



323065

CASE 5631/E

323065

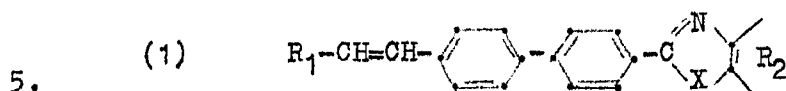
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE AZOL", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención son nuevos y valiosos compuestos de azol, que corresponden a la fórmula



**POOR
QUALITY**

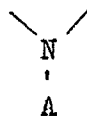


= 2 = 323065

en la que R₁ significa un radical bencénico, R₂ significa un radical bencénico o naftalínico condensado con el anillo de azol en la forma indicada mediante las líneas de valencia, y X significa el complemento para el anillo de azol.

5. Los nuevos compuestos de la fórmula (1) pueden ser de preferencia compuestos de oxazol (X = O) o imidazol. Los compuestos de imidazol contienen como grupos X preferentemente un grupo -NH- o un grupo

10.



15.

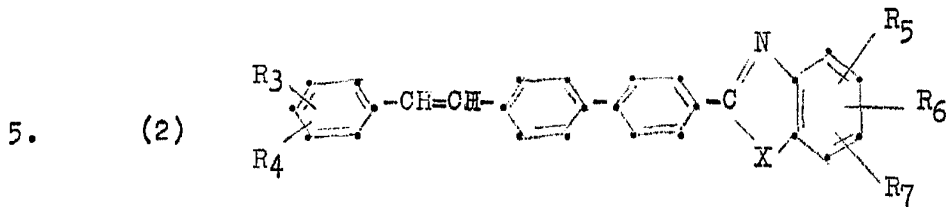
en la que A significa un sustituyente, por ejemplo un grupo alquílico, alkenílico u oxialquílico de peso molecular inferior o un radical aralquílico como bencilo. El anillo bencénico o naftalínico R₂ de los compuestos de la fórmula (1) está condensado con el anillo de azol en la forma indicada mediante las líneas de valencia, es decir dos átomos de carbono son a la vez miembros de anillo del anillo aromático y del heterocíclico. En los radicales R₁ y R₂ pueden estar presentes otros sustituyentes.



323065

= 3 =

Entre los compuestos de azol de la fórmula (1) arriba citada son de mencionar, por ejemplo, aquéllos que corresponden a la fórmula (2)



A

- y en donde X significa un grupo $\overset{A}{\underset{|}{-N-}}$ (en el que A tiene la significación indicada) o de preferencia un átomo de oxígeno, R₃ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo nitrilo, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico o de amida de ácido carboxílico, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico, R₄ significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico, R₅ y R₆ son iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno como el cloro, un grupo alquílico de cadena recta o ramificada con, de preferencia, 18 átomos de carbono a lo sumo, un grupo cicloalquílico, fenilalquílico, fenílico, alkenílico, hidroxialquílico, alcoxialquílico o halogenalquílico, un grupo hidroxílico,



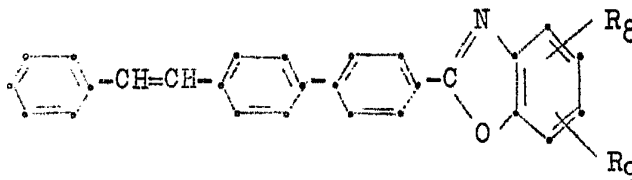
323065

= 4 =

- un grupo alcoxi, aralcoxi o fenoxi, un grupo nitrílico o cianoalquílico, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico, de amida de ácido carboxílico, de hidrazida de ácido carboxílico, un grupo carboxialquílico
5. o carbalcoxi, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de éster de ácido sulfónico, de amida de ácido sulfónico, un grupo alkilsulfónico o arilsulfónico, un grupo amino eventualmente substituído mediante radicales alquílicos, hidroxialquílicos o acílicos, con lo cual R_5 y R_6 pueden formar,
10. junto con 2 átomos de carbono vecinos del anillo bencénico, un anillo alicíclico de 6 miembros, y R_7 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular inferior.

Corresponde significación ventajosa a los compuestos de azol de la fórmula

15.



en la que R_8 y R_9 son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de

323065

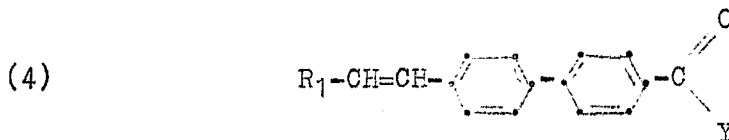


= 5 =

- carbono, un grupo cicloalquílico, un grupo fenilalquílico, un grupo fenílico, un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo carbalcoxilalquílico, un grupo carbonamíd-
 -alquílico o un grupo de ácido sulfónico, y R_8 junto con R_9
 5. y dos átomos vecinos de carbono del anillo bencénico pueden formar un anillo alicíclico de seis miembros. En el ámbito de esta definición los grupos carbalcoxilalquílicos y los grupos carbonamidalquílicos contienen en general no más de ocho átomos de carbono, los grupos fenilalquílicos no más de
 10. cuatro átomos de carbono en la agrupación alquílica y el grupo cicloalquílico se representa por un grupo ciclohexílico.

Los compuestos de azol de las fórmulas (1), (2) o (3) pueden prepararse análogamente por métodos en sí conocidos.

15. Un procedimiento de preparación consiste, por ejemplo, en que ácidos carboxílicos o haluros de ácido carboxílico, en especial cloruros de ácido carboxílico de la fórmula



20. en la que Y se halla para un grupo hidroxílico o un átomo



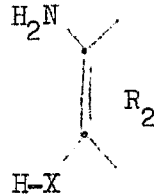
= 6 =

323065

de halógeno, en especial un átomo de cloro,

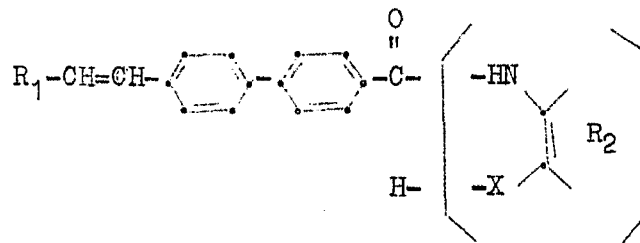
se hacen reaccionar con compuestos de o-amino de la fórmula

5. (5)



10. en donde pueden estar contenidas eventualmente fases intermedias, por ejemplo compuestos de la fórmula

15. (6)



20. En las fórmulas (4), (5) y (6), R₁, R₂ y X tienen la significación antes indicada.



323065

= 7 =

- La reacción entre los eventuales componentes de las fórmulas (4) y (5) puede efectuarse con o sin segregación intermedia de las fases intermedias primeramente originadas de la fórmula (6), por calentamiento a temperatura elevada,
5. por ejemplo de 120 a 350°C, ventajosamente en un gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno, y eventualmente actuando en presencia de un catalizador. Son catalizadores apropiados, por ejemplo, el ácido bórico, el anhídrido de ácido bórico, el cloruro de zinc, el ácido p-toluensulfónico,
10. y asimismo los ácidos polifosfóricos, con inclusión del ácido pirofosfórico. Si se actúa con ácido bórico como catalizador, se le emplea ventajosamente en cantidad de 0,5 a 5% con respecto al peso total de la masa reaccional. Pueden asimismo emplearse conjuntamente disolventes orgánicos polares de
15. punto de ebullición elevado, como por ejemplo la dimetilformamida, el diclorobenceno, el triclorobenceno y los compuestos oxialifáticos, eventualmente etcrificados, por ejemplo el propilenglicol, el éter monoetílico de etilenglicol o el éter dietílico de dietilenglicol y los ésteres de alto
20. punto de ebullición del ácido ftálico, por ejemplo ftalato dibutílico.

