



PATENTE DE INVENCION

Le A 9830-Sp.  
=====

*Memoria Descriptiva* **335648**

*sobre:*

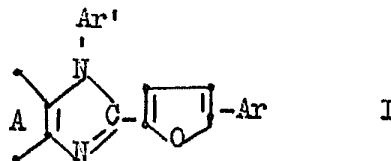
"Procedimiento para la obtención de compuestos bencimidazólicos".

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIEGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

Se ha descubierto que los compuestos de bencimidazol fluorescentes, practicamente incoloros, de fórmula general I,

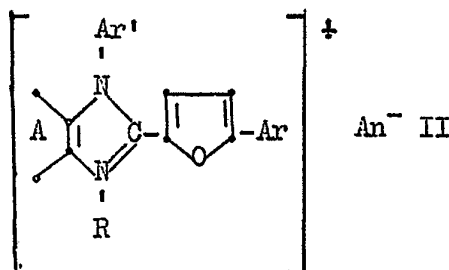


335648



en la cual A significa los restantes miembros de un sistema de anillo condensado en la forma indicada con el anillo heterocíclico y Ar, así como Ar', restos aromáticos, y los productos de cuaternización de es-

- 5. tos compuestos, que corresponden a la fórmula general II,



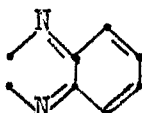
- 10. en la cual A, Ar y Ar' tienen el significado arriba indicado, mientras R significa un resto alquilo, alquenoilo, cicloalquilo o aralquilo en cada caso sustituido, por ejemplo por halógeno o alcoxi, y An<sup>-</sup> es un anión, se pueden emplean con un resultado excelente como blanqueadores ópticos.

- 15. Los anillos aromáticos y heterocíclicos contenidos en las fórmulas generales I y II - pueden contener sustituyentes, con excepción del radical nitro, por ejemplo restos de alquilo, cicloalquilo, aralquilo ó arilo, halógeno, especialmente - cloro, ciano, radicales hidroxilo, alcoxi, aralcoxi o ariloxi, radicales sulfo, radicales carboxilo, que -
- 20. también pueden estar esterificados, o radicales de carbonamida o bien sulfonamida, que también pueden estar sustituidos por estos de alquilo, aralquilo o arilo, además radicales alquilsulfonilo, o arilsulfonilo, radicales aciloxi o carbamiloxi y los restos -

335648

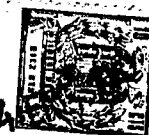


- NHCO-alquilo, -NHCO-arilo, -NHCONH-alquilo, -NHCONH-arilo, -NHY ó -N Z, significando Y un resto heterocíclico, por ejemplo, el resto 1,3,5-triacino, mientras que Z significa los miembros restantes de un anillo heterocíclico, por ejemplo la agrupación,
- 5.



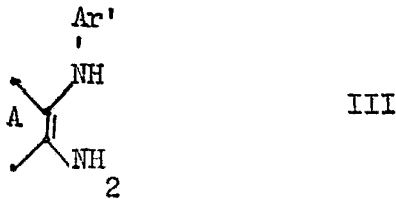
- Los compuestos bencimidazólicos de fórmulas I y II mencionadas son adecuados para el blanqueo de materiales de fibras naturales de lana y de celulosa - para ello entran especialmente en consideración los compuestos que contienen radicales sulfuro -, especialmente sin embargo para el blanqueo de fibras, hojas, películas o masas de origen sintético, por ejemplo de aquellos de ésteres celulósicos, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, cloruro polivinílico, acetato polivinílico y poliestireno, especialmente para el blanqueo de estructuras de polímeros que contienen acrílico nitrilo.
- 101
- 15.

- Los compuestos bencimidazólicos de fórmula general I a emplear como blanqueadores ópticos, se obtienen mediante condensación de ácidos furan-2-carboxílicos que llevan en la posición 5 un resto de arilo, en caso dado sustituido, o sus derivados funcionales, por ejemplo, sus ésteres o cloruros de ácido, en caso deseado en presencia de disolventes orgánicos inertes, tales como diclorobenceno, triclorobenceno, xileno, p-cimol, dimetilformamida, propileno glicol, etilenglicolmonoetiléter ó dietileno
- 20.
- 25.



