

352964



Case 6165/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>D</u>

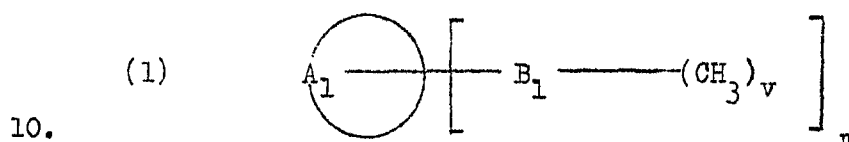
P A T E N T E
' D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento concierne a un procedimiento para la preparacion de compuestos heterocíclicos que contienen a lo menos un enlace doble atilénico en conjugación con un anillo hexagonal aromático carbocíclico. Este procedimiento se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



BAD ORIGINAL

352964



donde

A_1 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

5. a) contiene a lo menos un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, con un átomo a lo menos de oxígeno cíclico y/o un átomo de azufre cíclico,
10. b) carece de átomos de nitrógeno cíclicos y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
15. c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_1 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_1 ,

y donde además

20. a) B_1 significa un anillo bencénico o un anillo heterocíclico de carácter aromático que contiene 5 a 6 miembros cíclicos, anillos que pueden contener todavía, yuxtapondados, otros anillos (pero de preferencia uno solo) aromáticos, heterocíclicos o hidroaromáticos, heterocíclicos o hidroaromáticos de 5 a 6 miembros,
25. b) \underline{y} significa un número entero por valor de 1 a 2 y



c) m significa, en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , un número entero por valor de 1 a 4; y en el caso de anillos A_1 y B_1 condensados uno con otro, los números 1 ó 2,

5. en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, con una base de Schiff, para lo cual debe emplearse como medio de reacción un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que: I) carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metal alcalino; y II) sea prácticamente anhidro; y
10. en el caso de emplearse como compuesto alcalino fuertemente básico hidróxidos alcalinos, estos hidróxidos alcalinos pueden presentar un contenido de agua hasta el 25 %.
15. En la mayoría de los casos se hacen reaccionar según la reacción anterior compuestos que contienen siempre un grupo metílico por sistema cíclico B_1 , o sea compuestos de la fórmula



donde

A_1 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

25. a) contiene a lo menos un anillo hetero-

352964

= 4 =



- cíclico de 5 a 6 miembros, con un átomo, a lo menos, de oxígeno cíclico y/o un átomo de azufre cíclico,
5. b) carece de átomos de nitrógeno cíclicos y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
- c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico B_1 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_1 ,
- 10.
- y donde además
15. B_1 a) significa un anillo bencénico o un anillo heterocíclico de carácter aromático que contiene 5 a 6 miembros cíclicos, anillos que pueden contener todavía, yuxtapuestos, otros anillos (pero de preferencia uno solo) aromáticos, heterocíclicos o hidroaromáticos de 5 a 6 miembros, y
20. b) el grupo metílico según la fórmula general se halla, en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , en posición para respecto a este enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos A_1 y B_1 condensados, en posición meta respecto al átomo de carbono de
- 25.

352964

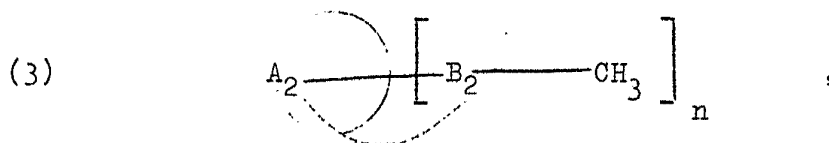
= 5 =



5. B_1 que está ligado directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico A_1 , y
- c) m significa, en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , un número entero por valor de 1 a 4, y en el caso de anillos A_1 y B_1 condensados uno con otro, los números 1 ó 2.

10. Las variantes principales del procedimiento aquí expuesto pueden transcribirse de la manera siguiente:

I. La reacción de un aldehidanilo con un compuesto de la fórmula



donde

A_2 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

20. a) contiene un anillo heterocíclico de 5 a 6 miembros con un átomo, a lo menos, de oxígeno cíclico y/o de azufre cíclico,
- b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
25. c) está ligado por un átomo de carbono cíclico

352964

= 6 =



a un átomo de carbono cíclico de B_2 o tiene
comunes dos átomos vecinos de carbono cí-
clico con dos átomos vecinos de carbono cí-
clico de B_2 ,

5.

y donde además

B_2 representa un radical bencénico que:

a) puede contener todavía otro radical bencé-
nico más o un anillo heterocíclico de carác-
ter aromático con 5 a 6 miembros y

10.

b) su grupo metílico según la fórmula anterior
se halla, en el caso de un enlace simple
entre A_2 y B_2 , en posición para respecto
a este enlace simple; y en el caso de
sistemas cíclicos condensados entre A_2

15.

y B_2 , en posición meta respecto al átomo
de carbono de B_2 que está ligado directamen-
te a un átomo de oxígeno cíclico o de azu-
fre cíclico del sistema cíclico A_2 , y

20.

c) n representa los números 1 ó 2,

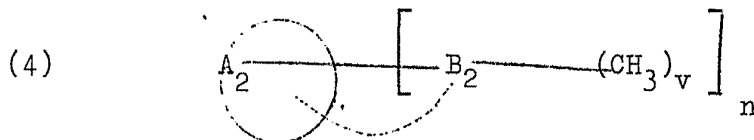
en un disolvente orgánico anhidro, fuertemente polar,
neutro hasta básico, y en presencia de un compuesto
potásico fuertemente alcalino.

25.

II. La reacción de un aldehidanilo con un com-
puesto de la fórmula

352964 352904

= 7 =



5. donde
- A_2 representa un sistema cíclico heterocíclico que:
10. a) contiene un anillo heterocíclico de 5 a 6 miembros y de carácter aromático, con 1 a 2 átomos de oxígeno cíclico e de azufre cíclico,
 - b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
 15. c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_2 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_2 ;
 20. B_2 representa un radical bencénico;
 v y n representan los números 1 ó 2;
 y además
 en el caso de un enlace simple entre A_2 y B_2 , uno de los grupos metílicos se halla preferentemente en posición para respecto a este enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos
 - 25.