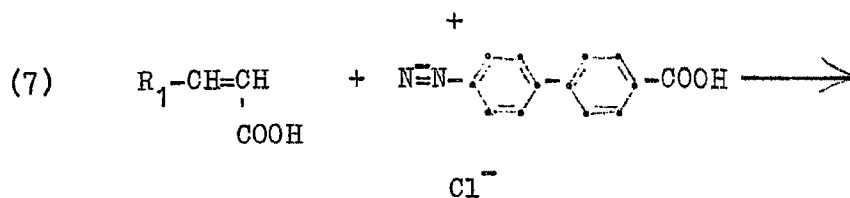
- Se procede en dos etapas, condensando primeramente los haluros de ácido carboxílico de la fórmula (4) con el
25. compuestos o-amino de la fórmula (5) en presencia de un disolvente orgánico inerte, como el tolueno, el xiloleno, el clo-



= 8 = 323065

robenceno, el diclorobencenc, el triclorobenceno o el nitro-
benceno, a temperaturas entre 100 y 200°C, y transformando
los compuestos acílicos obtenidos, de la fórmula (6), a tem-
peraturas entre 150 y 350°C, eventualmente en presencia de
5. un catalizador, en el compuesto benzazólico de la fórmula
(1), (2) o (3). Si se emplean cloruros de ácido carboxílico
como materias de partida, éstos pueden prepararse inmediata-
mente antes de la condensación con el compuesto o-amino,
a partir del ácido carboxílico libre y cloruro de tionilo,
10. eventualmente con adición de un catalizador, como la piridina,
en el disolvente, en el que se desarrolla luego la condensa-
ción.

Los ácidos carboxílicos utilizados aquí como mate-
riales de partida de la fórmula (4), pueden prepararse según
15. el método de Meerwein según la ecuación reaccional





= 9 = 323065

- En los derivados de azol obtenidos según el procedimiento definido de las fórmulas (1), (2) o (3) pueden introducirse eventualmente asimismo todavía substituyentes en el ámbito de las fórmulas (1), (2) o (3) mediante otras
5. reacciones, por ejemplo mediante sulfonación (verbigracia, con monohidrato de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico o con SO₃ conteniendo ácido sulfúrico), oxalkilación de grupos hidroxílicos de compuestos de la fórmula (1) con alquilenóxidos, reacciones de transesterificación usuales, halogenalkilaciones, etc.
- 10.

- Los nuevos derivados de azol de la composición especificada al principio poseen, en estado de disolución o de fina división, fluorescencia más o menos marcada. Pueden emplearse para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos. Se alcanzan buenos resultados por ejemplo en el aclarado de resinas epóxicas, resinas aldehídicas, como productos de condensación de fenol, urea o aminotriazin-formaldehído, además barnices de resinas acrílicas, barnices de resinas alquídicas, barnices de éster de celulosa, por ejemplo barnices de acetilcelulosa o barnices de nitrocelulosa. Los nuevos derivados de azol son sobre todo apropiados para el aclarado óptico de fibras sintéticas, por ejemplo de ésteres de celulosa, propionato de celulosa o acetilcelulosa (diacetato de celulosa o triacetato de celulosa; acetato de seda), en especial de poliamidas (por ejem-
- 15.
- 20.
- 25.



- plo, nylon) y poliésteres o de poliolefinas como el polietileno o el polipropileno, así como de películas, láminas, cintas o cuerpos configurados de estos materiales u otros materiales como el poliuretano, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno, el alcohol polivinílico o el éster polivinílico de ácidos orgánicos, por ejemplo el acetato polivinílico u otros productos, que son obtenibles mediante policondensación u homopolimerización o copclimerización, y finalmente aquellos de celulosa regenerada, lana celulósica inclusive. Los nuevos derivados de azol pueden utilizarse igualmente para el aclarado de fibras naturales, como por ejemplo el algodón, el lino y la lana. Son especialmente notables los efectos de aclarado de los compuestos de acuerdo con la invención -sobre todo los de la fórmula (3)- en poliamidas, por ejemplo en aplicación a las masas fundidas de hilatura.

- Siempre que han de aclararse ópticamente, según este invento, fibras que pueden hallarse como fibras de hebra o como fibras continuas, en estado no trabajado, en forma de madejas o tejidos, ello se realiza con ventaja en medio acuoso, en el que están suspendidos los compuestos en cuestión. En ciertos casos, pueden añadirse para el tratamiento agentes dispersantes, 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



= 11 = 323065

5. alquilados, con formaldehído. Resulta muy conveniente actuar en baño neutro, debilmente alcalino o ácido. También es ventajoso que se efectúe el tratamiento a temperaturas elevadas, 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 asimismo en consideración las soluciones en disolventes orgánicos.

10. Los nuevos derivados de azol a utilizar de acuerdo con la invención pueden además añadirse, o bien incorporarse, a los materiales antes de su moldeo o durante el moldeo. Así, en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados se los puede agregar a la masa de prensa o disolverlos o dividirlos finamente en la masa para hilar antes de la hilatura. Los nuevos aclaradores pueden asimismo ser
15. agregados a las mezclas reaccionales antes o durante la policondensación para la preparación, por ejemplo, de poliamidas o en especial de poliésteres, o a las masas polimerizadas antes o durante la polimerización de monómeros, como por ejemplo acetato vinílico o estireno.

20. Los nuevos derivados de azol se distinguen por su resistencia sumamente buena al calor, a la luz y a la migración.

25. La cantidad de los nuevos derivados de azol a utilizar según este invento, respecto al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios límites.



= 12 = 323065

En ciertos casos ya con cantidades muy pequeñas, por ejemplo de 0,005%, puede lograrse un efecto acusado y duradero. Pero también pueden emplearse cantidades de hasta un 0,5% en peso y superiores.

5.

