas de ácido monocarboxílico de la fórmula

10.

(8)

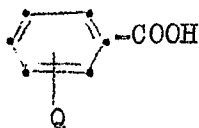


15.

Como ejemplos de ácidos carboxílicos de la fórmula A-COOH cuyos haluros o cuyas hidrazidas pueden emplearse como materiales de partida para la preparación de las acilhidrazidas de la fórmula (4), cabe citar los ácidos bencencarboxílicos de la fórmula

20.

(9)



= 8 =

14 JUN

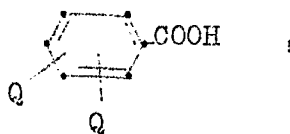


314189

o bien

5.

(10)



10.

donde

Q tiene el significado expuesto al tratar de las fórmulas (2) y (3), como:

15.

ácido 2-, 3- o 4-metilbencencarboxílico,

ácido 2-, 3- o 4-clorobencencarboxílico,

ácido 4-tercibutilbencencarboxílico,

20.

ácido 4-n-octilbencencarboxílico,

ácido 2-, 3- o 4-metoxibencencarboxílico,

ácido 2-, 3- o 4-etoxibencencarboxílico,

ácido 4-octiloxibencencarboxílico,



314189

- ácido 2-, 3- o 4-sulfobencencarboxílico,
- ácido 2-, 3- o 4-carboxibencencarboxílico, y asimismo
- el ácido naftalin-alfa- o -beta-carboxílico,
- el ácido cinámico,
5. el ácido 2-cloro-cinámico,
- el ácido 2- o 3-metil-cinámico,
- el ácido piridin-2-, -3- o -4-carboxílico,
- el ácido furan-2-carboxílico, y
- los ácidos tiofencarboxílicos como:
10. el ácido tiofen-2-carboxílico,
- el ácido 3- o 5-metiltiofen-2-carboxílico, y
- el ácido 3,5-dimetiltiofen-2-carboxílico.

15. Las reacciones necesarias para la preparación de los di-oxidiazolil- o di-tiadiazolil-estilbenos simétricos de la fórmula (a) y de los materiales de partida de la fórmula (4) pueden efectuarse de la manera usual, ya

= 10 =

314189



conocida. Así, la reacción de los cloruros de ácido con las hidrazidas de ácido se realiza convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, por ejemplo en bases piridínicas como las picolinas o la propia piridina.

5. Como agente desdoblador de agua para la conversión de las acilhidrazinas de la fórmula (4) en di-oxidiazolil-estilbenos simétricos de la fórmula (1a) es sumamente apto el cloruro de tionilo, entre otros motivos porque el cierre del anillo puede efectuarse en un exceso de este agente desdoblador de agua, que al mismo tiempo sirve de disolvente, y luego puede separarse con facilidad el cloruro de tionilo no consumido.
- 10.

- Sumamente favorable ha resultado ser, para formar las correspondientes acilhidrazinas, la reacción en disolventes orgánicos inertes de ebullición elevada, no polares o a lo sumo débilmente polares, como por ejemplo el o-diclorobenceno y el triclorobenceno, en presencia de la cantidad estequiométricamente necesaria de bases piridínicas y a temperaturas entre 50 y 150°C, porque el cierre consecutivo del anillo para constituir el 1,3, 4-oxidiazol se produce muy rápidamente y sin complicaciones, sin segregación intermedia de la acilhidrazina, por instilación de un poco más de la cantidad estequiométricamente necesaria de cloruro de
- 15.
- 20.



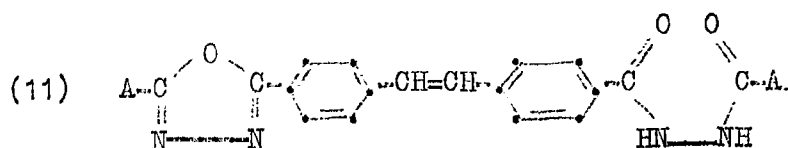
314189

tionilo, a la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional (a temperaturas entre 120 y 220°C), o sea que la preparación de los compuestos de las fórmulas (1a) a (1c) a partir de las hidrazinas puede realizarse sorprendentemente en un procedimiento de una sola etapa.

5.

Puede llegarse a los derivados estilbénicos asimétricos de la fórmula (1a) tratando con sulfuros de fósforo, como en particular el pentasulfuro fosfórico, diacilhidrazinas de la fórmula

10.



donde

A y A₁ representan radicales, iguales o diferentes, del tipo ya indicado,

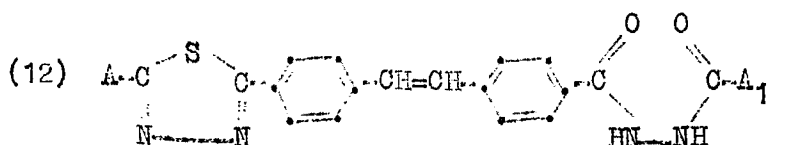
o bien tratando con agentes desdobladores de agua, como en particular el cloruro de tionilo, diacilhidrazinas de la

15.



314189

Fórmula



5. donde

A y A₁ significan radicales, iguales o diferentes, del tipo ya indicado.

10.

Otros derivados estilbénicos asimétricos de la fórmula (1a) en los que X e Y son iguales y representan cada uno un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, mientras que A y A₁ significan radicales distintos uno de otro, pueden prepararse de manera análoga, a partir de las correspondientes diacilhidrazinas, por tratamiento con pentasulfuro

15.

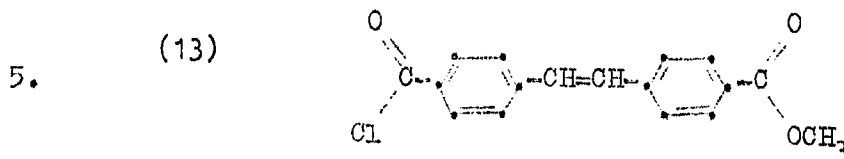
de fósforo o respectivamente cloruro de tionilo, por ejemplo.

Las diacilhidrazinas de las fórmulas (11) y (12) pueden obtenerse haciendo reaccionar hidrazidas de ácido monocarboxílico de la fórmula (8), en presencia de disolventes



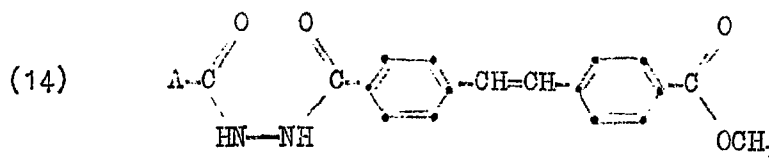
314109

orgánicos, como por ejemplo el clorobenceno, con cloruro de éster monometílico de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, de la fórmula



tratando las acilhidrazinas formadas, de la fórmula

10.



15.

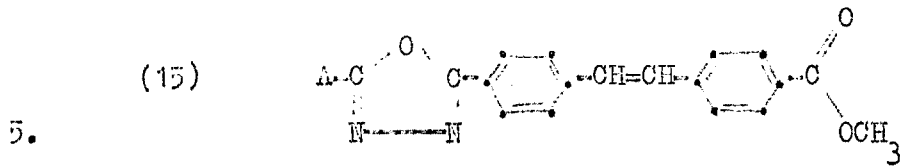
eventualmente después de aislamiento previo, con agentes desdobladores de agua, como en particular el cloruro de tionilo, o respectivamente con sulfuros de fósforo, como en particular el pentasulfuro fosfórico; transformando, en los derivados de oxidiazolil- o respectivamente tiadiazolil-estilbeno

20.

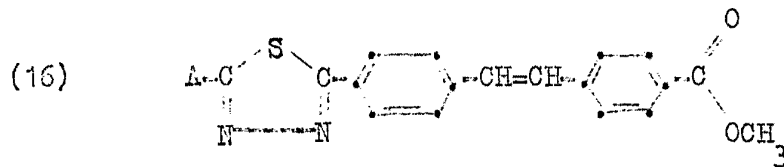


314189

de la fórmula



10.



20.

el grupo de éster metílico de ácido carboxílico ligado al radical estilbénico en un grupo de hidrazida de ácido carboxílico; y condensando las correspondientes monoacilhidrazinas con cloruro de ácido monocarboxílico de la fórmula



para formar las diacilhidrazinas de las fórmulas (11) o (12). Como cloruro de ácido monocarboxílico de la fórmula (14) entran aquí en consideración los ácidos monocarboxílicos indicados más arriba.

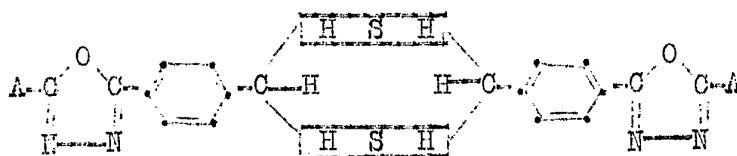
5. Puede llegarse también a nuevos estilbenos 4,4'-disustituidos de la fórmula (1a) si se calientan a temperaturas elevadas, superiores a 200°C, mezclas de azufre (en exceso estequiométrico) y metilfeniloxidiazoles de la fórmula



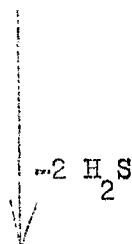
20. Este procedimiento puede representarse esquemáticamente como sigue:



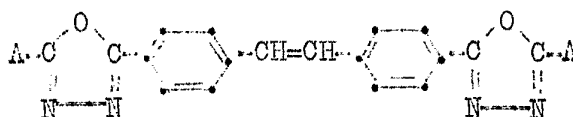
314189



5.



10.



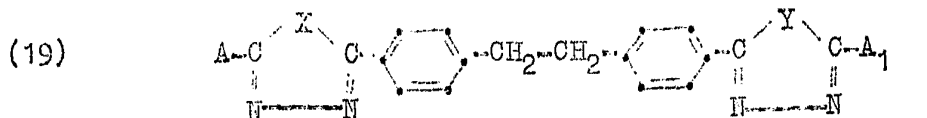
15.

Otro procedimiento para la preparación de estil-
benos 4,4'-disustituidos de la fórmula (1a) consiste en
tratar con agentes deshidrogenantes, por ejemplo con azufre,
cloro o con paladio y aire, compuestos dihidroestilbénicos
de la fórmula

20.



314189



donde

5.

A y A₁ tienen el significado expuesto al principio.

10.

Los oxidiazoles de este invento pueden prepararse igualmente por la acción de imidoésteres sobre las correspondientes hidrazidas de ácido carboxílico, a temperaturas elevadas y en presencia de un disolvente.

15.

Los nuevos aclaradores ópticos de la composición descrita al principio poseen, en estado de disolución o de división fina, una fluorescencia más o menos marcada. Pueden emplearse para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos de alto peso molecular o bajo peso molecular o respectivamente materiales que contengan sustancias orgánicas.

20.