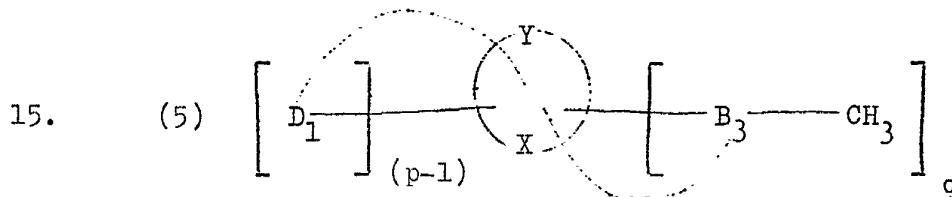


condensados entre A_2 y B_2 , en posición meta respecto al átomo de carbono de B_2 que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico

5. A_2 ,

en un disolvente orgánico anhidro, fuertemente polar, neutro hasta básico, y en presencia de un compuesto potásico fuertemente alcalino, con un aldehidanilo.

10. III. La reacción de un anilo de un aldehído de carácter aromático con un compuesto que corresponde a la fórmula



donde

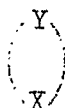
20. D_1 significa un radical aromático, heterocíclico, cicloalifático, aralifático o alifático no cromóforo que:

- a) carece de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino, y
- b) debe carecer de grupos metílicos;

25. el símbolo

352904

= 9 =



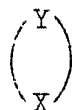
representa un sistema cíclico de 5 a 6 miembros que:

- 5.
- a) puede estar ligado tanto con D_1 como con B_3 por enlace simple,
 - b) puede formar tanto con D_1 como con B_3 sistemas cíclicos condensados,
- 10.
- c) puede formar con uno de los radicales D_1 ó B_3 un sistema cíclico condensado, mientras el otro radical está ligado por un enlace simple,
 - d) junto con B_3 , o bien I) contiene a lo menos un enlace doble que se halla en conjugación, en el caso de la ligadura por medio de un enlace simple, o bien II) en los sistemas cíclicos condensados, tiene en común con el anillo yuxtacondensado un enlace doble,
- 15.
- 20.
- y en este sistema cíclico
- X significa un miembro de puente -O- o -S-, mientras que
- Y representa un miembro X o un enlace directo y los demás miembros del anillo pueden
- 25.
- estar constituidos por átomos de carbono;

352964



- B₃ representa un radical bencénico (eventualmente, substituido) cuyo grupo metílico indicado en la fórmula se halla, en el caso del radical bencénico ligado por enlace simple, en posición para respecto a este enlace, y en el caso de un radical bencénico condensado, en posición meta respecto al átomo de carbono del radical bencénico B₃ que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico yuxtacondensado
- 5.
- 10.



15. p representa un número entero por valor de 1 a 3 y
- q representa los números 1 ó 2, en tanto que la suma
- p+q representa, en el caso de que tanto D₁ como B₃ estén condensados con el sistema cíclico
- 20.



25. a lo sumo el número 3, y en el caso de que sólo uno de los radicales D₁ o B₃ esté condensa-

352964

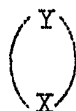
= 11 =



do, a lo sumo el número 4.

Según la definición anterior, deben entenderse por anillos heterocíclicos A_1 , A_2 y

5.



- con las condiciones indicadas en a) y b) de las fórmulas (1) o (2) los anillos heterocíclicos que contienen los citados átomos de oxígeno cíclico y de azufre cíclico por lo general en disposición de ligadura doble ya conocida, o sea como miembros de puente -S- o -O-, en cuyo caso estos miembros de puente están separados uno de otro por un átomo de carbono cíclico a lo menos. Normalmente estos anillos heterocíclicos contienen de uno a dos de tales miembros de puente, y pueden hallarse tanto dos miembros de puente -S- como dos puentes -O- o bien un puente -S- y un puente -O-. De preferencia, entran en cuenta los anillos heterocíclicos con un puente -S- o un puente -O-. En el caso de la presencia de dos puentes de heteroátomos, cabe destacar la posición 1,4 en los anillos hexagonales.

25. El miembro cíclico B_1 puede representar, como se ha visto, también un sistema cíclico aromático heterocíclico, el cual pueden contener como heteroátomo



- mos no solamente átomos de oxígeno y de azufre, sino también átomos de hidrógeno. Como puede verse por el esquema de la reacción (véase más adelante), el sistema cíclico B_1 , lo mismo que los sistemas cíclicos correspondientes B_2 y B_3 (aparte del grupo metílico definido por las fórmulas generales), debe carecer, igual, como es lógico, que el sistema cíclico A_1 o respectivamente A_2 , D_1 y



- de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino. Respecto al radical D_1 definido en la fórmula (5) cabe aclarar que en este punto con el concepto "radical alifático" deben entenderse no sólo, por ejemplo, grupos de alquilo, de alquenoilo o de alcoxilo, sino también, en el sentido más amplio, todos los otros radicales no aromáticos, siempre que: a) no presenten carácter cromóforo y b) carezcan de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino. Como ejemplos de ello cabe señalar los átomos de halógeno, los grupos de nitrilo y los grupos de sulfonilo.

- Respecto a los radicales aromáticos, heterocíclicos y cicloalifáticos citados en " D_1 ", cabe señalar que estos radicales pueden estar representa-

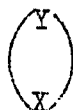
352904

= 13 =



dos sobre todo por sistemas cíclicos de 5 a 6 miembros y (como se ve por la fórmula) pueden estar unidos al sistema cíclico

5.



por un enlace simple. En el caso de sistemas cíclicos condensados de D_1 con

10.



D_1 significa preferentemente un solo anillo aromático, heterocíclico o hidroaromático de 5 a 6 miembros.

15.

El sistema cíclico



20. puede por último, siempre que se disponga todavía de posiciones libres, contener otros substituyentes más que correspondan a las exigencias planteadas antes (en particular, no contener átomos de hidrógeno reactivos a los metales alcalinos).

25.

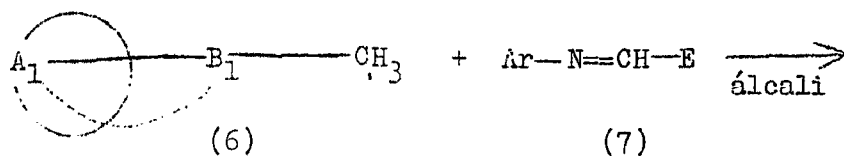
Respecto a la base de Schiff que actúa de



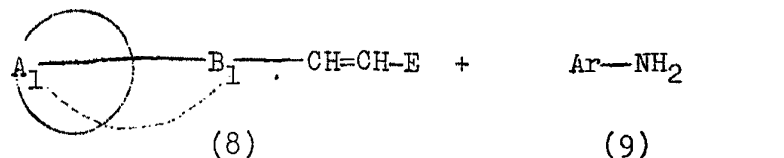
componente de la reacción y a las condiciones de ésta. cabe añadir que para la mayoría de los casos prácticos los compuestos definidos en la fórmula (1) se hacen

5. reaccionar en un disolvente básico anhidro, fuertemente polar, neutro hasta débilmente básico, y en presencia de un compuesto potásico fuertemente alcalino, con un aldehidanilo en calidad de base de Schiff.