Los nuevos derivados de azol que sirven de aclaradores ópticos se utilizan, por ejemplo, del modo siguiente:

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

10.

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

15.

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

20.

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 lleven mezclados los aclaradores. En



- concepto de detergentes son aptos, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato, por ejemplo de bencimidazoles sulfonados substituidos en el 2º átomo de carbono por radicales alquílicos superiores;
5. sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores; sales de sulfonatos de alcoholes grasos, de ácidos alquilarilsulfónicos o de productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxisulfónicos o aminosulfónicos alifáticos.
10. Puede además recurrirse a detergentes no ionógenos, por ejemplo los éteres poliglicólicos, que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas grasas.

- Si se combine el procedimiento aclarador con otros
15. métodos de tratamiento o acabado, el tratamiento combinado se efectúa ventajosamente con ayuda de preparados adecuados. Tales preparados estables se caracterizan porque contienen compuestos de las fórmulas (1), (2) y (3) indicadas al principio, así como dispersantes, detergentes, carriers, colorantes,
20. pigmentos o aprestantes.

- Los compuestos de las fórmulas (1), (2) y (3) indicadas al principio, pueden además ser utilizados sobre un material de soporte fijado en distribución fina. Pueden también ser empleados como abrillantadores para diversos
25. fines del arte fotográfico, como para la reproducción electro-

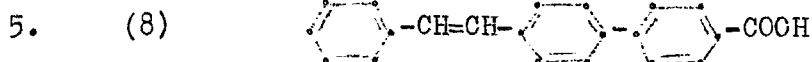


= 14 = 323065

fotográfica o para la supersensibilización.

EJEMPLO 1.

6 g de ácido 4-fenil-estilben-4"-carboxílico de la fórmula



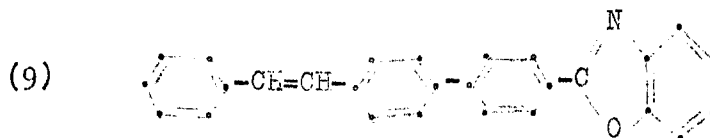
se machacan con 3 g de 1-amino-2-hidroxibenceno y 0,5 g de ácido bórico y luego se calienta a 270° durante 20 minutos bajo corriente de nitrógeno, con lo que se desprende agua y se origina una fusión clara. Luego se disuelve la masa

10. fundida en 500 cc de dimetilformamida, se filtra de un poco de residuo no disuelto, y se deja enfriar tras el concentrado de la solución. Se obtienen unos 6 g de un polvo de color amarillo, que funde sin nitidez a 300°C. La cristalización en clorobenceno bajo decoloración con tierras decolorantes, así como nueva cristalización en dimetilformamida,
15. proporciona el compuesto de la fórmula



= 15 =

323065



5.

como hojuelas incoloras de punto de fusión 308 a 310°C.

$C_{27}H_{19}ON$ (373,43)

10.

Calculado: C 86,84 H 5,13 N 3,75

Hallado: C 86,77 H 5,21 N 3,70.

15.

El ácido 4-fenil-estilben-4"-carboxílico utilizado como material de partida, de la fórmula (8), se puede preparar según la reacción de Meerwein del modo siguiente:

213 g de ácido 4'-amino-difenil-4-carboxílico se diluyen con 500 g de ácido acético glacial, 220 g de ácido clorhídrico concentrado, 400 g de hielo y 300 cc de agua.

20.

En el término de 8 horas se adicionan luego, a gotas, 70 g de nitrito sódico disueltos en 140 cc de agua, con lo que la temperatura de la mezcla reaccional se mantiene de 0°C a 5°C



= 16 =

323065

- mediante enfriamiento por hielo. A continuación se agita, durante la noche, a esta temperatura la pasta cristalina viscosa. Luego se adiciona, de una vez, una solución enfriada de 148 g de ácido cinámico en 1800 cc de acetona, bajo buena
5. agitación, y la suspensión obtenida se regula a un valor de pH de 3,0 a 3,5 mediante adición de unos 130 cc de lejía de sosa. Después se adicionan, en el término de 5 a 6 horas y a temperatura de 0° a 5°C, en forma de porciones, de 90 a 100 g de una mezcla equimolecular de cobre y cloruro de cobre
10. (II), hecho lo cual finaliza el desarrollo de gas. Entonces se deja elevar la temperatura de la mezcla reaccional a 20°C y luego se destila la acetona con vapor de agua. A continuación se trata en caliente con unos 600 cc de solución amoniacal concentrada, se deja enfriar bajo agitación, se nucha y
15. se lava con agua. Se trata después el residuo con 3000 cc de agua a temperatura hirviente y se añade ácido clorhídrico concentrado hasta reacción fuertemente ácido congo. Se nucha y lava con agua caliente. Tras el secado se obtienen 119 g de un polvo de color pardo-beige, que se disuelve en gran
20. cantidad de dicxano hirviente. Tras el filtrado del residuo no disuelto, se concentra y se deja enfriar.

Se obtienen 55 g de polvo cristalino, de color pardo claro, que funde sin nitidez entre 315 y 325°C. Otras dos cristalizaciones en dicxano, bajo adición de carbono



= 17 =

323065

activo, proporcionan el ácido 4-fenil-estilben-4"-carboxílico de la fórmula (8) como hojuelas de color beige pálido, de punto de fusión 328 a 329°C.

La sublimación en alto vacío produce un polvo

5. incoloro de igual punto de fusión



Calculado:	C 83,98	H 5,37	O 10,65
Hallado:	C 83,99	H 5,30	O 10,82.

10. EJEMPLO 2.

9,0 g de ácido 4-fenil-estilben-4"-carboxílico de la fórmula (8) se calientan a 250-260°C, durante 1 hora, en corriente de nitrógeno, con 5 g de 4-hidroxi-3-amino-tercibutilbenceno y 500 mg de ácido bórico en 20 cc de

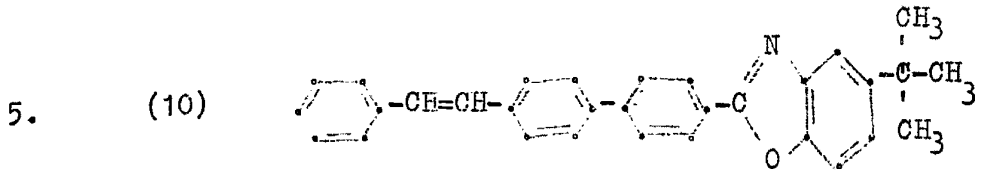
15. éter di-n-butílico de dietilenglicol. Se desprende agua y se obtiene una solución oscura. Luego se enfría y se trata entre 100° y 120°C con 80 cc de alcohol etílico. Se muha a temperatura ambiente el precipitado originado y se lava con un poco de alcohol. Tras el secado. Se obtienen 12,2 g de

20. polvo cristalino de color beige claro, de punto de fusión de



= 18 = 323065

288° a 290°C. La cristalización en tolueno bajo adición de tierras decolorantes, produce el compuesto benzoxazolínico de la fórmula



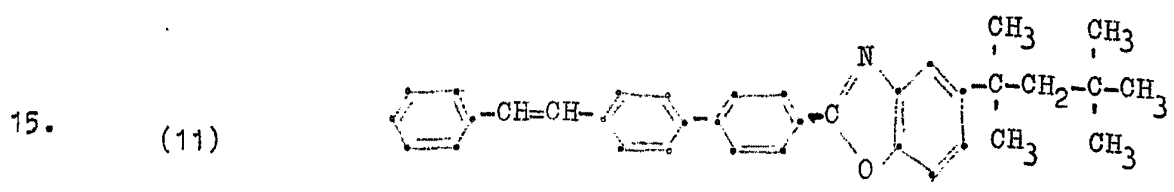
como polvo cristalino de color amarillento, de punto de fusión de 290 a 292°C.