Cabe citar aquí a título de ejemplo, sin que la



enumeración que sigue implique ninguna limitación, los grupos siguientes de materiales orgánicos, en cuanto atañe a la aclaración óptica de ellos:

I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular elevado

5. o muy elevado:
- a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contengan un enlace doble polimerizable de carbono-carbono, o sea sus homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de desintegración, cortes de polimerizado, etc., de los que cabe citar como ejemplos:
10. Polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados, en particular de compuestos acrílicos (como por ejemplo ésteres acrílicos, ácidos acrílicos, acrilonitrilo, acrilamidas y sus derivados o sus análogos metacrílicos); de hidrocarburos olefínicos (como por ejemplo etileno, propileno, isobutileno, estirenos, dienos como particularmente el butadieno, el isopreno, o sea también los cauchos y los polimerizados del tipo del caucho;
- 15.
- 20.



314189

- y asimismo los polimerizados llamados ABS; polimerizados a base de compuestos vinílicos y vinilidénicos (como por ejemplo ésteres de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilcarbazol), de hidrocarburos halogenados (cloropreno, etileno muy halogenados) de aldehídos insaturados y cetonas (por ejemplo, acroleína, etc.), de compuestos alílicos, etc., productos de polimerización injertada (por ejemplo, por sobreinjerto de monómeros vinílicos), productos de reticulación (por ejemplo, mediante reticuladores bifuncionales o polifuncionales, como el divinilbenceno, compuestos alílicos polifuncionales o compuestos de bis-acrilo) o por desintegración parcial (hidrólisis, despolimerización) o modificación de agrupaciones reactivas (por ejemplo, esterificación, eterificación, halogenación y autorreticulación);
- 5.
- 10.
- 15.
- b) otros productos de polimerización, como por ejemplo los obtenibles por abertura del anillo, por ejemplo las poliamidas del tipo del policaprolactamo, lo mismo que polimerizados de formaldehído o polímeros obtenibles lo mismo por poliadición que por policondensación, como poliéteres, politioéteres, poliacetales y tioplastos;
- 20.



314189

- c) productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y de condensación mixta y los productos del tratamiento ulterior, de los que cabe citar a título de ejemplo:
5. Poliésteros, saturados (por ejemplo, tereftalatos de polietileno) o insaturados (por ejemplo, poli-condensados de ácido maleico y dialcohol, lo mismo que sus productos de reticulación con monómeros vinílicos yuxtapolimerizables), no ramificados y ramificados (a base también de alcoholes plurivalentes, como por ejemplo las resinas alquídicas), poliamidas (por ejemplo, adipado de hexametildiamina), resinas de malcinato, resinas de melamina, resinas fenólicas (novolacas), resinas de anilina, resinas furánicas, resinas carbamídicas o también sus condensados previos y productos de estructura análoga, policarbonatos, resinas de siliconas y otras;
- 10.
- 15.
20. a) productos de poliadición, como los poliuretanos (ramificados y sin ramificar), y resinas epóxicas.



314189

5. II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres de celulosa o ésteres mixtos de celulosa (acetato, propionato), nitrocelulosa, éter celulósico, celulosa regenerada (viscosa, celulosa de amoníaco cúprico) o sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.

10. III. Los materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal, por ejemplo a base de celulosa o proteínas como la lana, el algodón, la seda, la rafia, el yute, el cáñamo, pieles y pelos, el cuero, las pastas de madera en división fina, las resinas naturales (como la colofonia y, en particular, las gomas lacas), lo mismo que el caucho, la gutapercha, la balata y sus productos de tratamiento ulterior y de modificación (endurecimiento y reticulación) y desintegración (hidrólisis, despolimerización), estructuración
15. (injerto) y degradación de grupos reactivos (acilación, halogenación, reticulación, etc.).

20. Los materiales orgánicos que entran en consideración pueden hallarse en los estados de elaboración más distintos (materias primas, semifabricadas o artículos acabados) y en los estados de agregación más distintos. Pueden hallarse, por una parte, en forma de los más diversos artículos moldeados, o sea por ejemplo cuerpos extendidos predominantemente en sentido tridimensional, como bloques, pla-



314189

- cas, perfiles, tubos, piezas de fundición inyectada o las más diversas piezas labradas, recortes o granulados, materias espumosas; cuerpos configurados predominantemente en forma bidimensional, como película, láminas, lacas, cintas, recubrimientos, impregnaciones y estratificaciones; o cuerpos configurados en forma predominantemente monodimensional, como hilos, fibras, copos, cerdas, y cables. Los citados materiales pueden por otra parte hallarse también en estados sin moldear, en las más diversas formas de división, homogénea y no homogénea, y estados de agregación, por ejemplo como polvos, soluciones, emulsiones, dispersiones, látices (ejemplos: soluciones de barniz, dispersiones de polimerizado), soles, jaleas, masillas, pastas, ceras, masas para pegar y espatular, etc.
- 5.
- 10.
15. Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de hilos sin fin, fibras de hebra, copos, géneros extruídos, hilos textiles, filamentos, hilos torcidos, volos de fibra, fieltros, guatas, cuerpos de floculación o géneros o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo papeles y cartones o pastas para papel, etc.
- 20.

Los compuestos utilizables según este invento tienen particular importancia para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, en particular géneros textiles.



Siempre que se han de aclarar ópticamente según este invento fibras (que pueden hallarse como fibras de hebra o como fibras continuas, en forma de madejas, tejidos, géneros de punto, velos, substratos floculados o materiales de vendaje),
5. ello se realiza con ventaja en medio acuoso en el que se hallan en forma finamente dividida (de suspensiones y, eventualmente, de soluciones) los compuestos en cuestión.

En ocasiones pueden añadirse para el tratamiento agentes dispersantes, como por ejemplo jabones, éteres poliglicólicos 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
10. en baño neutro, débilmente alcalino o ácido. También es ventajoso que el tratamiento se efectúe a temperaturas elevadas,
15. de unos 50 a 100°C, por ejemplo a la temperatura de ebullición del baño o en sus cercanías (alrededor de 90°C). Para el acabado según este invento entran también en consideración las soluciones en disolventes orgánicos.

20. Los nuevos aclaradores ópticos utilizables según este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de su moldeo o durante el moldeo. Así, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas, cin-



314189

- tas o cuerpos moldeados se los puede agregar a la masa de prensa o a la masa de fundición inyectada o disolver, dispersar o dividir finamente de algún otro modo en la masa para hilar, antes de la hilatura. Los aclaradores ópticos pueden agregarse también a las materias de partida, a las mezclas reaccionales o a los productos intermedios para la preparación de materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos, o sea también antes de la reacción química o durante ella, por ejemplo en una policondensación (o sea también a precondensados), en una polimerización (o sea también a prepolímeros) o en una poliadición.
- 5.
- 10.

- Los nuevos aclaradores ópticos pueden también utilizarse, como es lógico, en todos los casos en que se combinan de cualquier forma materiales orgánicos del tipo antes indicado con materiales inorgánicos (ejemplos típicos: detergentes, pigmentos blancos en sustancias orgánicas).
- 15.

Las nuevas sustancias de aclaración óptica se distinguen por resistencia sumamente buena al calor, a la luz y a la migración.

- 20.
- La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos utilizables según este invento, respecto al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos



314189

de 0,001% en peso por ejemplo, puede lograrse un efecto manifiesto y duradero. Pero también pueden emplearse cantidades hasta un 0,5% en peso y más. Para la mayoría de las necesidades prácticas son interesantes, de preferencia, cantidades entre 0,01 y 0,2% en peso.

5.

Los nuevos compuestos que sirven de aclaradores pueden utilizarse, por ejemplo, del modo siguiente:

10.

a) En mezcla con colorantes o pigmentos o como aditivos a baños tintóreos, pastas de estampar, pastas de mordentar o pastas de reservar. Asimismo, para el tratamiento ulterior de pinturas, estampados o mordentados.

15.

b) En mezcla con los llamados "carriers", antioxidantes, agentes antiactínicos, estabilizadores térmicos, blanqueadores químicos o como aditivo para los baños de blanqueo.

20.

c) En mezcla con humectantes, aprestantes como el almidón o aprestos asequibles por vía sintética. Los productos de este invento pueden añadirse también ventajosamente a los baños utilizados para la obtención de un acabado inarrugable.



- d) En combinación con detergentes. Los detergentes y los aclaradores pueden añadirse por separado a los baños de lavado que se utilicen. También es ventajoso emplear detergentes que tengan mezclados los aclaradores. En concepto de detergentes son aptos, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato, como por ejemplo de bencimidazoles sulfonados substituídos en el segundo átomo de carbono por radicales alquílicos superiores; sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores; sales de sulfonatos de alcoholes grasos, de ácidos alilarilsulfónicos o de productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxisulfónicos o aminosulfónicos alifáticos. Puede recurrirse además a detergentes no ionógenos, por ejemplo éteres poliglicólicos que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas grasas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- e) En combinación con materiales de soporte polímeros (productos de polimerización, policondensación o poliadición) en los que los aclaradores están incorporados en forma disuelta o dispersa, eventualmente junto a otras sustancias,
- 25.



= 27 =

314189

por ejemplo en los agentes de estratificación, impregnación o aglutinación (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, velo, papel y cuero.

5. f) Como aditivos a los más diversos productos industriales, a fin de hacerlos aptos para el mercado o evitar inconvenientes en la aptitud de empleo, por ejemplo como adición a colas, adhesivos, materias para embadurnar, etc.
10. Los compuestos de la fórmula indicada al principio pueden emplearse también como destelladores para diversos fines del arte fotográfico, como la reproducción electrofotográfica o para la supersensibilización.
15. Si se combina el procedimiento aclarador con otros métodos de tratamiento o acabado, el tratamiento combinado se efectúa ventajosamente con ayuda de preparados de estabilidad correspondiente. Tales preparados se caracterizan por contener compuestos de aclaración óptica de la fórmula general indicada al principio, así como dispersantes, detergentes, carriers, colorantes, pigmentos o aprestantes.
- 20.



314189

- Para el tratamiento de los substratos de fibra (particularmente poliésteres) con los aclaradores ópticos de este invento, puede procederse ventajosamente impregnando estas fibras con las dispersiones acuosas de los aclaradores a temperaturas inferiores a 75°C, por ejemplo a la temperatura ambiente, y sometiéndolas a un tratamiento térmico seco a temperaturas superiores a 100°C, en cuyo caso se recomienda en general secar todavía previamente el material de fibra a temperatura moderadamente elevada, por ejemplo a temperatura de 60°C, por lo menos, hasta unos 100°C. El tratamiento térmico en estado seco se realiza entonces ventajosamente a temperaturas entre 120 y 225°C, por ejemplo mediante calentamiento en una cámara de secado, mediante planchado en el intervalo de temperatura indicado o también mediante tratamiento con vapor de agua seco y recalentado. El secado y el tratamiento térmico seco pueden también efectuarse inmediatamente uno tras otro o reunirse en una sola operación.
- 5.
 - 10.
 - 15.