10. La reacción que se ha descubierto con el procedimiento aquí expuesto se basa en el principio de una reacción del grupo metílico de compuestos del tipo de la fórmula (1) con la agrupación azometínica de una base de Schiff (por ejemplo, benzalanilina), con disociación del componente amínico, como puede representarse, para el caso de la transformación de un solo grupo metílico, mediante el esquema siguiente:
- 15.



20.



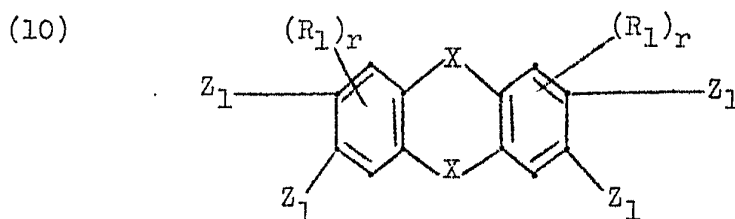
25. En este esquema



A_1 y B_1 tienen el significado expuesto antes,
 Ar representa el radical de una amina, preferen-
 temente de carácter aromático (como, por
 ejemplo, el radical fenílico en el caso de
 la anilina) y
 E tiene la definición que se expone más adé-
 lante.

Para el componente de reacción según la
 fórmula (1), provisto de grupos metílicos reactivos y
 que ha de hacerse reaccionar conforme al invento con
 un anilo de un aldehído de carácter aromático, cabe se-
 ñalar como clases de compuestos más importantes las
 siguientes:

15. A. Los compuestos de la fórmula



20.

donde

X significa un miembro de puente $-O-$ o $-S-$;
 Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo
 metílico o un radical R_1 , pero uno a lo menos
 de los símbolos Z_1 ha de significar un grupo

25.

352964

= 16 =



metílico situado en meta respecto a uno de los símbolos X;

5. R_1 significa hidrógeno o un sustituyente no cromóforo que carece de átomos de hidrógeno; que sean reemplazables por metal alcalino; o, bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto; y

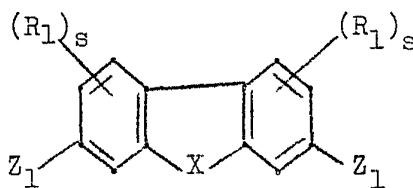
\underline{r} significa los números 1 ó 2.

10.

B. Los compuestos de la fórmula

(11)

15.



donde

X representa un miembro de puente -O- o -S-;

20.

Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 ; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico;

R_1 significa hidrógeno o un sustituyente no cromóforo exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o

25.

352964
= 17 =



bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto; y

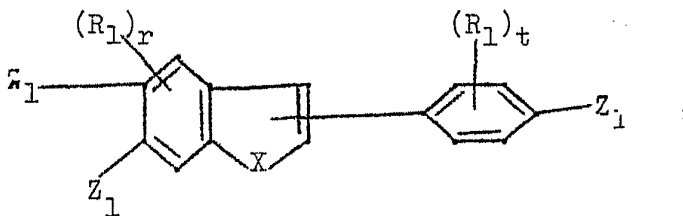
s significa un número entero por valor de 1 a 3.

5.

C.

Los compuestos de la fórmula

(12)



10.

donde

X significa un miembro de puente -O- o -S-;

15.

R_1 significa hidrógeno o un sustituyente no cromóforo exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto;

20.

Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 , pero uno a lo menos de los símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico y los grupos metílicos en el sistema cíclico condensado deben hallarse en posición meta respecto a un miembro de puente -O- o -S-;

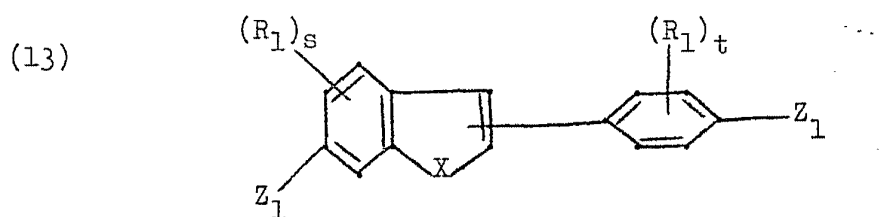
25.



= 18 =

r representa 1 ó 2; y
t representa un número entero por valor de
 1 a 4.

5. D. Los compuestos de la formula



donde

15. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 , pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico;
20. R_1 significa hidrógeno o un sustituyente no cromóforo exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal carbocíclico yuxtacondensado;
25. X representa un miembro de puente -O- o -S-;
s significa un número entero por valor de 1 a 3; y
t significa un número entero por valor de 1 a 4.

352964

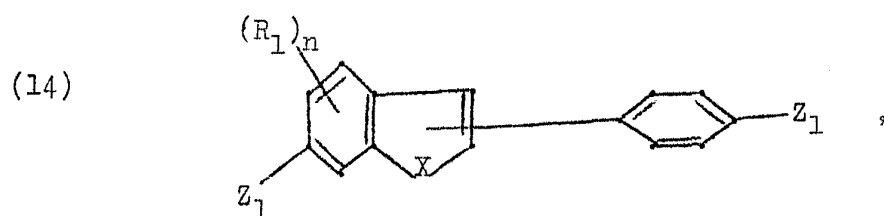
= 19 =



En esta fórmula, eventualmente, el anillo que contiene el heteroátomo X puede también contener todavía un sustituyente R_1 .

E. Los compuestos de la fórmula

5.



10.

donde

X representa un miembro de puente -O- o -S-;

Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 ; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico;

15.