$C_{31}H_{27}ON$ (429,53)

10.

Calculado:	C 86,68	H 6,34	N 3,26
Hallado :	C 86,45	H 6,33	N 3,09.

De manera similar pueden prepararse los compuestos benzoxazolínicos siguientes:





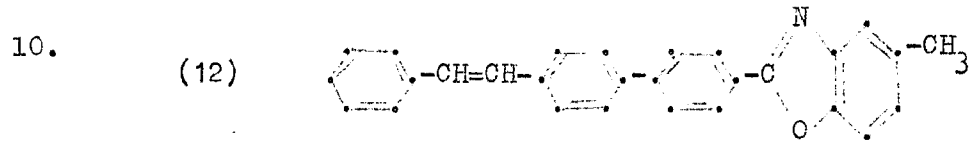
= 19 = 323065

Polvo cristalino incoloro en tolueno, de punto de fusión de 260° a 261°C.

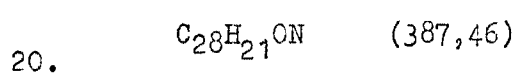


5.

Calculado:	C 86,56	H 7,26	N 2,88
Hallado :	C 86,25	H 7,12	N 2,81



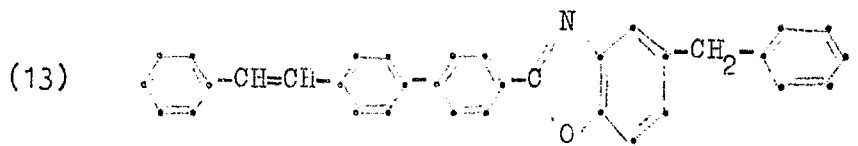
15. Polvo cristalino amarillento en tolueno, de punto de fusión de 328 a 330°C.



Calculado:	C 86,79	H 5,46	N 3,62
Hallado :	C 86,60	H 5,58	N 3,65.



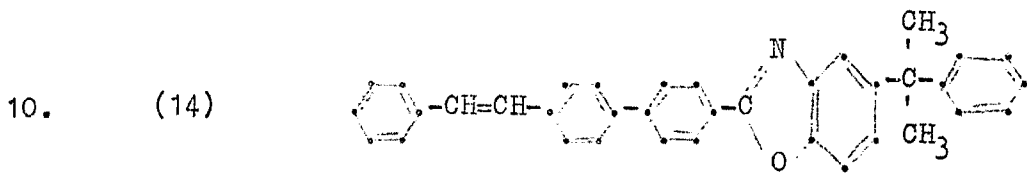
= 20 = 323065



5. Polvo cristalino amarillento en dimetilformamida, de punto de fusión de 295 a 297°C.



Calculado: C 88,09 H 5,44 N 3,02
Hallado : C 88,10 H 5,51 N 2,88



Polvo cristalino amarillento en dimetilformamida, de punto de fusión de 258 a 260°C.



= 21 =

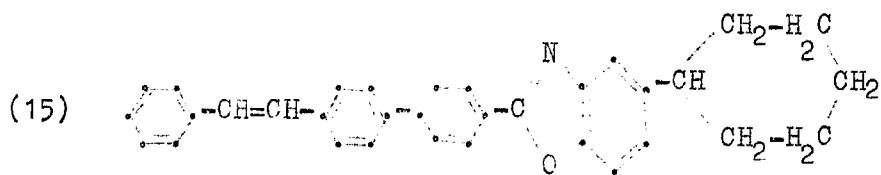
323065

C₃₆H₂₉ON (491,60)

Calculado: C 87,95 H 5,94 N 2,85

Hallado : C 88,06 H 5,99 N 2,83.

5.

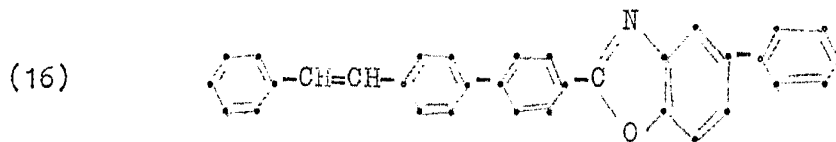


Polvo cristalino incoloro en tolueno, de punto de fusión de 293 a 295°C.

10. C₃₃H₂₉ON (455,57)

Calculado: C 87,00 H 6,42 N 3,07

Hallado : C 87,10 H 6,63 N 3,04





= 22 =

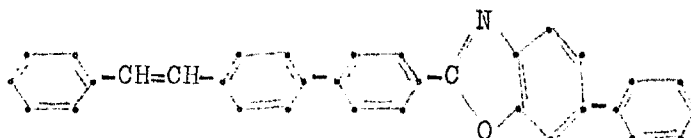
323065

Hojuelas de color amarillo pálido en o-diclorobenceno, de punto de fusión de 330 a 332°C.

$C_{33}H_{23}ON$ (449,52)

5. Calculado: C 88,17 H 5,16 N 3,12
 Hallado : C 83,03 H 5,21 N 3,20.

(17)



10.

Hojuelas de color amarillo pálido en clorobenceno, de punto de fusión de 290 a 291°C.

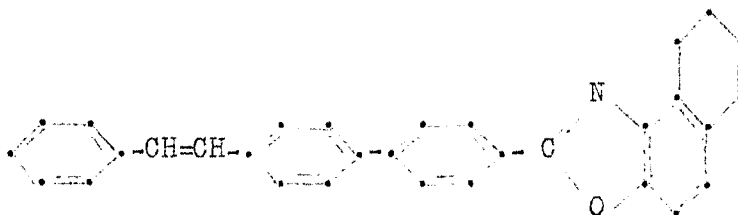
15. $C_{33}H_{23}ON$ (449,52)

 Calculado: C 88,17 H 5,16 N 3,12
 Hallado : C 88,19 H 5,17 N 3,14.