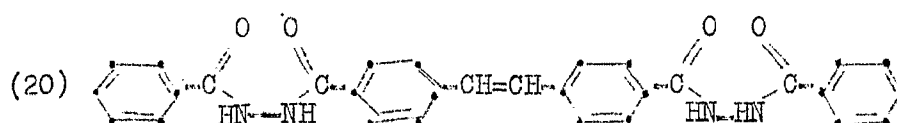


314189

EJEMPLO 1.

Agitando, se mantienen en reflujo durante 24 horas 12,6 g de la bis-diacilhidrazina de la fórmula

5.



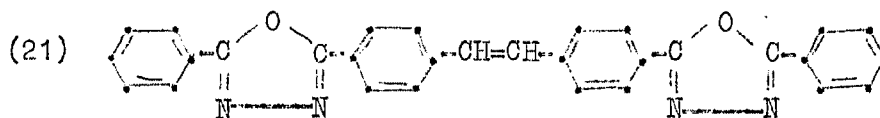
10.

en 150 cc de cloruro de tionilo. Luego se destila el exceso de cloruro de tionilo, se tritura el residuo con agua, se separa por succión, se lava con agua hasta neutralidad y se seca. Se obtiene alrededor de 10,4 g (correspondientes

15.

al 88,8% de la teoría) de 4,4'-di-5''-fenil-1'',3'',4''-oxi-diazolil-(2'')-estilbeno de la fórmula

20.



= 30 =

14 JJ



314189

5. en forma de un polvo amarillo, que funde a 312,5-313°C. Después de 3 recristalizaciones en o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, se obtienen agujetas muy finas, de color amarillo verdoso pálido y punto de fusión 319°C.

Análisis: $C_{30}H_{20}O_2N_4$ (468,49)

Calculado: C 76,91 H 4,30 N 11,96

Hallado: C 76,86 H 4,16 N 12,04

10. La bis-diacilhidrazina de la fórmula (20), empleada como material de partida, puede prepararse de la manera siguiente:

15. Se agitan 14,0 g de monohidrazida de ácido benzoico en 300 cc de piridina y se vierte, a temperatura de 5 a 10°C, en 14,5 g de dicloruro de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico. Se agita durante 1 hora, primeramente refrigerando con hielo y luego a la temperatura ambiente, y se calienta a 90-95°C, en el curso de otra hora, el producto de la reacción, incoloro y bastante espeso. Al cabo de 5 a 6 horas de agitación a 90-95°C, se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente y se la vierte en 5000 cc de
- 20.

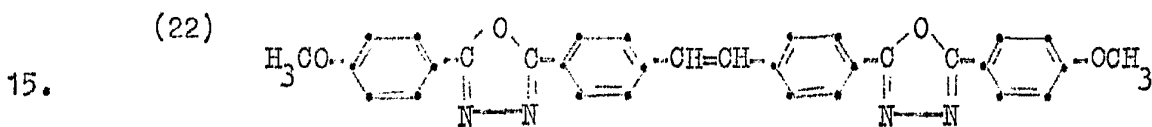


314189

agua. Se separa por succión el producto de la reacción, se le lava primeramente con agua fría y luego con agua caliente y se le seca.

5. Se obtienen alrededor de 22,6 g (correspondientes al 80,7% de la teoría) de bis-diacilhidrazina de la fórmula (20), en forma de un polvo incoloro, que funde a 345-345,5°C.

10. De manera análoga pueden prepararse los siguientes derivados de dioxidiazol:



Rendimiento: 81% del teórico.

20. Cristales finos, de color amarillo claro, en o-diclorobenceno.

Punto de fusión: 287 a 288°C

= 32 =

314189



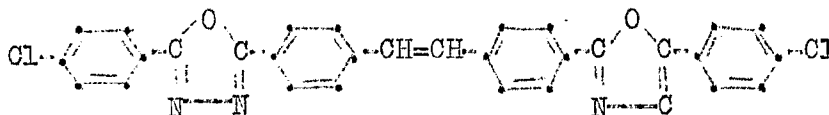
Análisis: C₃₂H₂₄O₄N₄ (528,54)

Calculado: C 72,71 H 4,58 N 10,60

Hallado: C 72,24 H 4,49 N 10,37

5.

(23)



10.

Rendimiento: 81,9% del teórico.

15.

Agujetas y pajuelas brillantes, de color amarillo claro tirando al verde, en triclorobenceno.

Punto de fusión: 379 a 380°C

Análisis: C₃₀H₁₈O₂N₄Cl₂ (537,41)

20.

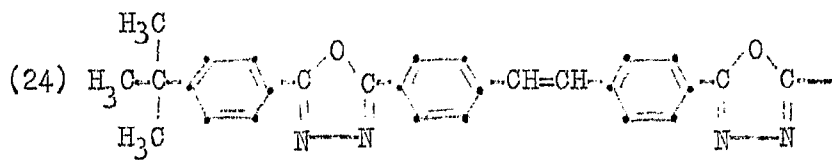
Calculado: C 67,05 H 3,38 N 10,43

Hallado: C 67,03 H 3,24 N 10,40

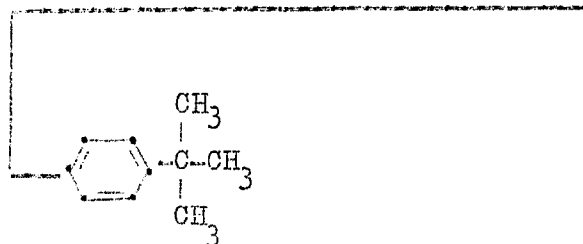


1965

314189



5.



10.

Rendimiento: 67,6% del teórico.

Cristales muy finos, de color amarillo verdoso pálido, en o-diclorobenceno.

15.

Punto de fusión: 349 a 350^oX

Análisis: C₃₈H₃₆O₂N₄ (580,70)

20.

Calculado: C 78,59 H 6,25 N 9,65

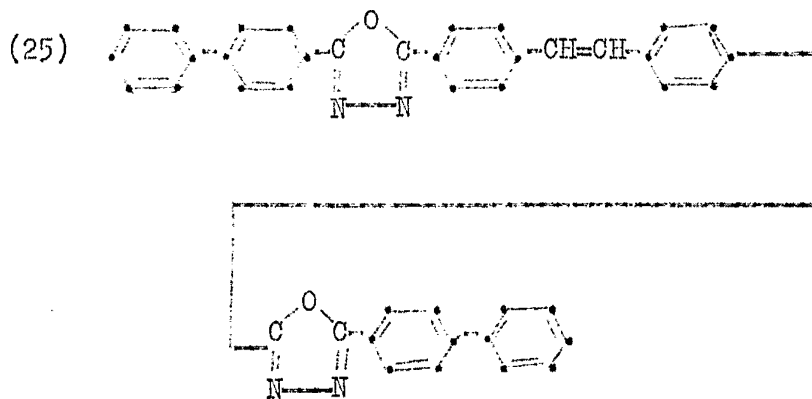
Hallado: C 78,41 H 6,33 N 9,84

= 34 =

14



314189



10.

Rendimiento, 77,4% del teórico.

Cristales muy finos, brillantes y de color amarillo pálido, en o-diclorobenceno.

15.

Punto de fusión: 352 a 353°C.

Análisis: $C_{42}H_{28}O_2N_4$ (620,68)

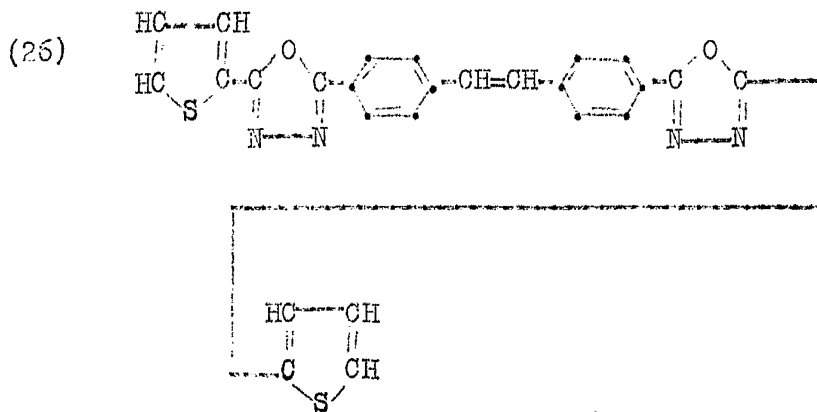
Calculado: C 81,27 H 4,55 N 9,03

Hallado: C 81,10 H 4,63 N 9,15

20.



314189



5.

10.

Rendimiento: 82,6% del teórico.

Cristales brillantes, finos y amarillos, en o-diclorobenceno

15.

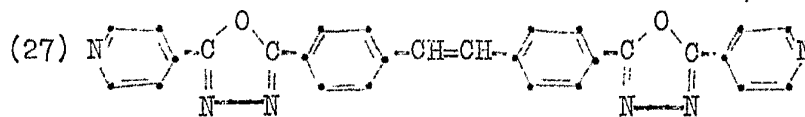
Punto de fusión: 296 a 297°C.

Análisis: $C_{26}H_{16}O_2N_4S_2$ (480,57)

Calculado: C 64,98 H 3,36 N 11,66

Hallado: C 64,48 H 3,34 N 11,63

20.



= 36 =

74



314189

Rendimiento: 88,5% del teórico.

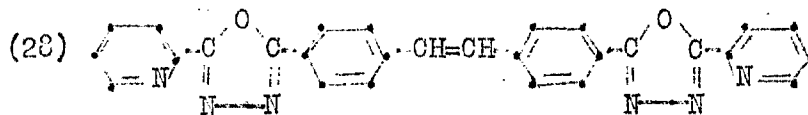
Agujetas afiladas, finas, de color amarillo claro tirando al verde, en dimetilformamida.

Punto de fusión: 367 a 368°C.

5. Análisis: $C_{28}H_{18}O_2N_6$ (470,47)

Calculado: C 71,48 H 3,86 N 17,86

Hallado: C 71,47 H 3,98 N 17,88



Rendimiento: 78,4% del teórico.

10. Cristales muy finos, de color amarillo claro, en dimetilformamida.

Punto de fusión: 368 a 369°C.

Análisis: $C_{28}H_{18}O_2N_6$ (470,47)

Calculado: C 71,48 H 3,86 N 17,86

15. Hallado: C 71,42 H 4,12 N 17,89.



314189

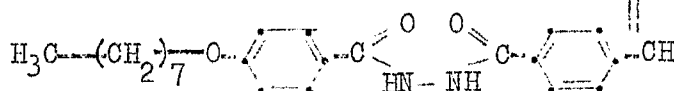
EjemPlo 2.

38,1 g de la bis-clacilhidrazina, de la fórmula



(29)

10.



15.

se mantiene en reflujo y agitación, durante 24 horas, en 300 cc de cloruro de tionilo. Luego se destila el exceso de cloruro de tionilo, se tritura el residuo con agua, se separa por succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen alrededor de 14,9 g (correspondientes al 41% de la teoría) de 4,4'-di-(5"-p-octoxi-fenil-1",3",4"-oxidiazolil-(2"))7-

20.