335648

glicoldietiléter, con compuestos, en caso dado sustituidos, de fórmula general III,



5. en la cual A y Ar' tienen el significado de arriba, a temperaturas entre 90 y 260°C, ventajosamente en presencia de catalizadores, por ejemplo ácido bórico, cloruro de cinc, ácido polifosfórico y ácido p-toluenosulfónico.

Como ácidos furan-2-carboxílicos

sean mencionados como ejemplo:

10. el ácido 5-fenil-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-clorofenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-bromofenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(2',4'-diclorofenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(3',4'-diclorofenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-metilfenil-furan-2-carboxílico,
15. el ácido 5(5'-etilfenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-metoxifenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-acetoxifenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-difenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(3'-cianfenil)-furan-2-carboxílico, el ácido
20. 5(4'-cianfenil)-furan-2-carboxílico, el ácido 5(4'-metilsulfonilfenil)-furan-2-carboxílico y el ácido - 5(4'-acetaminofenil)-furan-2-carboxílico. Los ácidos
25. 5-aril-furan-2-carboxílicos se obtienen por reacción de arilaminas diazotadas con ácido furan-2-carboxílico en presencia de cloruro cúprico según C.A.48, 1935 (1954).



335648

Como compuestos de la fórmula III

A. & E. 1965

sean mencionados como ejemplo:

- la 2-amino-difenilamina, la 3-cloro-2-amino-difenilamina, la 4-cloro-2-amino-difenilamina, la 5-cloro-2-amino-difenilamina, la 5-fluor-2-amino-difenilamina, la 3'-cloro-2-amino-difenilamina, la 4'-cloro-2-amino-difenilamina, la 4'-bromo-2-amino-difenilamina, la 4,3'-dicloro-2-amino-difenilamina, la 4,4'-dicloro-2-amino-difenilamina, la 4,5'-dicloro-2-amino-difenilamina, la 4-metil-2-amino-difenilamina, la 5-cloro-3'-metil-2-amino-difenilamina, la 4-metoxi-2-amino-difenilamina, la 4'-metoxi-2-amino-difenilamina, la 4'-sec.butoxi-2-amino-difenilamina, la 4-ciano-2-amino-difenilamina, la 4-ciano-4'-metil-2-amino-difenilamina, la 4-ciano-4'-cloro-2-amino-difenilamina, la 4'-ciano-2-amino-difenilamina y la 4-trifluorometil-sulfonil-2-amino-difenilamina.

Los compuestos de la fórmula III se obtienen por reacción de 2-nitro-cloro-benceno, en caso dado sustituido, con anilina, en caso dado sustituido, y ulterior reducción en forma conocida del radical nitro.

Los compuestos de fórmula II indicada al principio se obtienen mediante tratamiento de los compuestos de fórmula I con agentes de cuaternización, por ejemplo con sulfato dimetílico, sulfato dietílico, yoduro metílico, cloruro etílico, bromuro butílico, bromuro alílico, cloruro bencílico, cloruro 4-metoxibencílico- cloruro 4-clorobencílico, p-toluenosulfonato de metilo, y p-toluenosulfonato de -

335648<sup>-6-</sup>



etilo, convenientemente en presencia de disolventes orgánicos inertes, tales como éster acético, acetona, dioxano, tetrahidrodurano, cloroformo, clorobenceno y tolueno, preferentemente a temperaturas entre 5. 35 y 120°C

Los blanqueadores ópticos de la presente invención se pueden emplear en la forma usual, por ejemplo en forma de soluciones en agua ó en disolventes orgánicos, o bien en forma de dispersiones acuosas, siendo mencionados como agentes de dispersión entre otros los productos de condensación de los ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído, poliglicoléter de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles y deslixiviaciones sulfíticas de celulosa. Los agentes blanqueadores se pueden emplear así mismo junto con detergentes. Además se pueden utilizar junto con aprestos; se pueden agregar también a las flotas que sirven para lograr un aprestado antiarrugable. Además se pueden incorporar a las masas de hilado y fusiones que sirven para la obtención de fibras sintéticas, hilos, hojas y otras estructuras.