323065

(18)



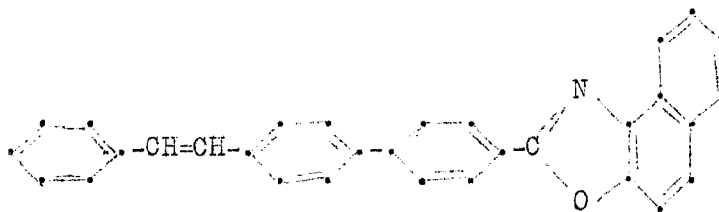
5. Polvo cristalino amarilleno en tolueno, de punto de fusión de 250 a 252°C.



Calculado: C 87,09 H 5,89 N 3,28

Hallado : C 87,12 H 5,95 N 3,26.

10. (19)



15. Hojuelas de color amarillo claro en dimetilformamida, de punto de fusión de 270 a 271°C.

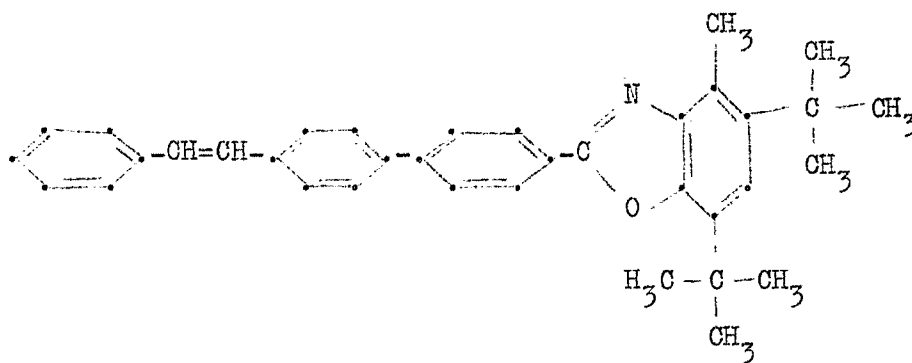


Calculado: C 87,91 H 5,00 N 3,31

Hallado : C 87,51 H 5,10 N 3,37.



(20)



5.

Hojuelas incoloras en dimetilformamida, de punto de fusión:

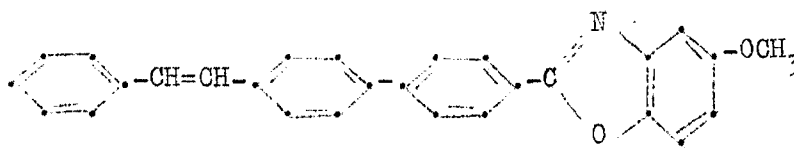
10. de 256 a 257°C.



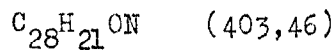
Calculado: C 86,53 H 7,46 N 2,80

Hallado : C 86,60 H 7,46 N 2,89.

15. (21)



20. Hojuelas de color amarillo en tolueno, de punto de fusión de 324 a 326°C.

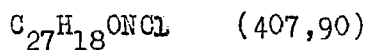


Calculado:	C	83,35	H	5,25	N	3,47
Hallado :	C	83,64	H	5,42	N	3,53.

5. (22)



10. Hojuelas de color amarillo pálido en tolueno, de punto de fusión de 336 a 338°C



Calculado:	C	79,50	H	4,45	N	3,43
Hallado :	C	79,80	H	4,52	N	3,57.

15.

EJEMPLO 3

3,0 g de ácido 4-fenil-estilben-4"-carboxílico de la fórmula (8), se calientan a 90-95°C, durante 3 horas en 20. 15 cc de triclorobenceno con 5 cc de cloruro de tionilo y una dosis catalítica de piridina, hecho lo cual finaliza el desarrollo de gas de ácido clorhídrico y se presenta una solución clara. Luego se destila en vacío el cloruro de

323065

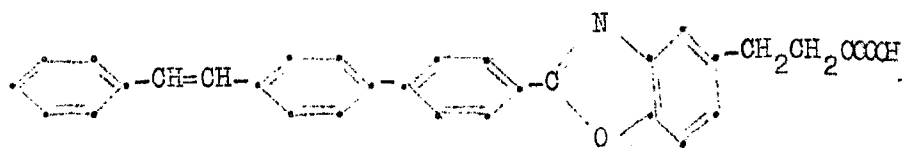


tionilo excedente y se deja enfriar. A continuación se adicionan 2,0 g de éster metílico del ácido 3-amino-4-hidroxifenil-propiónico y se calienta la suspensión flúida a 180°C, con lo que se desdobra ácido clorhídrico. Tras finalizar el desarrollo de ácido clorhídrico se adicionan 500 mg de ácido bórico y se calienta, en el espacio de 1 hora, a 220°C, en corriente de nitrógeno.

Luego se deja enfriar, se adiciona metanol, se nucha a temperatura ambiente el precipitado obtenido y se lava con metanol. Se cristaliza el residuo en tolueno bajo adición de tierra decolorantes y se obtienen 2,0 g de un polvo de color beige claro, que funde sin nitides a 300°C. Al cristalizar de nuevo en tolueno bajo adición de carbono activo, se obtiene el compuesto de la fórmula

15.

(23)



20. como polvo de color amarillo pálido, que funde de 312 a 315°C

$C_{31}H_{25}O_3N$ (459,52)

Calculado:	C	81,02	H	5,48	N	3,05
Hallado :	C	80,94	H	5,67	N	3,00

323065



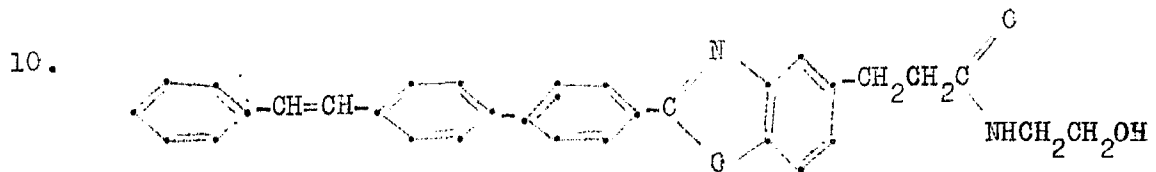
= 27 =

EJEMPLO 4

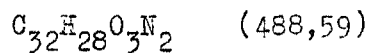
- 500 mg del compuesto benzaxozolílico de la fórmula (23) se hierven a reflujo, durante 30 minutos, con 20 cc de etanolamina. Se deja enfriar luego, se filtra del precipitado tras dilución con acetona, se nucha y se lava a fondo con acetona.