R_1 significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquílico o alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo fenílico; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal aromático carbocíclico yuxtapuesto;

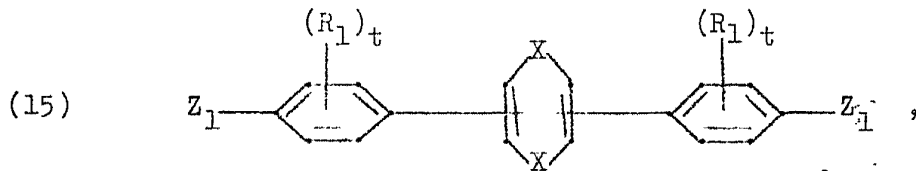
20.

n significa un número entero por valor de 1 a 2.

25.



F. Los compuestos de la fórmula



5.

donde

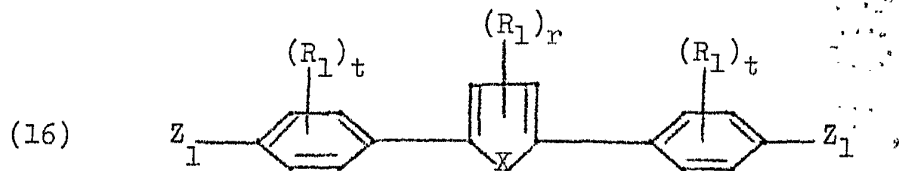
- X significa un miembro de puente -O- o -S-;
10. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metálico o un radical R_1 ; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_1 debe ser un grupo metálico;
- R_1 significa hidrógeno, alquilo, alcoxilo, fenilo o halógeno; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto; y
15. t representa un número entero por valor de 1 a 4.

20. En esta fórmula, eventualmente, el anillo que contiene los heteroátomos X puede también contener todavía un sustituyente R_1 .

G. Los compuestos de la fórmula

1352964

= 21 =



5. donde

X significa un miembro de puente -O- o -S-;

Z₁ representa hidrógeno, un grupo metílico o un radical R₁; pero uno o lo menos de los símbolos Z₁ debe ser un grupo metílico;

10. R₁ significa hidrógeno, alquilo, alcoxilo, fenilo o halógeno; o bien dos símbolos R₁ situados en orto pueden formar entre sí un anillo hexagonal carbocíclico yuxtacondensado;

t representa un número entero por valor de 1 a 4;

15.

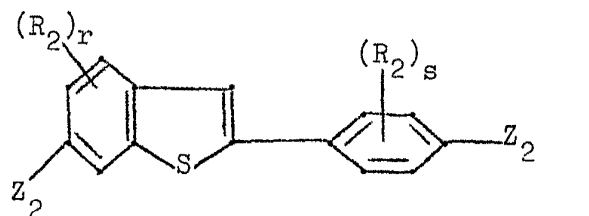
y

r significa el número 1 ó 2.

H. Los compuestos de la fórmula

20.

(17)



25.

donde

Z₂ significa un átomo de hidrógeno o un grupo me-



tílico; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_2 debe ser un grupo metílico;

5. R_2 significar un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno;

r representa los números 1 ó 2;

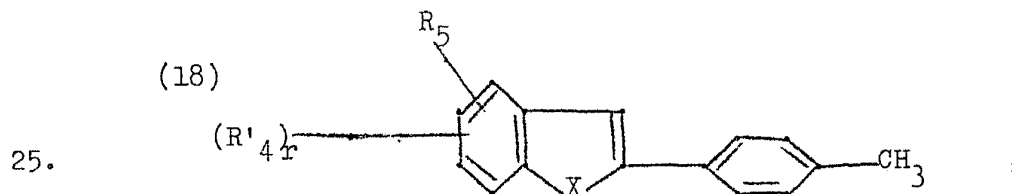
10. s representa los números 1, 2 ó 3;

y la suma

15. $r+s$, en el caso de sustituyentes que sean distintos de hidrógeno, no importa más de 4, además de que sólo pueden estar presentes como máximo dos sustituyentes fenílicos.

20. Eventualmente, el anillo ténico de la fórmula anterior puede contener todavía un grupo alcoxílico (de 1 a 4 átomos de carbono), un átomo de halógeno o un grupo fenílico.

I. Los compuestos de la fórmula



352964

= 23 =

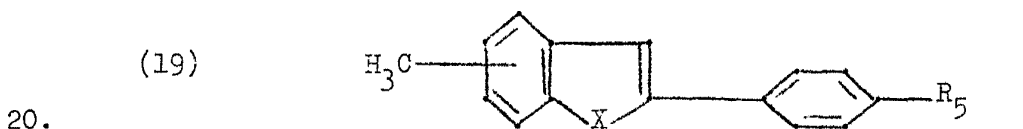


donde

5. R'_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o halógeno; o bien dos radicales vecinos R'_4 pueden formar juntos un anillo bencénico yuxtacondensado;
10. R_5 significa hidrógeno, metilo, fenilo o bencilo;
 r representa los números 1 ó 2; y
 X representa un miembro de puente -O- o -S-.

De preferencia se halla aquí un radical R'_4 en las posiciones 5 ó 6 del anillo benzotiofénico o respectivamente benzofuránico.

15. K. Los compuestos de la fórmula



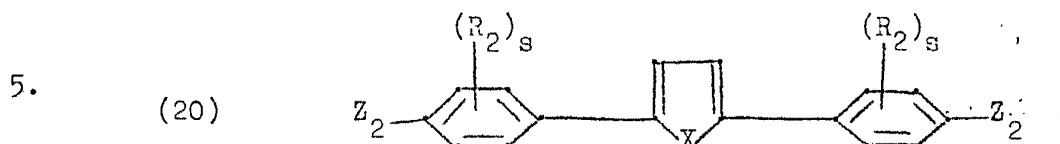
donde

- R_5 representa hidrógeno o fenilo;
el grupo metílico indicado en la fórmula se halla preferentemente en las posiciones 5 ó 6 del anillo benzotiofénico o benzofuránico; y
- 25.



X representa un miembro de puente -O- o -S-

L. Los compuestos de la fórmula



donde

10. Z_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_2 representa un grupo metílico;

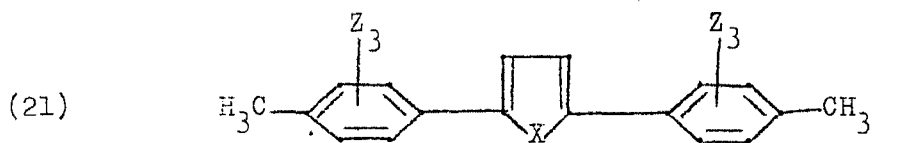
X representa un miembro de puente -O- o -S-;

15. R_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno; y

s representa los números 1, 2 ó 3.