= 38 =

314189

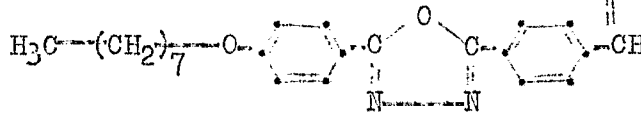
estilbeno de la fórmula

5.



(30)

10.



15.

en forma de un polvo amarillo que, después de varias re-
cristalizaciones, primeramente en dimetilformamida y luego
en dioxano, con ayuda de carbón activo, funde a 287°C.

Cristales finos, de color amarillo claro.

20.

Análisis: C₄₆ H₅₂ O₄ N₄ (724,91)



314189

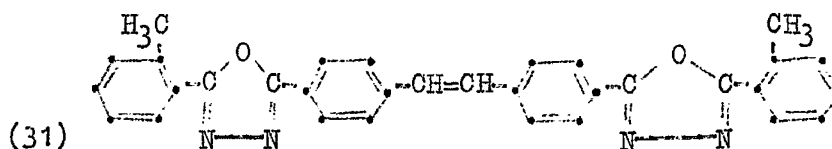
Calculado: C 76,21 H 7,23 N 7,73

Hallado: C 76,49 H 7,33 N 7,90.

- La bis-diacilhidrazina de la fórmula (29), empleada como material de partida, puede sintetizarse con muy buen rendimiento según las indicaciones del ejemplo 1, a partir de 14,8 g de dihidracida de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico (obtenible por acción de hidrato de hidrazina en exceso sobre éster dietílico de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, a temperatura elevada), y 28,4 g de cloruro de p-n-octiloxibenzoilo, por reacción en piridina.

De manera análoga pueden prepararse los siguientes derivados de dioxidiazol:

15.



20.

Rendimiento: 46,2% del teórico.

= 40 =

314189

14 JUN



Agujetas afieltradas, muy finas y de color amarillo verdoso claro, en o-diclorobenceno.

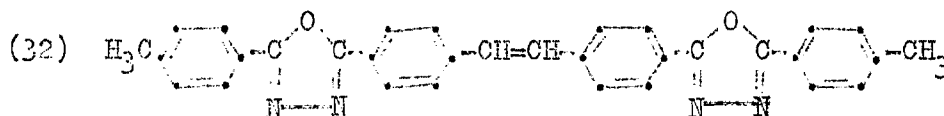
Punto de fusión: 305 a 306°C.

Análisis: $C_{32}H_{24}O_2N_4$ (496,54)

5. Calculado: C 77,40 H 4,87 N 11,28

Hallado: C 77,86 H 5,03 N 11,31

10.



15.

Rendimiento: 52,4% del teórico

Cristales muy finos, de color amarillo pálido, en o-diclorobenceno.

Punto de fusión: 336 a 337°C

20.

Análisis: $C_{32}H_{24}O_2N_4$ (496,54)

Calculado: C 77,40 H 4,87 N 11,28

Hallado: C 77,26 H 5,03 N 11,41.

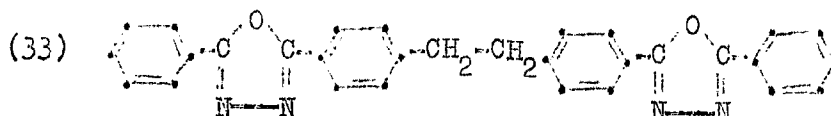


314 189

EJEMPLO 3.

4,7 g del compuesto de la fórmula

5.



10.

se funden junto con 0,32 g de flor de azufre y se agita la fusión a temperatura de 290 a 300°C durante 30 minutos. Se disuelve la fusión, durante el enfriamiento, en 50 cc de o-diclorobenceno y se diluye con 50 cc de metanol la masa cristalina segregada. Después de enfriar, filtrar por suc-

15.

ción, lavar con metanol y secar, se obtienen alrededor de 2,9 g (correspondientes al 62% de la teoría) de 4,4'-di-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolil-(2,7)-estilbeno de la fórmula (21) en forma de un polvo cristalino, de color amarillo pardusco y punto de fusión 292 a 295°C. Después de cinco

20.

recristalizaciones en o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, se obtienen agujetas afieltradas, brillantes,



314189

14 JUN 70

de color amarillo claro y punto de fusión 317 a 318°C.

Análisis: $C_{30}H_{20}O_2N_4$ (468,49)

Calculado: C 76,91 H 4,30 N 11,96

Hallado: C 76,97 H 4,35 N 12,00.

5. El compuesto de la fórmula (33), empleado como material de partida, puede prepararse, según las indicaciones del ejemplo 1, a partir de dicloruro de ácido dibencil-4,4'-dicarboxílico y monohidrácidas de ácido benzoico y cierre consecutivo del anillo con cloruro de tionilo. Después de recristalización en tetracloroetileno, se obtienen agujetas afieltradas, brillantes e incoloras, de punto de fusión 239 a 240°C.

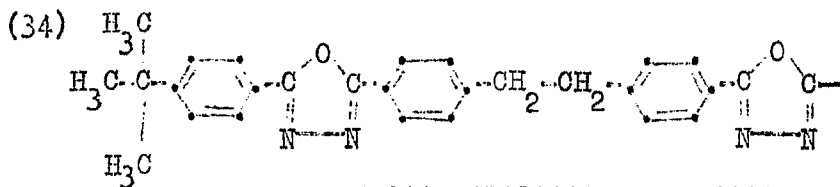
Análisis: $C_{30}H_{22}O_2N_4$ (470,51)

15. Calculado: C 76,58 H 4,71 N 11,91

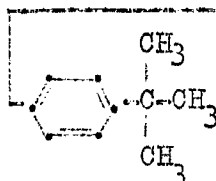
Hallado: C 76,54 H 4,76 N 11,76.

De manera análoga se obtienen, a partir de 5,8 g del compuesto de la fórmula

20.



25.



= 43 =

314189



1965

(cristalitos brillantes e incoloros, en tetracloroetileno;
punto de fusión: 282 a 283°C;

Análisis: $C_{38}H_{38}O_2N_4$ (582,72)

Calculado: C 78,32 H 6,57 N 9,62

5. Hallado: C 78,47 H 6,70 N 9,88).

alrededor de 2,5 g (correspondientes al 43% de la teoría)
del compuesto de la fórmula (24), que después de cinco re-
cristalizaciones en tetracloroetileno, dan agujetas claras,
brillantes y de color amarillo verdoso, con punto de fusión

10.

344 a 345°C.

Análisis: $C_{38}H_{36}O_2N_4$ (580,70)

Calculado: C 78,59 H 6,25 N 9,65

Hallado: C 78,33 H 6,55 N 9,56.

14 JUN.

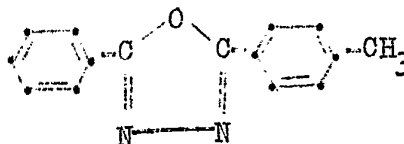


314189

EJEMPLO 4.

46,5 g de 2-(4'-metilfenil-(1'))-5-fenil-1,3,4-oxidiazol de la fórmula

5. (35)



- se funden junto con 6,4 g de flor de azufre y se agita la fusión durante 1½ horas a 290°C. Terminado el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, se disuelve la fusión, durante el enfriamiento, con 400 cc de tetracloroetileno y luego se enfría hasta la temperatura ambiente. Después de separar por succión, lavar con tetracloroetileno y secar, se obtienen alrededor de 25,9 g (correspondientes al 55,4% de la teoría) de 4,4'-di-(5"-fenil-1",4"-oxidiazolil-(2"))-estilbeno, de la fórmula (21) en forma de un polvo de color amarillo pardusco, que, después de varias recristalizaciones en o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da cristallitos claros, brillantes, de color amarillo



314189

Verdáceo y punto de fusión 315 a 316°C.

Análisis: $C_{30}H_{20}O_2N_4$ (468,49)

Calculado: C 76,91 H 4,30 N 11,96

Hallado: C 77,07 H 4,56 N 11,78.

5. EJEMPLO 5.

- Agitando, se calientan a temperatura de 100 a 110°C, durante 30 minutos, 7,4 g de dihidracida de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, 8,75 g de cloruro de 3-clorobenzoilo y 8 g de piridina en 200 cc de o-diclorobenceno seco. Se prosigue la agitación a dicha temperatura durante 1 hora y luego se calienta hasta 165-170°C en el curso de 15 a 30 minutos. A esta temperatura y agitando enérgicamente se instilan en la suspensión incolora del producto de la reacción 8 g de cloruro de tionilo en el curso de 15 minutos, con lo que aparece gradualmente una coloración amarillo clara. Se prosigue la agitación durante cinco minutos más a dicha temperatura, se enfría luego hasta unos 5°C y se añaden durante el enfriamiento 200 cc de metanol. Después de separar por succión, lavar con metanol y secar, se obtienen unos 11,7 g (correspondientes al 87,1% de la teoría) de 4,4'-di- $\sqrt{5}$ - \sqrt{m} -cloro-fenil-1",3",4"-oxidiazolil-(2") $\sqrt{7}$ -etilbeno, de la
- 10.
- 15.
- 20.

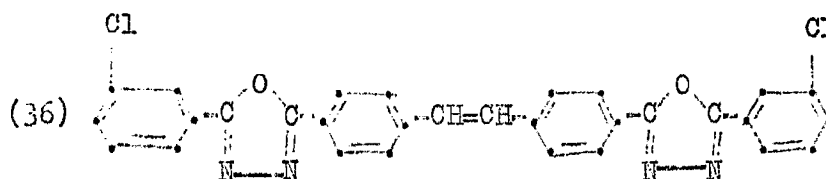
14 JUN.



314189

fórmula

5.



10.

en forma de un polvo amarillo verdoso pálido, que funde a 334-335°C. Después de tres recristalizaciones en o-diclorobenceno con ayuda de tierra decolorante, se obtienen cristales finos, de color verde pálido y punto de fusión 338 a 339°C.

Análisis: $C_{30}H_{18}O_2N_4Cl_2$ (537,41)

Calculado: C 67,05 H 3,38 N 10,43

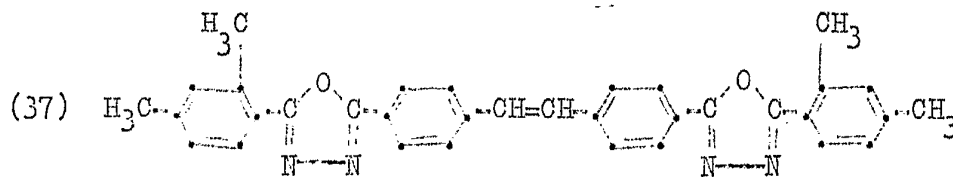
15.

Hallado: C 66,90 H 3,28 N 10,22

De manera análoga pueden prepararse los siguientes derivados de dioxidiazol:



314189



5.

Rendimiento: 77,8% del teórico.