La cristalización en dimetilformamida proporciona 300 mg del compuesto de la fórmula

(24)



15. como hojuelas amarillentas, que funde a 300°C bajo descomposición



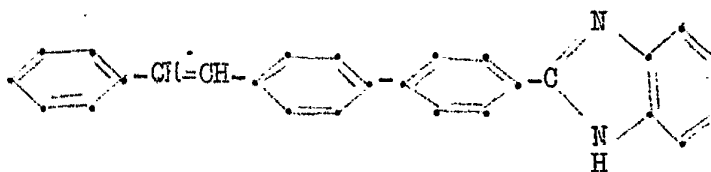
Calculado:	C	78,67	H	5,78	N	5,74
Hallado :	C	78,68	H	5,64	N	5,71



EJEMPLO 5

27 g del ácido 4-fenil-estilben-4''-carboxílico de la fórmula (8) se calientan, durante 1 hora, en corriente de nitrógeno, a 260-270°C, con 9,4 g de o-fenilendiamina y 2 g de ácido bórico en 100 cc de éter di-n-butílico de dietilenglicol, con lo que una parte de la solución se destila y se obtiene una solución turbia. Se deja enfriar a continuación, se diluye con alcohol, se nucha el precipitado y se lava con alcohol. La cristalización en dimetilformamida produce 28,8 g de polvo de color beige claro, que funde sin nitidez a 325-330°C. La cristalización en diclorobenceno bajo adición de tierras decolorantes, proporciona el compuesto benzimidazólico de la fórmula

15. (25)



20. como hojuelas de color beige claro, de punto de fusión de 328 a 330°C



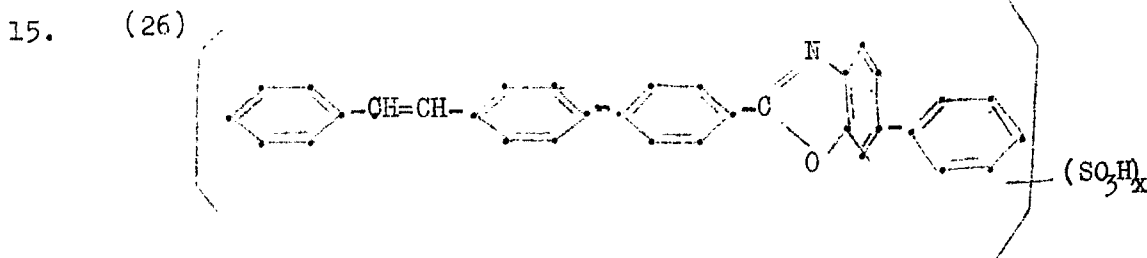
25.	Calculado:	C	87,06	H	5,41	N	7,52
	Hallado :	C	87,13	H	5,50	N	7,48 .



EJEMPLO 6

- 6,0 g del compuesto benzoxazolínico de la fórmula (17) se diluyen, durante 2 horas a temperatura ambiente, a unos 20°C, con 70 cc de ácido sulfúrico concentrado, con lo que se obtiene una solución clara-oscura. Se vierte luego sobre hielo, con lo que el ácido sulfónico libre precipita bajo un precipitado amarillo. Se mucha, se exprime a fondo, se hierve el residuo con ácido clorhídrico concentrado, se mucha de nuevo y se lava con ácido clorhídrico concentrado.
5. A continuación se diluye el residuo con acetona y se lava, tras el muchado, a fondo con acetona.
- 10.

Después de secado, se obtienen 6,1 g de un polvo de color amarillo oscuro, de la fórmula probable



20. que está en solución con álcali acuoso.



EJEMPLO 7

- 10'000 g de una poliamida preparada de manera conocida a partir de adipato de herametilendiamina, en forma de recortes, se mezclan, durante 12 horas, en un recipiente giratorio, con 30 g de dióxido titánico (Modificación de Rutilo) y 5 g de uno de los compuestos de las fórmulas (9), (10), (11), (12), (16), (17), (18) o (19). Los recortes así tratados se funden en una caldera calentada, a 300-310°, con aceite o vapor de difenilo tras desplazamiento del oxígeno del aire mediante vapor de agua, y se agita durante 1/2 hora. La masa fundida se extrusiona luego, bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas, por una tobera de hilatura y el filamento enfriado e hilado de tal forma se arrolla sobre un huso de hilatura. Las fibras originadas muestran un efecto de aclarado característico, de buena solidez al lavado y a la luz.

20. Si se utiliza en lugar de una poliamida preparada a partir de adipato de hexametilendiamina, una poliamida preparada a partir de -caprolactama, se alcanzan resultados similarmente buenos.

EJEMPLO 8

100 g de granulado de poliéster del poliéster de etilenglicol de ácido tereftálico se mezclan íntimamente



323065

te con 0,05 g de uno de los compuestos de las fórmula (9), (10), (12), (13), (14), (15), (16), (17) o (23) y se funde bajo agitación a 285°C. Tras el hilado por toberas de hilatura usuales, se obtienen fibras de poliéster fuertemente aclaradas.

5.

Los compuestos de las fórmula (9), (10), (12), (13), (14), (15), (16), (17) o (23) también pueden ser adicionados al poliéster de las materias de partida antes o durante la policondensación.

10. EJEMPLO 9

Se fulardea a temperatura ambiente (unos 20°C) un tejido de poliéster (por ejemplo, "Dacron") con una dispersión acuosa, que contiene, por litro, 0,1 g a 1 g de uno de los compuestos de benzoxazolilo de las fórmulas (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21) o (22), así como 1 g del producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno en 1 mol de alcohol octadecílico, y se seca a unos 100°C. El material seco se somete a continuación, durante 30 segundo, a un tratamiento en caliente a unos 220°C, o durante 3 minutos a un tratamiento en caliente a unos 160°C. El tejido de poliéster así tratado tiene un contenido blanco esencialmente más elevado que un tejido de poliéster no tratado.

15.

20.

323065¹⁴F



EJEMPLO 10

5. Un tejido de poliamida blanqueado, de fibras en mecho (hilado de nylon), se trata, durante 30 minutos a 60-65°C, en un baño, a una proporción de baño de 1:30, que contiene sobre el material fibroso 0,1% de uno de los compuestos de las fórmulas (9), (18), (19) o (25) así como el 1% de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno en 1 mol de alcohol octadecílico (dispersor) y el 1% de ácido acético. Después de secado y enjuagado, tiene un
10. contenido blanco esencialmente más elevado que el de un tejido no tratado.

Si se utiliza en lugar de un tejido de fibras en mechón de poliamida, un tejido de filamento de poliamida, se alcanzan efectos de aclarado igualmente buenos.

15. EJEMPLO 11

20. Se fulardea a temperatura ambiente (unos 20°C) un tejido blanqueado (poliamida) de fibras en mechón (hilado de nylon) con una dispersión acuosa, que contiene, por litro de 0,1 g a 1 g de un compuesto benzoxazolónico de las fórmulas (9) o (12), así como 1 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno en 1 mol de alcohol octadecílico. y se seca a unos 80°C. El material secado se somete a continuación, durante 3 minutos, a un tratamiento en caliente



a unos 160°C. El tejido de poliamida así tratado tiene un contenido blanco esencialmente más elevado que un tejido de poliamida no tratado.