M. Los compuestos de la fórmula

20.



donde los símbolos

25.

Z_3 significan ambos hidrógeno o representan

352964



= 25 =

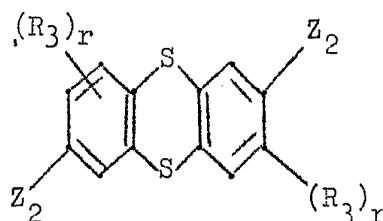
ambos un grupo metílico; y

X representa un miembro de puente -O- o -S-.

N. Los compuestos de la fórmula

5.

(22)



10.

donde

Z_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico, pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_2 representa un grupo metílico;

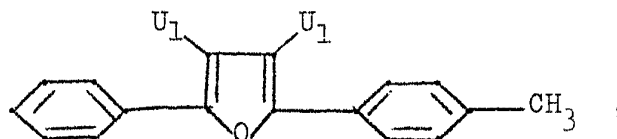
15.

R_3 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico provisto de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo fenílico; y r representa los números 1 ó 2.

20.

O. Los compuestos de la fórmula

(23)



25.

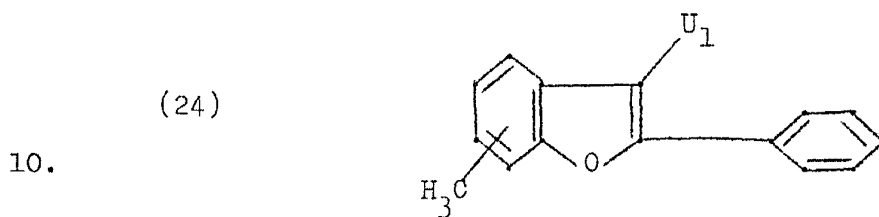
donde

U_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo



fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

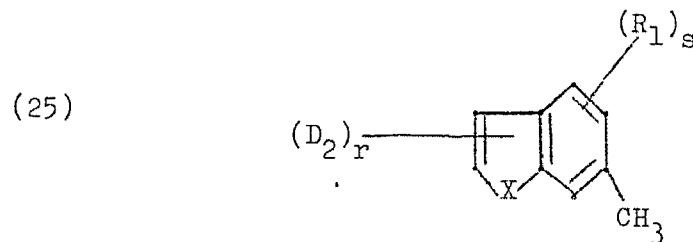
5. P. Los compuestos de la fórmula



donde

15. U_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

20. Q. Los compuestos de la fórmula



25. donde

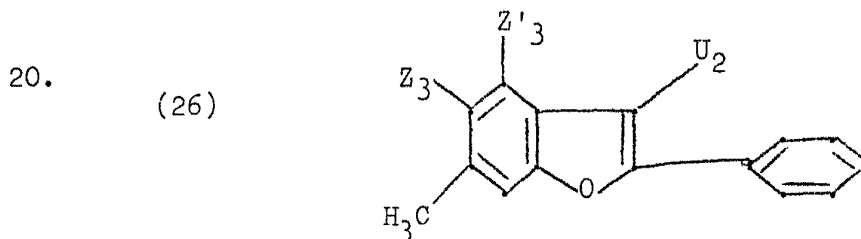
352964

= 27 =



5. D_2 significa un radical aromático, heterocíclico, cicloalifático o aralifático no cromóforo, que contiene uno a dos sistemas cíclicos con 5 a 6 miembros cíclicos cada uno; o representa un radical aralifático no cromóforo, exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino;
10. R_1 significa hidrógeno o un substituyente no cromóforo, exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar uno con otro un anillo hexagonal carbocíclico yuxtacondensado;
15. X significa un miembro de puente -O- o -S-;
- r representa el número 1 ó 2; y
- s representa un número entero por valor de 1 a 3.

R. Los compuestos de la fórmula



25. donde U_2 representa hidrógeno o fenilo;



y de los símbolos

Z_3 y Z'_3 , o bien ambos significan hidrógeno, o bien uno de los dos símbolos Z_3 y Z'_3 representa el grupo metílico mientras el otro significa hidrógeno.

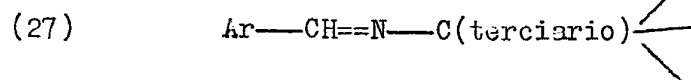
5.

La base de Schiff que se ha de utilizar en este procedimiento como segundo componente de la reacción debe estar (como lógicamente se comprende) exenta de grupos metílicos reactivos, por ejemplo de grupos metílicos en posición para respecto a la agrupación azometínica. Las bases de Schiff que entran en consideración constituyen a su vez los productos de condensación (conocidos) de aldehidos de carácter aromático con aminas primarias (de naturaleza alifática, aromática o heterocíclica) cuyo grupo amínico está ligado a un átomo de carbono terciario. Los compuestos de este tipo pueden por lo tanto transcribirse como compuestos azometínicos de la fórmula

10.

15.

20.



donde

Ar significa un radical aromático.

25.

Tanto uno de los componentes necesarios para la síntesis de las bases de Schiff como ambos (al-

352964

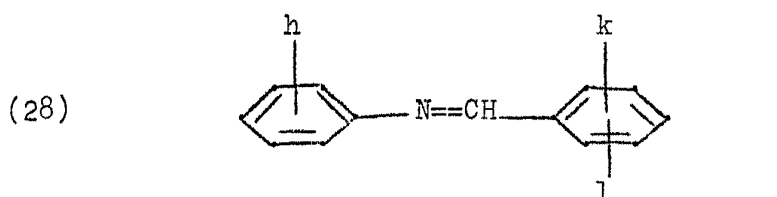
= 29 =



dehido y amina) pueden aquí contener todavía otros substituyentes (con la limitación expuesta antes).

Dado que el radical amínico, y en particular el radical anilínico, se disocia en la reacción y ya no se halla

5. en el producto final, la presencia aquí de substituyentes no está por lo general indicada ni es interesante. A pesar de todo, pueden hallarse también en este anillo substituyentes que no perturben ni impidan la reacción, por ejemplo átomos de cloro. El radical bencénico unido
10. al grupo =HC- puede llevar, por ejemplo, átomos de halógeno (como bromo o cloro) o grupos alcoxicos (como metoxilo o etoxilo). Interés preferente tienen las bases de Schiff de aldehidos aromáticos con anilinas, o sea los aldehido-anilos aromáticos. Tales anilos corresponden por ejemplo a la fórmula
- 15.