Agujetas afilitradas, finas y de color amarillo pálido, en o-diclorobenceno.

10.

Punto de fusión: 299 a 300°C.

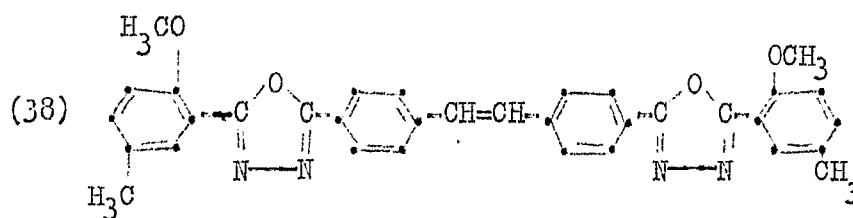
Análisis: $C_{34}H_{28}O_2N_4$ (524,60)

Calculado: C 77,84 H 5,38 N 10,68

15.

Hallaño: C 77,69 H 5,38 N 10,58

20.



= 48 = **314189**



Rendimiento: 78,5% del teórico.

Polvo finamente cristalino, de color amarillo pálido, en o-diclorobenceno.

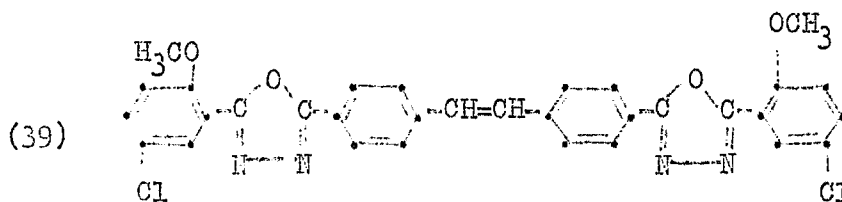
Punto de fusión: 281 a 283°C.

5. Análisis: $C_{34}H_{28}O_4N_4$ (556,60)

Calculado: C 73,36 H 5,07 N 10,07

Hallado: C 72,82 H 5,01 N 10,11

10.



15.

Rendimiento: 83% del teórico.

Cristales brillantes y finos, de color amarillo pálido, en o-diclorobenceno.

Punto de fusión: 343 a 344°C.

20.

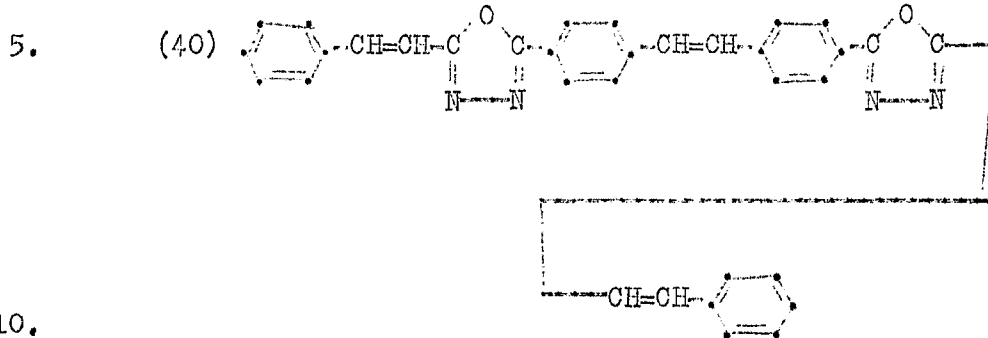
Análisis: $C_{32}H_{22}O_4N_4Cl_2$ (597,46)



314189

Calculado: C 64,33 H 3,71 N 9,38

Hallado: C 64,05 H 3,50 N 9,09



Rendimiento: 81,6% del teórico.

15. Cristales finos, de color amarillo pálido, en o-diclorobenceno.

Punto de fusión: 315 a 316°C.

Análisis: $C_{34}H_{24}O_2N_4$ (520,56)

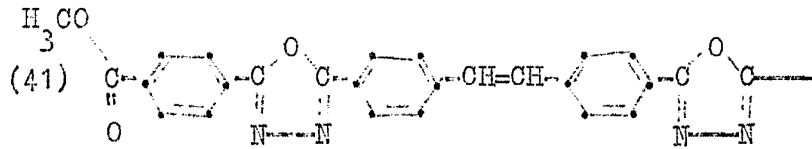
20. Calculado: C 78,44 H 4,65 N 10,76

Hallado: C 78,09 H 4,81 N 10,59.

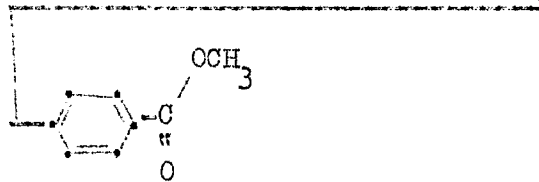
= 50 =

314189

14



5.



10.

Rendimiento: 43,3% del teórico.

Polvo finamente cristalino, de color amarillo pálido, en triclorobenceno.

15.

Punto de fusión: 358 a 360°C

Análisis: $C_{34}H_{24}O_5N_4$ (584,56)

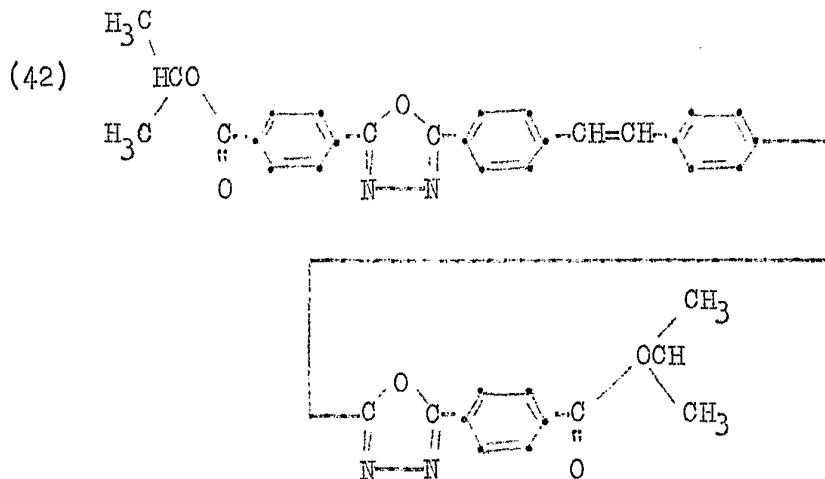
Calculado: C 69,85 H 4,14 N 9,59

Hallado: C 69,79 H 4,13 N 9,52 .

20.



314189



10.

Rendimiento: 71,8% del teórico.

15. Polvo finamente cristalino, de color amarillo verdoso pálido, en o-diclorobenceno.

Punto de fusión: > 400°C

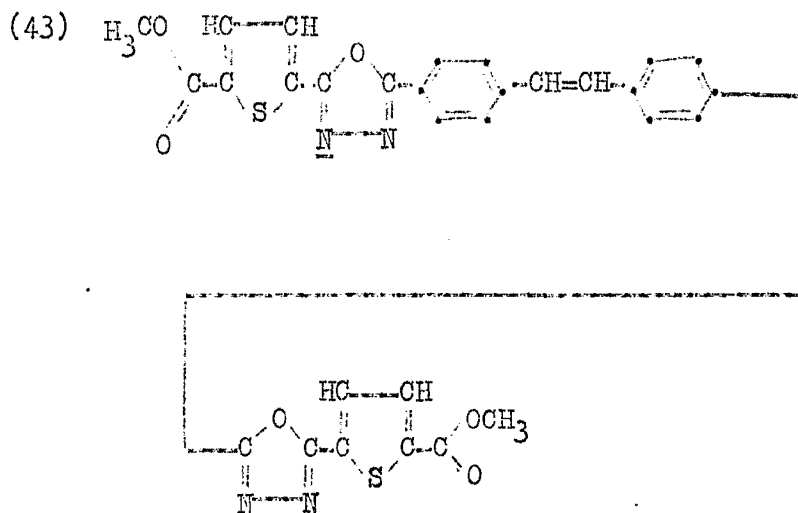
Análisis: $C_{38}H_{32}O_6N_4$ (640,67)

Calculado: C 71,24 H 5,03 N 8,75

20. Hallado: C 71,04 H 4,95 N 8,75.



314189



10.

Rendimiento: 88,5% del teórico.

Polvo finamente cristalino, de color amarillo pálido, en o-Ciclorobenceno.

15.

Punto de fusión: 342 a 343°C

Análisis: $C_{30}H_{20}O_6N_4S_2$ (596,64)

Calculado: C 60,39 H 3,38 N 9,39

20.

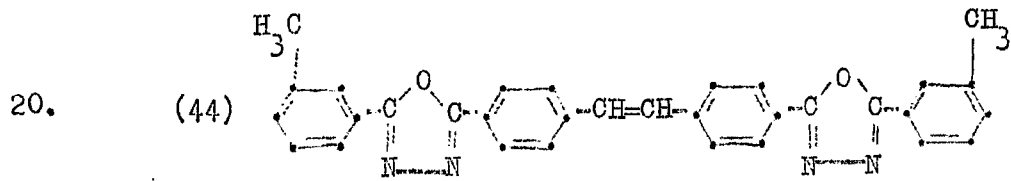
Hallado: C 60,03 H 3,49 N 9,33.



314189

EJEMPLO 6.

- 30,5 g de dicloruro de ácido estilben-4,4'-
 -dicarboxílico, 30,0 g de hidrazida de ácido p-metil-ben-
 zoico y 32 g de piridina se calientan a temperatura de 100
 5. a 110°C en 600 cc o-diclorobenceno seco, en el curso de
 15 a 30 minutos y agitando. Se prosigue la agitación a di-
 cha temperatura durante 1 hora y luego se calienta hasta
 170°C en el curso de 20 a 30 minutos. A temperatura de
 165 a 170°C y agitando energicamente, se instilan en la
 10. suspensión, casi incolora, 32 g de cloruro de tionilo en
 20 minutos. Se agita todavía durante 5 minutos a dicha tem-
 peratura el producto de la reacción, casi disuelto y ahora
 amarillo, se enfría luego hasta unos 5°C y se añaden du-
 rante el enfriamiento 600 cc de metanol. Después de separar
 15. por succión, lavar con metanol y secar, se obtienen alrede-
 dor de 41,8 g (correspondientes al 84,3% de la teoría)
 de 4,4'-di-^{5''}-m-metil-fenil-1'',3'',4''-oxidiazolil-(2'')/-
 -etilbena, de la fórmula



= 54 =



314189

en forma de un polvo de color amarillo claro y punto de fusión 267 a 268°C.

5. La recristalización por tres veces en o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da agujetas finas, de color amarillo verdoso claro, que funden a 273-174°C.