5. Si se utiliza en lugar de un tejido de fibras en mechón de poliamida, un tejido de filamento de poliamida, se alcanzan efectos de aclarado igualmente buenos.

EJEMPLO 12

10. Fibras de cloruro de polivinilo ("Thermovyl") se tratan durante 60 minutos, a 50-95°C, en una proporción de baño de 1:40, con 0,05% de unos de los compuestos de benzoxazolilo de las fórmulas (9), (19) o (25), en un baño que contiene, por litro, 2 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno en un mol de alcohol octadecílico (dispersor). Se enjuaga luego el material y se seca.
15. Las fibras de cloruro de polivinilo así obtenidas poseen un contenido blanco esencialmente más elevado que las fibras no tratadas,

EJEMPLO 13

20. Se fulardea a temperatura ambiente (unos 20°C) un tejido de fibras de cloruro de polivinilo ("Thermovyl") con una dispersión acuosa que contiene, por litro, 0,1 a 1 g de uno de los compuestos de bezoxazolilo de las fórmulas (9)

= 34 =

323065



- (10), (11), (12), (14), (15) o (18), así como 1 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno en 1 mol de alcohol octadecílico, y se seca a unos 70°C. El material seco se somete a continuación, durante 1 minuto a 100°C, a un
5. tratamiento en caliente. El tejido así tratado, de fibras de cloruro de polivinilo, tiene un contenido blanco esencialmente más elevado que un tejido de fibras de cloruro de polivinilo no tratado.

EJEMPLO 14

10. Un tejido de algodón blanqueado se impregna, a temperatura ambiente en el fular, con una solución que contiene, en 1000 g de agua, de 1 a 2 g de uno de los compuestos benzoxazolílicos de las fórmulas (9) o (10) y 0,5 g del producto de acción de 8 moles de óxido de etileno sobre 1 mol
15. de p-terciocetilfenol. Después de exprimido y secado, el tejido así tratado muestra un aclarado blanco azulado.

EJEMPLO 15

- Se fulardea a temperatura ambiente (unos 20°C)
20. un tejido de fibras de polipropileno con una dispersión acuosa que contiene, por litro, 0,1 g a 1 g de uno de los compuestos de benzoxazolilo de las fórmulas (9) o (10), así como 1 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno



323065

- en 1 mol de alcohol octadecílico, y se seca a unos 70°C. El material seco se somete a continuación, durante 1 minuto, a un tratamiento en caliente a unos 100°C. El tejido así tratado de fibras de polipropileno, tiene un contenido blanco esencialmente más elevado que un tejido de fibras de polipropileno no tratado.
- 5.

EJEMPLO 16

- 100 g de polipropileno "Fibre-Grade" se mezclan íntimamente con 0,8 g del compuesto de la fórmula (9) y se funde, bajo agitación, a 280°-290°C. La masa fundida se extruye, según un procedimiento ya conocido de hilatura por fundido, por una tobera de hilatura usual y se estira. Se obtienen fibras de polipropileno fuertemente aclaradas.
- 10.

EJEMPLO 17

- 50 g de tejido de fibras de poliacrilonitrilo "Courtelle" se tratan, durante 30 minutos a 85-95°C, en un baño de
- 1500 cc de agua
- 2 cc de ácido fórmico al 85%
- 0,01 g del compuesto de imidazol obtenido según el Ejemplo 5 de la fórmula (25), se enjuaga luego y se seca. El material así tratado es más blanco que el tratado sin adición del compuesto de imidazol.
- 20.

323065

44

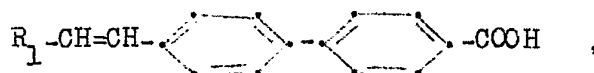


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas 1993/65 del 15 de Febrero de 1965 y 551/66 del 17 de Enero de 1966, existiendo en ellas unidad de invención.

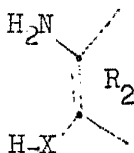
5.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de azol, caracterizado porque ácidos carboxílicos de la fórmula



10. en la que R₁ significa un radical bencénico, o sus derivados funcionales, se hacen reaccionar, bajo desdoblamiento de agua y cierre de anillo, con aminas de la fórmula

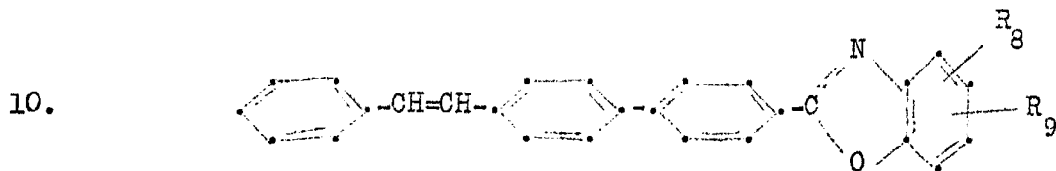
15.





en la que R_2 significa un radical bencénico o naftalínico enlazado en $-NH-$ y $-X-$ con átomos vecinos de carbono del anillo, y X significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno, con agua o un sustituyente.

5. 2. Procedimiento para la preparación de compuestos de azol, según la reivindicación 1, que corresponden a la fórmula

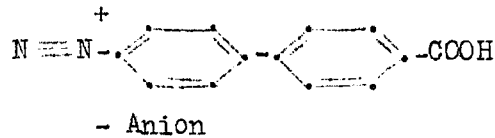


15. en la que R_8 y R_9 son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquílico, un grupo fenilalquílico, un grupo fenílico, un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo carbalcoxialquílico, un grupo carbonamidalquílico o un grupo de ácido sulfónico, y R_8 junto con R_9 y dos átomos vecinos de carbono del anillo bencénico pueden formar un anillo alicíclico de seis miembros, caracterizado porque
20. a) se copula ácido cinámico con un compuesto diazónico
25. de la fórmula



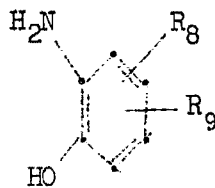
= 38 =

323065



5. b) se condensa el ácido 4-fenil-estilben-4"-carboxílico obtenido, a temperatura elevada y preferentemente en presencia de catalizadores, con un o-aminofenol de la fórmula

10.



15. c) con la significación arriba indicada para R_8 y R_9 , y se efectúa en el producto de condensación, mediante acción de las condiciones desdobladoras de agua, el cierre del anillo para llegar al anillo de oxazol.

20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 para el aclarado óptico de materiales orgánicos, caracterizado porque se incorporan los compuestos de azol de las composiciones indicadas a los materiales, o estos compuestos de azol se aplican sobre los materiales.