Los blanqueadores de la presente invención son de muy buen rendimiento; además son estables a la luz y también muy sólidos a los baños de blanqueo cloríticos. Estas propiedades ventajosas no las poseen en igual escala los compuestos benzimidazólicos propuestos hasta ahora como blanqueadores.

Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso, y se relacionan

335<sup>-7-</sup>648



ENE. 19

con las partes en volúmen en la misma proporción que el kilógramo con el litro.

Ejemplo 1

- Se introducen fibras de poliacri-
5. lonitrilo en una proporción de flota de 1:40 en un baño acuoso que contiene por litro 1 g de un sulfonato parafínico tensioactivo usual en el mercado, 0,75 g de ácido fórmico y 0,1 g de 2[1'-fenil-benzimidazolil-(2')]-5(4'-clorofenil)-furano como agente blan-
10. queador. El baño se calienta hasta hervir en el plazo de 20 minutos y se mantiene durante 45 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuagan las fibras de poliacrílonitrilo y se secan. Están excelentemente blanqueadas.
15. El agente blanqueador se obtiene de la manera siguiente:
- 112 partes de ácido 5(4'-clorofenil)-furan-2-carboxílico (p.f. 199-201°C), 94 partes de 2-amino-difenilamina y 3 partes de ácido bórico se calientan bajo
20. débil corriente de nitrógeno, agitando, primeramente a 200°C, y la temperatura se aumentó agitando continuamente bajo corriente de nitrógeno en el plazo de 20 minutos a 250°C. La mezcla de reacción se agitó, bajo separación por destilación parcial de agua, aún
25. durante 1 hora a esta temperatura, a continuación se enfrió agitando a 170°C y agitando se mezcló con 50 partes en volúmen de dimetilformamida. A 90°C se agregaron entonces aún 250 partes en volúmen de metanol. Después de agitar varias horas - primero a tem-
30. peratura ambiente, después en baño de hielo - se se-

- 8 -  
335648



- paró poró por filtración el precipitado cristalino formado, se lavó con metanol frío y a 80°C se secó en vacío. Se obtuvieron 88 partes de 2-[1'-fenil-bencimidazolil-(2')]-5(4'-clorofenil)-furano (p.f. 159-161°C, en dimetilformamida-alcohol).
- 5.

Ejemplo 2

- Se introducen fibras de nitrilo - poliacrílico en proporción de flota de 1:40 en un baño acuoso que por litro contiene 1 g de oleilpoliglicoléter tensioactivo, usual en el mercado, 1 g de ácido oxálico, 1 g de clorito sódico así como 0,1 g del blanqueador descrito en el ejemplo 1. El baño se calienta en el plazo de 20 minutos hasta hervir y se mantiene durante 1 hora a esta temperatura. A continuación se enjuagan las fibras de poliacrilonitrilo y se secan. Están excelentemente blanqueadas.
- 10.
- 15.

- Efectos blanqueadores similares se logran si en lugar del agente blanqueador descrito en el ejemplo 1 se emplea el siguiente compuesto:
- 20.
- 2-[1'-fenil-bencimidazolil-(2')]-5(3',4'-diclorofenil)-furano cuyo p.f. es de 144-146°C, que se obtuvo en forma análoga como el agente blanqueador mencionado en el ejemplo 1 de ácido 5(3',4'-diclorofenil)-furano-2-carboxílico y 2-amino-difenilamina.
- 25.

- Blanqueos igualmente excelentes se logran si, en lugar del agente blanqueador empleado, se utiliza uno de los compuestos mencionados a continuación:
- 30.



335648

14 ENE. 1951

- a) 5(4'-clorofenil)-furan-2/3'-metil-1'-fenil-bencimidazolil-(2')/7-metosulfato (p.f. 233-235°C).
- b) 5(3',4'-diclorofenil)-furan-2/3'-metil-1'-fenil-bencimidazolil-(2')/7-metosulfato (p.f. 225-228°C).
- 5. c) 5(4'-clorofenil)-furan-2/3'-(4"-cianobencil)-1'-fenil-bencimidazolil-(2')/7-cloruro (p.f. 237-239°C).
- d) 5(4'-clorofenil)-furan-2/3'-(4"-clorobencil)-1'-fenil-bencimidazolil-(2')/7-cloruro (p.f. 221-223°C).