Análisis: $C_{32}H_{24}O_2N_4$ (496,54)

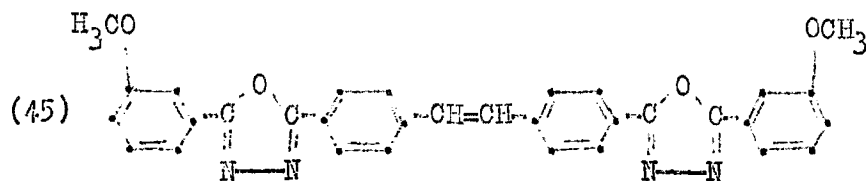
Calculado: C 77,40 H 4,87 N 11,28

Hallado: C 76,99 H 5,02 N 11,15

10.

De manera análoga pueden prepararse los siguientes derivados de dioxidiazol:

15.



20.

Rendimiento: 70,4% del teórico.

Agujetas brillantes, amarillas, en o-diclorobenceno.



314189

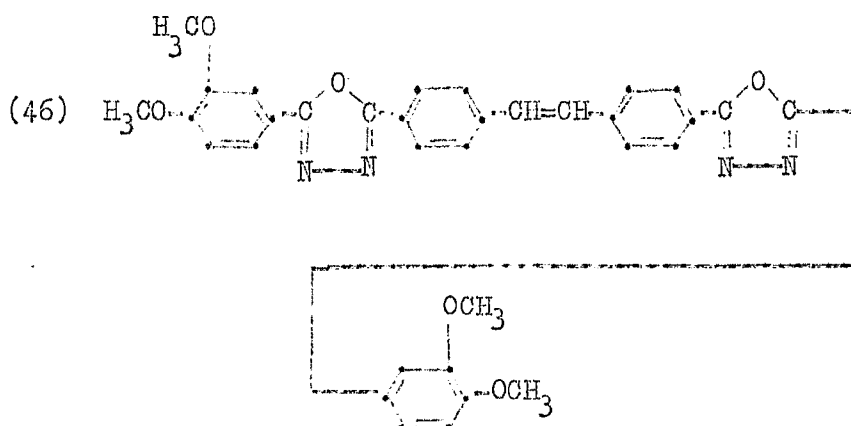
Punto de fusión: 273 a 274°C.

Análisis: $C_{32}H_{24}O_4N_4$ (528,54)

Calculado: C 72,71 H 4,58 N 10,60

Hallado: C 72,26 H 4,46 N 10,36

5.



Rendimiento: 67,3% del teórico.

Punto de fusión: 326 a 328°C.

20.

Polvo amarillo, finamente cristalino, en o-di-clorobenceno.

Análisis: $C_{34}H_{28}O_6N_4$ (588,60)

= 56 =

314189

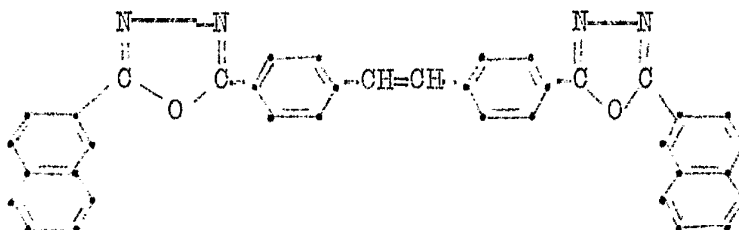


Calculado: C 69,37 H 4,80 N 9,52

Hallado: C 69,06 H 4,72 N 9,55

5.

(47.)



10.

Rendimiento: 83,2% del teórico.

Cristales afieltrados, claros, de color amarillo
verdoso, en o-diclorobenceno.

15.

Punto de fusión: 337 a 338°C

Análisis: $C_{38}H_{24}O_2N_4$ (568,60)

Calculado: C 80,26 H 4,25 N 9,85

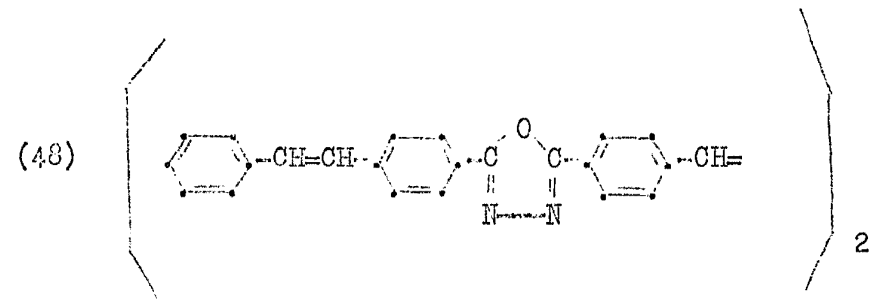
Hallado: C 80,18 H 4,29 N 9,91.

20.



= 57 =

314189 314189



5.

Rendimiento: 92,2% del teórico.

Agujetas brillantes, muy finas y de color amarillo claro, en triclorobenceno.

10.

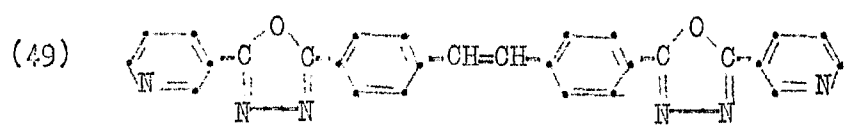
Punto de fusión: 362 a 364°C.

Análisis: $C_{46}H_{32}O_2N_4$ (672,75)

Calculado: C 82,12 H 4,79 N 8,33

Hallado: C 81,40 H 5,07 N 8,31

15.



20.

Rendimiento: 83% del teórico.

= 58 =

314189



Cristales muy finos, de color amarillo claro,
en o-diclorobenceno.

Punto de fusión: 322°C.

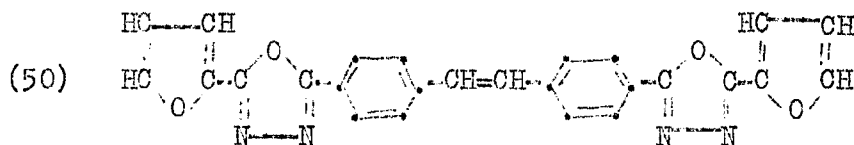
Análisis: $C_{28}H_{18}O_2N_6$ (470,47)

5.

Calculado: C 71,48 H 3,86 N 17,86

Hallado: C 71,75 H 3,99 N 17,90.

10.



15.

Rendimiento: 63,4% del teórico.

Polvo amarillo, finamente cristalino, en o-
diclorobenceno.

Punto de fusión: 275 a 279°C.

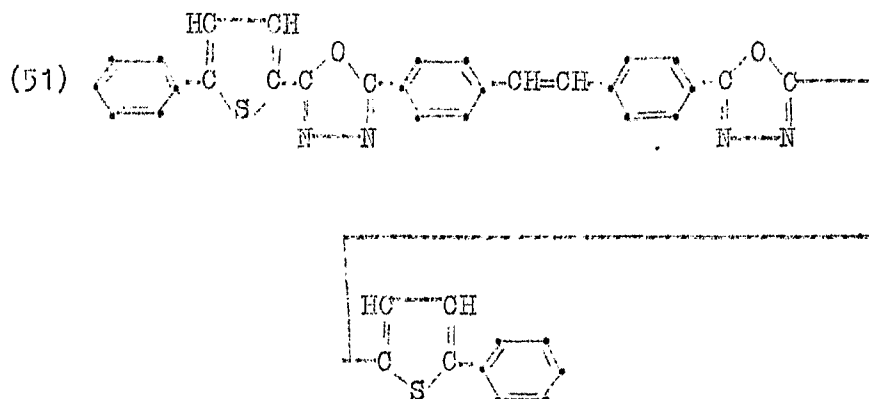
Análisis: $C_{26}H_{16}O_4N_4$ (448,42)

20.

Calculado: C 69,64 H 3,60 N 12,50

Hallado: C 69,30 H 3,79 N 12,25

314189



Rendimiento: 86% del teórico.

10. Cristales amarillo, muy finos, en tricloroben-
ceno.

Punto de fusión: 355 a 356°C.

Análisis: $C_{38}H_{24}O_2N_4S_2$ (632,76)

15. Calculado: C 72,13 H 3,82 N 8,85

hallado : C 71,44 H 4,09 N 8,65.



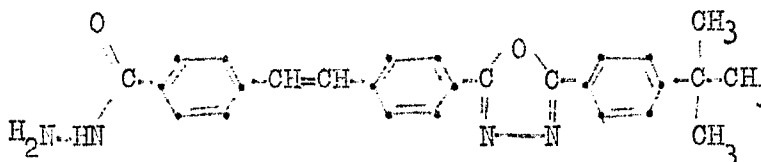
314189

EJEMPLO 7.

4,39 g de la hidrazida de la fórmula

5.

(52)

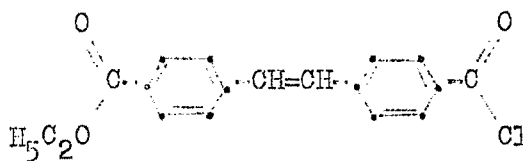


10.

3,16 g de cloruro del ácido 4-carboetoxi-estilben-4-carboxílico de la fórmula

15.

(53)

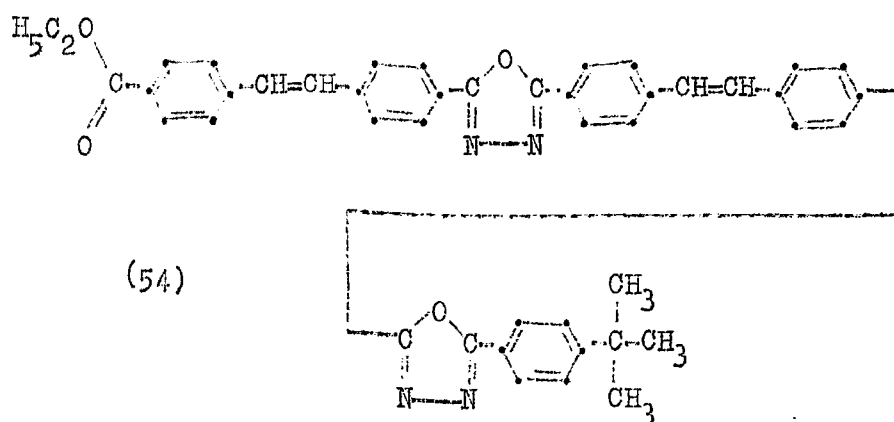


20.

y 2,4 g de piridina se calientan a temperatura de 100 a 110°C, durante 15 minutos y agitando, en 75 cc de o-diclorobenceno seco. Se prosigue la agitación a dicha temperatura durante 1 hora y luego se calienta hasta 170°C en el curso



- de 15 a 30 minutos. A la suspensión, de color amarillo pálido, del producto de la reacción se instilan agitando energicamente, a temperatura de 165 a 170°C y en 15 minutos, 3,0 g de cloruro de tionilo. Se continúa la agitación a dicha temperatura por 5 minutos todavía, se enfría luego hasta unos 5°C y se añaden durante el enfriamiento 100 cc de metanol. Después de separar por succión, lavar con metanol y secar, se obtienen alrededor de 6,2 g (correspondientes al 88,8% de la teoría) de 4-(5'-p-tercibutil-fenil-1'',3'',4''-oxidiazolil-(2''))-4'-5''-(4'''-carboetoxi-estilbenil-(4'''))-1''',3''',4'''-oxidiazolil-(2''))-estilbeno, de la fórmula
- 10.
- 15.