20.

donde

k y l pueden ser iguales o diferentes y significan átomos de hidrógeno, átomos de cloro o un grupo metoxílico,

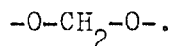
25.

mientras que

h representa cloro o, preferentemente, hidrógeno;



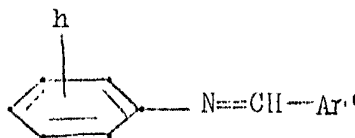
\underline{k} y \underline{l} pueden también formar juntos un grupo



Otra variante importante de los anillos aromáticos corresponde a la fórmula

5.

(29)



10. donde

\underline{h} representa (como antes) un átomo de hidrógeno o de cloro,

mientras que

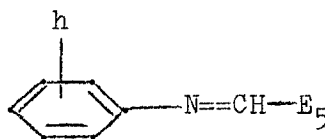
Ar' significa un radical naftílico o difenílico.

15.

Tiene importancia práctica sobre todo la variante según la cual se emplea como base de Schiff un compuesto de la fórmula

20.

(30)



donde

25.

\underline{h} representa hidrógeno o cloro y

E_5 representa fenilo, naftilo, difenilo, tienilo

352964

= 31 =



- o un radical fenílico que puede estar substituído por halógeno, por grupos alquílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono, por grupos alcoxílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono, por grupos alquilamínicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o por grupos metilendioxílicos.
- 5.

Como monoaldehidos aptos para la síntesis de estas bases de Schiff cabe citar a título de ejemplos:

10. los aldehidos de la serie bencénica, como el benzaldehido o sus análogos halogenados, como los análogos monoclorados y diclorados; los alcoxibenzaldehidos, como el p-metoxibenzaldehido; los benzaldehidos alquilados, siempre que no contengan grupos p-metílicos, como los aldehidos de toluilo, de xililo o de cumoílo; el metilendioxi-benzaldehido (piperonal), el 4-dimetilamino-benzaldehido, el 4-dietyl-amino-benzaldehido y el difenil-aldehido; los aldehidos de la serie naftalínica, como el alfa- y el beta-naftaldehido, y los aldehidos heterocíclicos, como
- 15.
20. por ejemplo el furfurool y el tiofenaldehido.

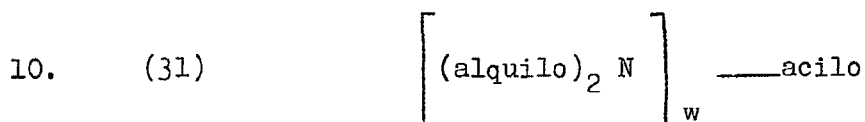
En calidad de aminas apropiadas cabe señalar, por ejemplo, las anilinas, las naftilaminas o, como representante alifático, la butilamina terciaria.

25. Los compuestos de la fórmula (1) se hacen



reaccionar con los aldehidanos en presencia de un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta alcalino, que carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metales alcalinos.

5. Estos disolventes están representados particularmente por las acilamidas dialquiladas, de preferencia las del tipo



donde

15. "alquilo" significa un grupo alquílico inferior (con 1 a 4 átomos de carbono), y en particular un grupo metílico,

20. "acilo" significa el radical de un ácido carboxílico inferior (con 1 a 4 átomos de carbono), en particular el ácido fórmico o acético, o del ácido fosfórico y

w indica la basicidad del ácido.

25. Como ejemplos importantes de estos disolventes cabe indicar: la dimetilformamida, la dietilformamida, la dimetilacetamida y la triamida de ácido hexametil-fosfórico. Entran también en consideración las mezclas de

352964

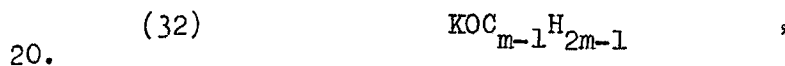
= 33 =



disolventes.

5. Para la reacción se necesita además un compuesto alcalino fuertemente básico. Por compuestos alcalinos fuertemente básicos deben entenderse en el cuadro de este invento los compuestos de los metales alcalinos (grupo I del sistema periódico de los elementos), con inclusión del amonio, que presentan una basicidad por lo menos igual a la del hidróxido de litio. Pueden ser, por lo tanto, compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio o amonio del tipo, por ejemplo, de los alcoholatos, los hidróxidos, las amidas, los hidruros, los sulfuros o cambiadores de iones fuertemente básicos.

10. Se emplean con ventaja (sobre todo cuando parecen estar indicadas condiciones suaves de reacción respecto a la temperatura de ésta) los compuestos potásicos de la composición



donde

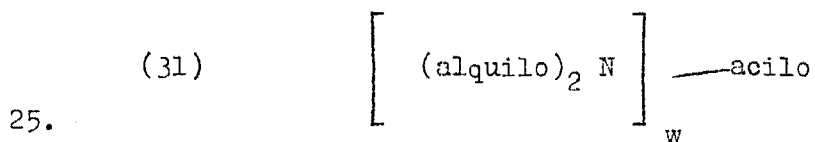
m representa un número entero por valor de 1 a 6,

25. como, por ejemplo, el hidróxido potásico o el butilato potásico terciario. En el caso de los alcoholatos alcalinos y las amidas alcalinas (así como los hidruros al-



- calinos) debe actuarse para ello en medio prácticamente anhidro, mientras que con los hidróxidos alcalinos están permitidos contenidos de agua hasta el 25 % (por ejemplo, contenidos de agua de cristalización). En el caso del
5. hidróxido potásico se ha demostrado conveniente un contenido de agua hasta el 15 % aproximadamente. Como ejemplos de otros compuestos alcalinos utilizables cabe señalar el metilato sódico, el hidróxido sódico, la amida sódica, la amida lítica, el hidróxido lítico, el hidróxido rubídico,
10. el hidróxido césico, etcétera. Como se comprende, también es posible actuar con mezclas de tales bases.

- Una modalidad de importancia práctica para la realización de este invento consiste, según las disquisiciones anteriores, en hacer reaccionar anillos de aldehidos de las series bencénica y naftalínica con compuestos de las fórmulas (1) a (5) y (10) a (26), etcétera, realizando esta reacción en presencia de un compuesto alcalino con una basicidad por lo menos igual a la del hidróxido de litio (preferentemente, en presencia de butilato potásico terciario o hidróxido potásico) y en un disolvente que corresponda a la fórmula
- 15.
- 20.