Los compuestos cuaternarios a) y

- 10. b) se obtienen por metilación de los correspondientes compuestos bencimidazólicos mencionados en los ejemplos 1 y 2, con sulfato dimetílico en clorobenceno a 50°C.

Los compuestos cuaternarios c) y

- 15. d) se obtuvieron de la manera siguiente:  
3,7 partes del agente blanqueador mencionado en el ejemplo 1 se calentaron con 2 partes de cloruro 4-cianobencílico o bien con 2 partes de cloruro 4-clorobencílico en 10 partes en volumen de clorobenceno con  
20. agitación durante 15 horas a 130°C, después se enfrió y se mezcló con 10 partes en volumen de éster acético. El precipitado cristalino formado se aspiró, se lavó con éster acético y se secó en vacío a 60°C. -  
Rendimiento: cada vez 2 partes.

25. Ejemplo 3

- Un tejido de algodón se agita en una proporción de flota de 1:40 durante 30 minutos a 60°C en un baño acuoso que contiene por litro 0,75 g de ácido fórmico y 0,13 g del agente blanqueador descrito a continuación. Seguidamente se enjuaga el te
- 30.

335648



jido y se seca. Muestra un claro efecto blanqueador.

El agente blanqueador se había -  
obtenido de la manera siguiente:

5. 8 partes de 2-[1'-Fenil-bencimidazolil-(2')]-5-(4'-clorofenil)-furano, cuya obtención se ha descrito en el ejemplo 1, se introdujeron bajo enfriamiento y agitando en 50 partes de ácido sulfúrico monohidratado. La mezcla se agitó a continuación durante 1 hora a temperatura ambiente y finalmente se vertió en 300 partes de hielo. Seguidamente se neutralizó la mezcla de reacción con sosa cáustica. Al precipitar en forma de sal con sal común se separó el agente blanqueador como precipitado cristalino incoloro. Esta se separó por filtración, se lavó con solución diluída de sal común y se secó en vacío a 60°C.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 14 de enero de 1.966, bajo el número, F 48 168 IVc/8i, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
- 25.
- 30.



335648

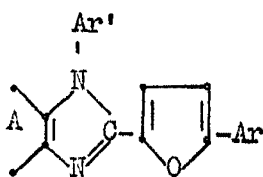
14

Patente de Invención por 20 años en España sobre:

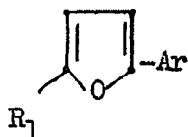
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS BENCI  
MIDAZOLICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obten-

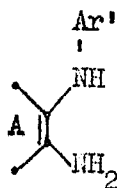
- 5. ción de compuestos bencimidazólicos, a emplear como agentes blanqueadores, de fórmula general I,



10. en la que A significa los miembros restantes de un sistema de anillo, condensado en la forma indicada con el anillo heterocíclico y Ar así como Ar' significan restos aromáticos, caracterizado porque un compuesto de arilfurano de fórmula general,



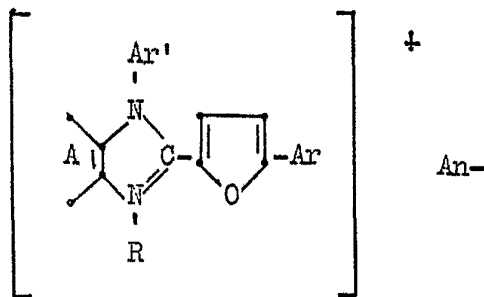
15. en la que Ar significa un resto aromático y R<sub>1</sub> un radical carboxilo o un derivados funcional de un radical carboxilo, se condensa con compuestos de fórmula general,



335648

en la que A y Ar' tienen el significado arriba indicado.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula general I se cuaternizan a compuestos de fórmula general,



10. en la que A, Ar y Ar' tienen el significado anteriormente señalado, R significa un resto alquilo, alqueno, cicloalquilo o aralquilo, en caso dado sustituido, y An<sup>-</sup> un anión.

15. 3ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos bencimidazólicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

14 ENE. 1951

Madrid,

FABRIL FABRIKEN BAYER  
AGTIL. GESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. Firmado: F. Hernández Rula