- que, después de tres recristalizaciones en abundancia de o-diclorobenceno, aparece en forma de un polvo finamente cris-
- 20.

= 62 =
314189



telino, de color amarillo pálido y punto de fusión 351 a 352°C.

Análisis: $C_{45}H_{38}O_4N_4$ (698,79)

Calculado: C 77,34 H 5,48 N 8,02

5. Hallado: C 77,38 H 5,52 N 7,95.

Los derivados de estilbeno de las fórmulas (52) y (53), empleadas como material de partida, pueden prepararse de la manera siguiente:

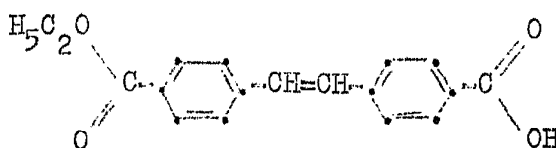
10. Se disuelven 324 g de éster dietílico de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico en 1000 cc de etanol y 4000 cc de dioxano y se trata la solución, a 40°C, con 100 cc de solución de 10-n de hidróxido sódico. Después de una hora de agitación a 40°C, se enfría hasta unos 20°C la pasta espesa y de color crema que se ha originado, se succiona,
15. se lava con dioxano y se exprime bien. El material húmedo del filtro de succión se agita durante 2 horas en 10.000 cc de ácido clorhídrico al 5%, se separa por succión y se lava con agua hasta neutralidad. Luego se agita el material bruto del filtro de succión, durante 60 minutos, en 2000 cc de
20. solución acuosa 1-n de trietanolamina y se separa por filtración el material no disuelto. Se acidifica el filtrado



con ácido clorhídrico concentrado, se separa por succión el precipitado originado, se le lava hasta neutralidad y se le seca. Se obtienen alrededor de 231 g de ácido 4'-carboetoxi-estilben-4-carboxílico, de la fórmula

5.

(55)



10.

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

Análisis: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296,31)

Calculado: C 72,96 H 5,44 O 21,60

15.

hallado: C 72,75 H 5,40 O 21,34.

20.

Mediante ebullición durante 3 horas en exceso de cloruro de tionilo, se obtiene del ácido que acaba de describirse, con un rendimiento del 97% de la teoría, el cloruro de ácido 4'-carboetoxi-estilben-4-carboxílico de la fórmula (53).



En tricloroetileno, se obtienen cristales incoloros de punto de fusión 134 a 136°C.

Análisis: $C_{18}H_{15}O_3Cl$ (314,77)

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

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

5.

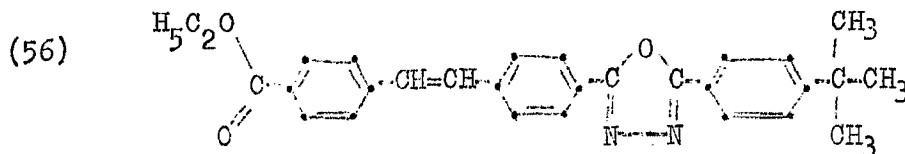
31 g de cloruro de ácido 4'-carboetoxi-estilben-
-4-carboxílico de la fórmula (53), 19,3 g de hidrazida de
ácido p-tercibutil-benzoico y 16 g de piridina se calientan
a temperatura de 100 a 110°C en 500 cc de o-diclorobenceno
seco, en el curso de 40 minutos y agitando. Se prosigue
la agitación a dicha temperatura durante 1½ horas y lue-
go se calienta hasta 165°C en el curso de 30 minutos. En
la suspensión, casi incolora, se instilan con agitación
enérgica y a temperatura de 165°C 24 g de cloruro de tio-
nilo en 15 minutos. Se agita todavía durante 5 minutos a

10.

15.

dicha temperatura el producto de la reacción, ahora amarillo
se enfría luego hasta unos 15°C, se añaden 500 cc de meta-
nol y se separa por succión el 2- $\sqrt{4}$ '-carboetoxi-estilbenil-
-(4')-5- $\sqrt{4}$ '-tercibutil-fenil-(1''')-1,3,4-oxidiazol pre-
cipitado, de la fórmula

20.



Después de lavar con metanol y secar, se obtienen alrededor de 25,1 g (correspondientes al 55,5% de la teoría) de un polvo finamente cristalino y de color amarillo pálido, que funde a temperatura de 198 a 199,5°C. Tres recrystalizaciones en tetracloroetileno, con ayuda de tierra decolorante, dan agujetas muy finas, de color amarillo pálido y punto de fusión 200,5 a 201,5°C.

10. Análisis: $C_{29}H_{28}O_3N_2$ (452,53)

Calculado: C 76,97 H 6,24 N 6,19

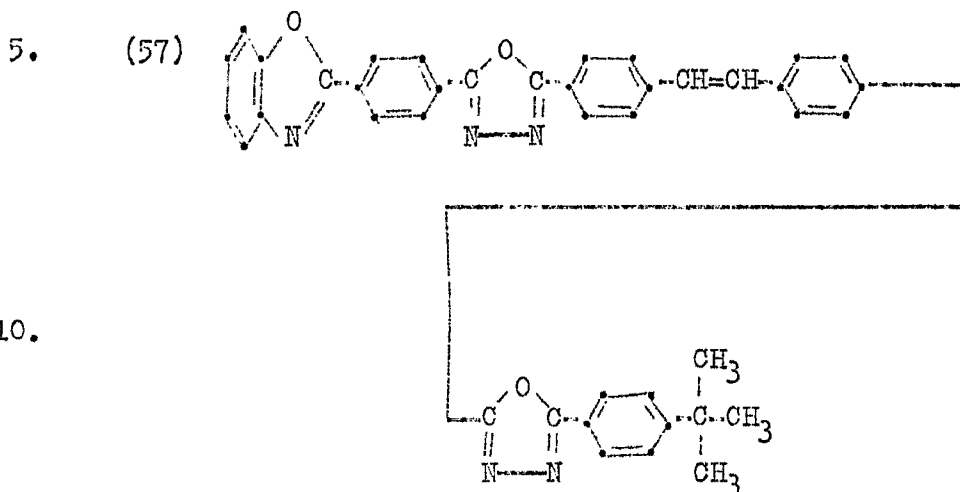
Hallado: C 76,67 H 6,20 N 6,10.

15. El éster de la fórmula (56) se transforma en la hidrazida de la fórmula (52) por ebullición en ligero reflujo, durante 48 horas, en metilglicol con un exceso de hidrato de hidrazina. Punto de fusión: 262°C, con descomposición.

= 66 = 314189



De manera análoga pueden prepararse los siguientes derivados de dioxidiazol:



15.

Rendimiento: 88,9% del teórico.

Polvo finamente cristalino, de color amarillo claro, en o-diclorobenceno.

20.

Punto de fusión: 361 a 362°C.

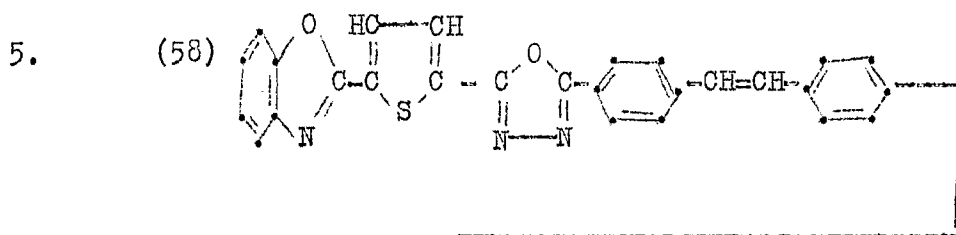
Análisis: $C_{41}H_{31}O_3N_5$ (641,73)



1965

Calculado: C 76,74 H 4,87 N 10,91

Hallado: C 76,42 H 4,78 N 10,79.



15. Rendimiento: 85% del teórico.

Cristales finos, amarillos, en triclorobenceno.

Punto de fusión: 379 a 380°C.

20. Análisis: C₃₉H₂₉O₃N₅S (647,76)

= 68 =

314189



Calculado: C 72,32 H 4,51 N 10,81

Hallado : C 71,94 H 4,48 N 10,79.

EJEMPLO 8.

5. Un tejido blanqueado de fibra cortada de poliamida (Nylon-Spun) se trata a temperatura de 60 a 100°C, durante 60 minutos y con una proporción de líquido de 1:40, en un baño que contiene, respecto al material de fibra, 0,025% del compuesto de la fórmula (26) y 2 g por litro de un dispersante (producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico). Después del enjuague y el secado, el tejido así tratado presenta una aclaración excelente.

10. Si en lugar del tejido de fibra cortada de poliamida se emplea un tejido de filamento de poliamida, se logran efectos de aclaración igualmente buenos.

15.

EJEMPLO 9.

20. Un tejido de tereftalato de polietilenglicol ("Dacron") se trata en el fular con una dispersión acuosa que contiene, por litro de agua, 2 g del compuesto de la fórmula (22) o (26) y, como dispersante, 2 g del producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico. Después de secar a 70°C y de calentar conse-



314189

cutivamente a 220°C durante 30 segundos, se obtienen excelentes efectos de blancura con buena solidez a la luz.

EJEMPLO 10.

5. 10.000 g de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a base de adipato de hexametilendiamina, se mezclan en un bombo, durante 12 horas, con 30 g de dióxido de titanio (modificación rutilo) y 5 g de uno de los compuestos de las fórmulas (22), (24), (31), (32), (34) o (44). Los recortes así tratados se funden en un caldero caldeado a temperatura de 300 a 310°C con aceite o con vapor de difenilo, después de expulsar el oxígeno atmosférico por medio de vapor de agua recalentado, y se agitan durante $\frac{1}{2}$ hora. Luego se exprime la fusión por una boquilla de hilar, bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas, y el filamento así obtenido se enrolla, una vez enfriado, en una bobina. Los hilos formados presentan un excelente efecto aclarador, estable a la fijación térmica y de buena solidez al lavado y a la luz.

20. Si en este ejemplo se emplea como material de partida una poliamida hecha de epsilon-caprolactamo, se obtienen igualmente excelentes efectos de aclaración, estables a la fijación térmica y de buena solidez al lavado y a la luz.



314189

EJEMPLO 11.

5. 100 g de granulado de poliéster, hecho de éster etilenglicólico de ácido politereftálico, se mezclan íntimamente con 0,04 g del compuesto de la fórmula (22) o (44) y se funden a 285°C, agitando. Después de hilar la masa por medio de las boquillas usuales en la hilatura, se obtienen fibras de poliéster intensamente aclaradas.

10. Los compuestos de las fórmulas (22) o (44) pueden añadirse también a los materiales de partida antes de la policondensación para formar el poliéster o durante ella.

EJEMPLO 12.