352964

= 35 =



donde

- "alquilo" significa un grupo alquílico inferior,
"acilo" significa el radical de un ácido carboxílico alifático inferior o del ácido fosfórico y
5. w significa la basicidad del ácido,
preferentemente en dimetilformamida.

- De conveniencia, los compuestos de la fórmula (1) se hacen reaccionar con los aldehidanos en cantidades equivalentes, de modo que no exista un exceso importante de ningún componente. Siempre que tengan que ponerse en reacción varios grupos metílicos, es preferible actuar con un exceso hasta el 50 % molar, aproximadamente, del componente anílico. Del compuesto alcalino se emplea con ventaja a lo menos la cantidad equivalente, o sea a lo menos 1 mol de un compuesto que tenga, por ejemplo, un grupo KO por 1 mol de aldehidano. Cuando se emplea hidróxido potásico, se utiliza preferentemente una cantidad 4 a 8 veces mayor.

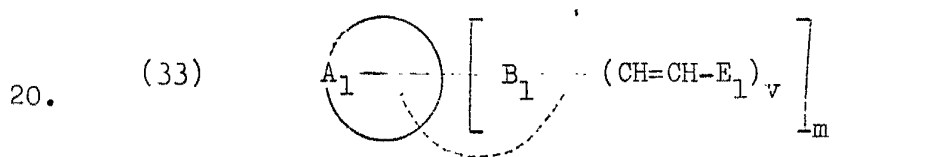
20. La reacción de este invento puede efectuarse por lo general a temperaturas en el intervalo de unos 10 a 150° C. Si en la reacción se emplean como compuesto potásico alcoholatos, es necesaria por lo general la aportación de calor. Se procede, por ejemplo, añadiendo
25. el aldehidano a la mezcla del compuesto de la fórmula



- (1), el disolvente y el alcoholato potásico, de conveniencia agitando y con exclusión del aire, a una temperatura entre 15 y 30° C, lo que hace que la reacción se produzca sin más a temperatura entre 30 y 90° C. Cuando se emplea hidróxido potásico suele ser necesario actuar a temperatura más alta. Por ejemplo, se calienta la mezcla reaccional despacio hasta 40-100° C y luego se la mantiene a esta temperatura durante algún tiempo, por ejemplo durante $\frac{1}{2}$ hora a 2 horas. De la mezcla reaccional pueden obtenerse las materias finales por elaboración según los métodos usuales ya conocidos.
- 5.
- 10.

- Los compuestos heterocíclicos obtenibles por el procedimiento de este invento son nuevos. Se los puede representar por las fórmulas generales que se señalan a continuación:
- 15.

Compuestos de la fórmula



donde

- A_1 representa un sistema cíclico heterocíclico que
25. a) contiene a lo menos un anillo heterocíclico de 5 a 6 miembros que tiene a lo

352964

= 37 =



- menos un átomo de oxígeno cíclico y/o de azufre cíclico
5. b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
- c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_1 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_1
- 10.
- y donde
15. a) B_1 significa un anillo bencénico o un anillo heterocíclico de carácter aromático que contiene 5 a 6 miembros cíclicos, anillos que pueden contener todavía, yuxtaposados, otros anillos (pero preferentemente sólo uno) aromáticos, heterocíclicos o hidroaromáticos de 5 a 6 miembros,
20. b) y significa un número entero por valor de 1 a 2 y
- c) m significa, para el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , un número entero por valor de 1 a 4; y para el caso de anillos A_1 y B_1 condensados uno con otro, los números 1 ó 2;
- 25.

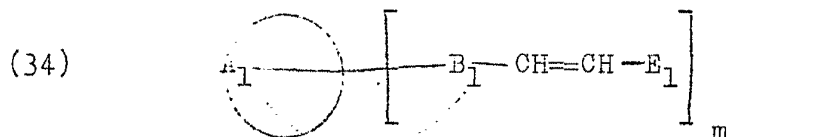


y donde además

5. E_1 representa un sistema cíclico carbo- o hetero- cíclico aromático de 5 a 6 miembros cíclicos, que puede contener todavía, yuxtaposados; otros sistemas cíclicos aromáticos o hidroaromáticos de naturaleza carbocíclica o heterocíclica y puede contener sustituyentes aromáticos, aralifáticos, ciclorlifáticos, alifáticos u otros no cromóforos, con excepción de los grupos metálicos capaces de formar, en presencia de iones de metal alcalino, el ión carbá nico.

Los compuestos de la fórmula

15.



donde

20.

A_1 , B_1 y m tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (2);

el grupo

$-CH=CH-$ según la fórmula anterior se halla,

25.

en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , en posición para respecto a este

352964

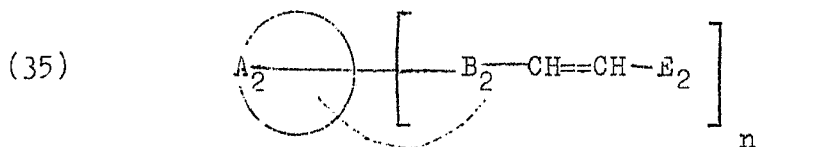
= 39 =



5. enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos A_1 y B_1 condensados, en posición meta respecto al átomo de carbono de B_1 que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico A_1 ; y

10. E_1 representa un sistema cíclico carbono hetero-cíclico aromático de 5 a 6 miembros cíclicos, que puede contener todavía, yuxtaposados, otros sistemas cíclicos aromáticos o hidroaromáticos de naturaleza carbocíclica o heterocíclica y puede contener substituyentes aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, alifáticos u otros no cromóforos, con excepción de los grupos metálicos capaces de formar, en presencia de iones de metal alcalino, el ión carbánico.