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 para el aclarado óptico de poliamidas sintéticas, caracterizado porque compuesto de azol se incorporan a las masas de fundición de hilatura de poliamidas sintéticas y a continuación se hila.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para el aclarado óptico de poliésteres sintéticos, caracterizado porque compuestos de azol se incorporan a masas fundidas de hilatura de poliésteres sintéticos y luego se hila.

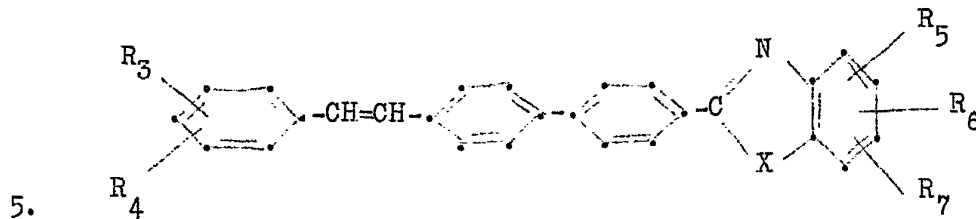
10. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtienen compuestos de azol de la fórmula



20. en la que R₁ significa un radical bencénico, R₂ significa un radical bencénico o naftalínico condensado en la forma indicada mediante las líneas de valencia con anillo de azol, y X significa el complemento para el anillo de azol.

7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtienen compuesto de azol, que corresponden a la fórmula

323065



A

- en la que X representa un átomo de oxígeno o un grupo -N-, en donde A significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, alquénilico o oxialquílico o un radical aralquílico;
10. R_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo nitrilo, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico o de amida de ácido carboxílico, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico; R_4 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico; R_5 y R_6 son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico de cadena recta o ramificada, un grupo cicloalquílico, fenilalquílico, fenílico, alquénílico, hidroxialquílico, alcóxialquílico o halogenalquílico, un grupo hidroxílico, un grupo alcoxi, aralcoxi o fenoxi, un grupo nitrilo y cianoalquílico, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico, un grupo de amida de ácido carboxílico, de hidracida de ácido carboxílico, un grupo carboxialquílico o carbal-
- 15.
- 20.

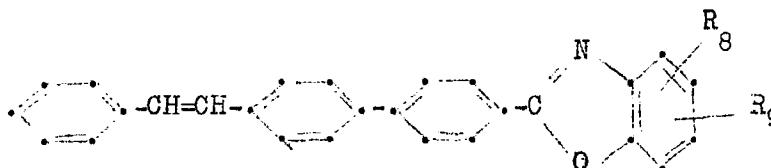


323065

coxialquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de éter de ácido sulfónico, de amida de ácido sulfónico, un grupo alquilsulfónico o arilsulfónico, un grupo amino eventualmente substituido mediante radicales alquílicos, hidroxialquílicos o acílicos, donde R_5 y R_6 pueden formar, junto con dos átomos vecinos de carbono del anillo bencénico, un anillo alicíclico de seis miembros y R_7 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular inferior.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtienen compuestos de azol, que corresponden a la fórmula

15.

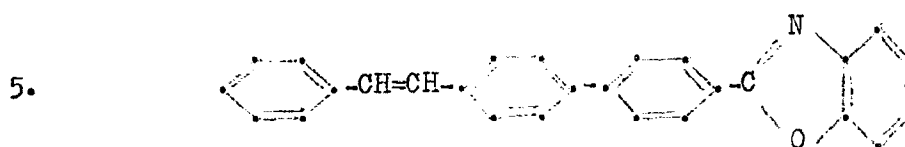


20. en la que R_8 y R_9 son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquílico, un grupo fenilalquílico, un grupo fenílico, un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo carbilcoxialquílico, un grupo carbonamidalquílico o un grupo de ácido sulfónico, y R_8 junto con R_9 y dos átomos vecinos de carbono del anillo bencénico, pueden formar un anillo alicíclico de seis miembros.

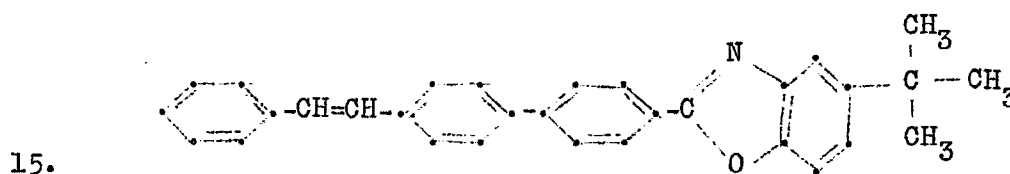
323065



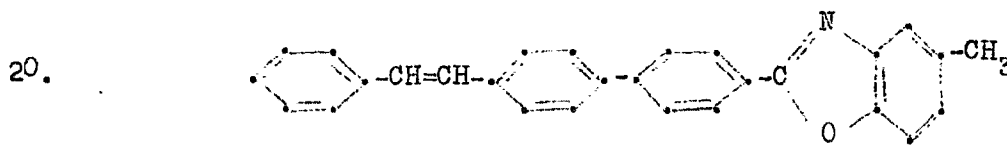
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtiene el compuesto de la fórmula



10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtiene el compuesto de la fórmula



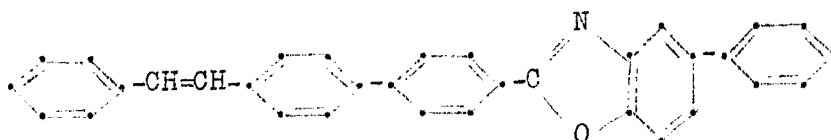
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtiene el compuesto de la fórmula





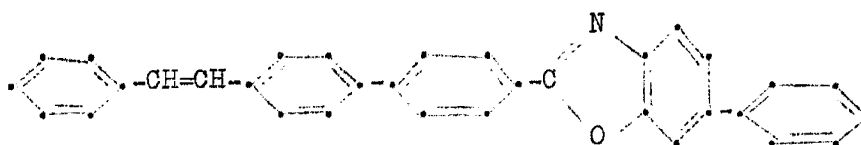
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtiene el compuesto de la fórmula

5.



10.

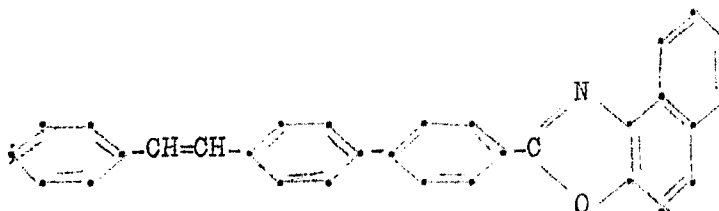
13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtiene el compuesto de la fórmula



15.

14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se obtiene el compuesto de la fórmula

20.



= 44 =



323065

15. Procedimiento para la preparación de compuestos de azol.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 44 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de febrero de 1966.

p.a. **JAIME ISERN**
D. D.

Firmado: LUIS REY PADILLA