15. 100 g de polipropileno "Fibre-Grade" se mezclan íntimamente con 0,02 g del compuesto de la fórmula (30) y se funden a temperatura de 280 a 300°C, agitando. Después del hilado con las boquillas usuales en la hilatura y de estiraje, se obtienen fibras de polipropileno con excelente efecto aclarador, sólido a la luz.

EJEMPLO 13.

20. 25. Una mezcla íntima de 100 g de cloruro de polivinilo, 3 g de estabilizador (Advastol BD 100; complejo Ba/Cd), 2 g de dióxido de titanio, 59 cc de ftalato de dioctilo y 0,02 a 0,1 g del compuesto de la fórmula (24) se lamina en una calandria, a temperatura de 150 a 155°C, para formar una hoja. La hoja de cloruro de polivinilo

= 71 =

314189¹⁴



así obtenida tiene un contenido de blancura notablemente mayor que una hoja que no contenga el compuesto de di-oxidiazol.

Se logra una aclaración óptica igualmente buena si se reemplaza el cloruro de polivinilo por polietileno y se actúa a temperatura de 130 a 135°C.



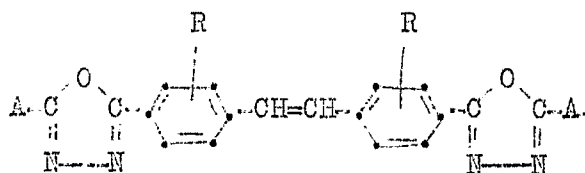
314 189

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 7796/64 del 15 de Junio de 1964 y nº del 11 de Mayo de 1965, existiendo en ambas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento para la preparación de los derivados estilbénicos de la fórmula



10. donde

A y A₁ son iguales o diferentes y denotan cada uno un radical arílico o aralkenílico o un radical heterocíclico de carácter aromático y

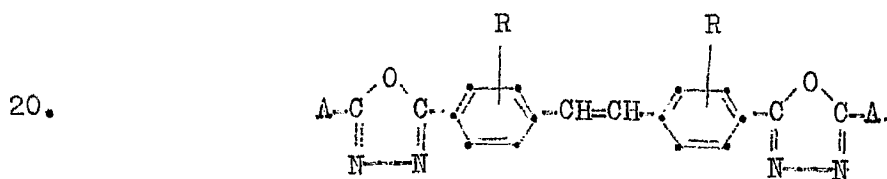
314189



R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, ciano o carboxilo o los derivados substitutivos y funcionales de éstos,

5. que se caracteriza por hacerse reaccionar un haluro de ácido A-COHal o respectivamente A₁-COHal, en cantidad más o menos equivalente, con una hidrazida de ácido 4,4'-estilbendicarboxílico, o una hidrazida de ácido A-CO-NHNH₂ o respectivamente A₁-CO-NH-NH₂ con un dihaluro de ácido estilbendicarboxílico, en un disolvente orgánico de punto de ebullición alto, inerte respecto a los componentes de la reacción y no polar hasta débilmente polar, en presencia de cantidades estequiométricas de bases piridínicas, a temperaturas entre 120 y 220°C, y por suscitarse el cierre del anillo mediante instilación de cloruro de tionilo en exceso moderado sobre la cantidad estequiométrica, a la temperatura más o menos a que hierve la mezcla reaccional.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de derivados de estilbeno de la fórmula



donde

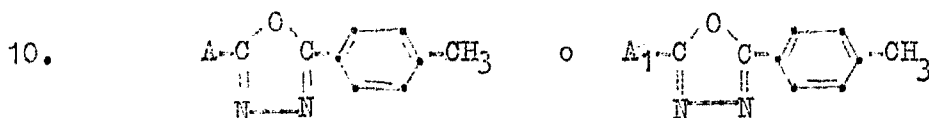


314189

A y A₁ son iguales o diferentes y denotan cada uno un radical arílico o aralkenílico o un radical heterocíclico de carácter aromático, y

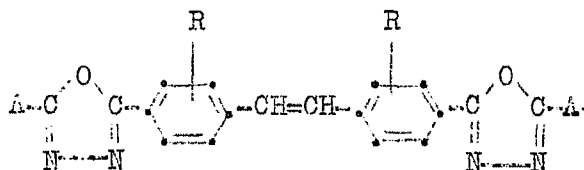
5. R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, ciano o carboxilo o los derivados substitutivos y funcionales de éstos,

que se caracteriza por calentarse a temperaturas superiores a 200°C mezclas de metil-fenil-oxidiazoles de la fórmula



y cantidades de azufre en exceso estequiométrico.

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para la preparación de derivados estilbénicos de la fórmula



20. donde

3141894



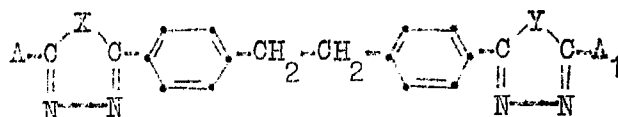
A y A₁ son iguales o diferentes y denotan cada uno un radical arílico o aralkenílico o un radical heterocíclico de carácter aromático, y

R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, ciano o carboxilo o los derivados substitutivos y funcionales de éstos,

5.

que se caracteriza por tratarse compuestos de dihidroestilbeno, de la fórmula

10.



donde

15.

A y A₁ son iguales o diferentes y denotan cada uno un radical arílico o aralkenílico o un radical heterocíclico de carácter aromático,

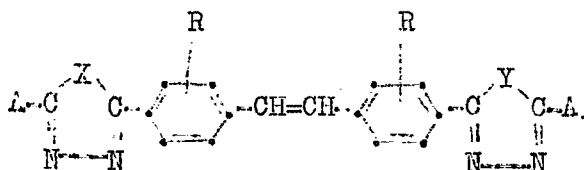
20.

con agentes deshidrogenantes, en condiciones de deshidrogenación ya usuales de estos agentes.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, para la aclaración óptica de materiales orgánicos que se caracteriza por incorporarse a estos materiales o aplicarse



sobre ellos nuevos derivados de estilbena de la fórmula



5. donde

A y A₁ son iguales o diferentes y representan cada uno un radical arílico o aralkenílico o un radical heterocíclico de carácter aromático,

10. R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, ciano o carboxilo o los derivados substitutivos y funcionales de éstos, y

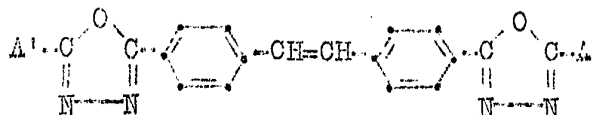
X e Y son iguales o diferentes y significan un átomo de oxígeno o de azufre.

15.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, para la aclaración óptica de materiales orgánicos, que se caracteriza por incorporarse a estos materiales o aplicarse sobre ellos derivados de estilbena de la fórmula



314189

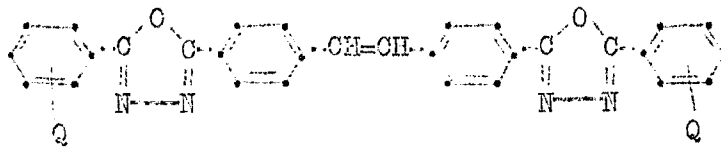


donde

5. A' significa un radical fenilo, naftilo o estirilo, que a su vez puede contener 1 o 2 substituyentes Q, siendo
10. Q un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno como en particular el cloro, un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo carboxilo libre o neutralizado (catión -COO) o un grupo carboxilo degradado funcionalmente, por ejemplo un grupo de éster carboxílico o de amida carboxílica, un grupo
15. de ácido sulfónico libre o neutralizado (catión -SO₂O), un grupo de éster sulfónico o un grupo de amida sulfónica.
6. Procedimiento como se define en la reivindicación 4, que se caracteriza por emplearse derivados
20. estilbénicos simétricos de la fórmula



314189



donde

5.

Q significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno como en particular el cloro, un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo carboxilo libre o neutralizado (catión $-\text{COO}$) o un grupo carboxilo degradado funcionalmente, por ejemplo un grupo de éster carboxílico o de amida carboxílica, un grupo de ácido sulfónico libre o neutralizado (catión $-\text{SO}_2\text{O}$), un grupo de éster sulfónico o un grupo de amida sulfónica.

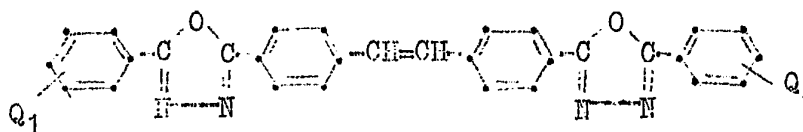
10.

15.

7. Procedimiento como se define en la reivindicación 4, caracterizado por emplearse derivados estilbénicos simétricos de la fórmula



34139

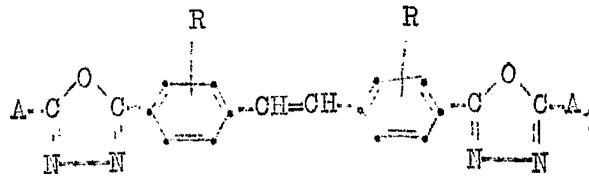


donde

- 5. Q₁ representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 8. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 4 a 7, que se caracteriza en que, para la aclaración óptica de policondensados, en particular poliésteres, o de polymerizados se añaden a los materiales de partida, antes de la policondensación o polimerización o durante ellas, los nuevos derivados de estilbena de la fórmula ya indicada.
- 9. Procedimiento como se define en la reivindicación 8, para la aclaración óptica de poliamidas sintéticas, que se caracteriza por incorporarse a las poliamidas, durante la fusión de hilatura, derivados de estilbena que corresponden a la fórmula general



314189



5. donde

A y A₁ son iguales o diferentes y significan cada uno un radical arilo o aralkenilo o un radical heterocíclico de carácter aromático, mientras que

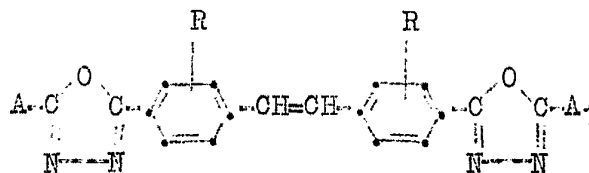
10.

R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, ciano o carboxilo o los derivados substitutivos y funcionales de éstos.

15.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, para la aclaración óptica de materiales fibrosos hechos de poliamidas sintéticas, poliésteres saturados o poli-alfa-olefinas, que se caracteriza por aplicarse a los materiales fibrosos derivados de estilbena que corresponden a la fórmula general

20.





314189

donde

5. A y A₁ son iguales o diferentes y representan cada uno un radical arilo o aralquenilo o un radical heterocíclico de carácter aromático, mientras que

R representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, ciano o carboxilo o sus derivados substitutivos y funcionales,

10. por el procedimiento de fulardeo u otro procedimiento tintórico equivalente y por someter luego dichos materiales fibrosos a un tratamiento térmico.

11. Procedimiento para la preparación de los derivados estilbénicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 81 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de Junio de 1965

p.a. JAIME ISERN

P. P.