20. Los compuestos de la fórmula general



25. donde



A_2 , B_2 y n tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (3);

el grupo

$-CH=CH-$

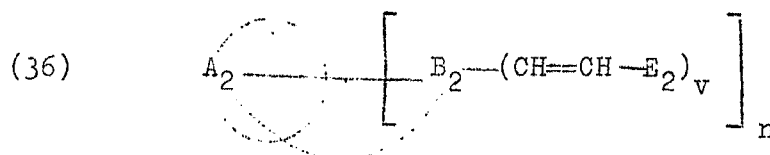
- según la fórmula anterior se halla,
5. en el caso de un enlace simple entre A_2 y B_2 , en posición para respecto a este enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos condensados entre A_2 y B_2 , en posición meta respecto al átomo de carbono de B_2 que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico A_2 ; y representa un radical bencénico, piridílico, tienílico o furílico que puede
10. contener todavía, yuxtaposados, otros sistemas cíclicos aromáticos o hidroaromáticos de naturaleza carbocíclica o heterocíclica y puede contener sustituyentes aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos o alifáticos u otros sustituyentes no cromóforos, con excepción de los grupos metálicos capaces de formar, en presencia de iones de metal alcalino, el ión carbánico.

25.

Los compuestos de la fórmula

352964

= 41 =



donde

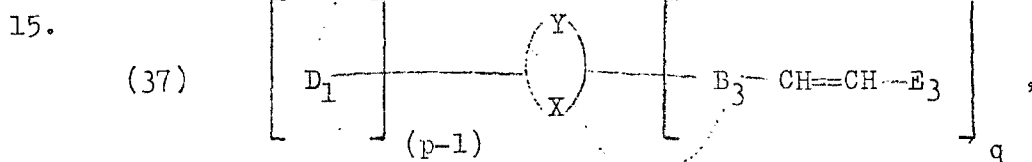
5. A_2 representa un sistema cíclico heterocíclico que
- a) contiene un anillo heterocíclico de carácter aromático con 5 a 6 miembros y con 1 a 2 átomos de oxígeno cíclico o de azufre cíclico,
 10. b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de nitrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
 - c) está ligado por un átomo de carbono cíclico
 15. a un átomo de carbono cíclico de B_2 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_2 ;
- B_2 representa un radical bencénico;
20. v y n representen los números 1 ó 2;
- uno de los grupos
- $-\text{CH}=\text{CH}-E_2-$ se halla preferentemente, en el caso de un enlace simple entre A_2 y B_2 , en posición para respecto a este enlace simple; y en el
25. caso de sistemas cíclicos condensados entre



A_2 y B_2 , se halla en posición meta respecto al átomo de carbono de B_2 que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico A_2 ; y

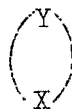
5. E_2 significa un radical fenílico, naftílico, difenílico o tienílico que puede contener todavía como sustituyentes, halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, aminoalquilo, cicloalquilo o metilendioxilo, con la excepción de los grupos metálicos capaces de formar, en presencia de iones de metal alcalino, el ión carbánico.
- 10.

Los compuestos de la fórmula general



donde

20. D_1, B_3, X, Y , el símbolo



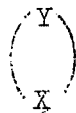
25. p y q tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (5);

352964

= 43 =



- el grupo
- CH=CH- indicado, en la fórmula se halla, en el caso del radical bencénico ligado por enlace simple, en posición para respecto a este enlace; y en el caso de un radical bencénico condensado, en posición meta respecto al átomo de carbono del radical bencénico B₃ que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico yuxtacacondensado
- 5.
- 10.

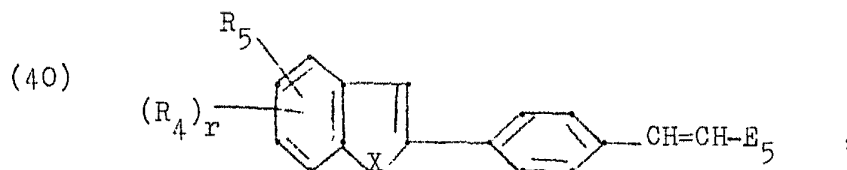


- 15.
- y
- E₃ representa un radical bencénico, tienílico o furílico que puede contener sustituyentes aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos o alifáticos u otros sustituyentes no cromóforos, con excepción de los grupos metílicos capaces de formar, en presencia de iones de metal alcalino, el ión carbánico.
- 20.

Los compuestos de la fórmula

352964

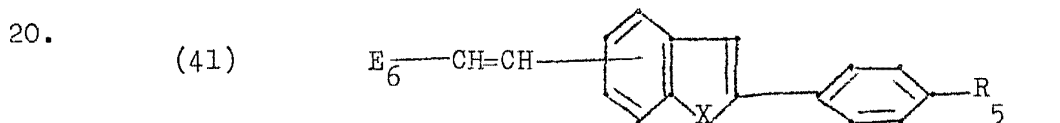
= 46 =



donde

5. R_4 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno;
- R_5 significa hidrógeno, metilo, fenilo o bencilo;
10. r representa los números 1 ó 2;
- E_5 significa fenilo, naftilo, difenililo, tienilo o un radical fenílico que puede estar substituído por halógeno, por grupos alquílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono, por grupos alcoxílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o por grupos metilendioxfílicos; y
15. X representa un miembro de puente -O- o -S-.

Los compuestos de la fórmula



donde

25. R_5 representa hidrógeno o fenilo;

352964

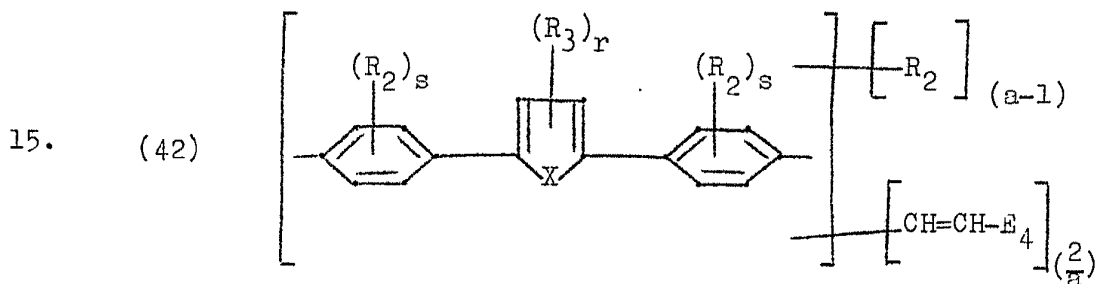
= 47 =



5. E_6 significa fenilo, naftilo, difenililo o un radical fenílico que puede estar substituido por halógeno, por grupos alcoxicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o por grupos metilendioxílicos; y
- X representa un miembro de puentes -O- o -S-.

10. De preferencia, el radical $E_6-CH=CH-$ de la fórmula anterior se halla en las posiciones 5 ó 6 del anillo benzotiofénico o respectivamente benzofuránico.

Los compuestos de la fórmula



20. donde

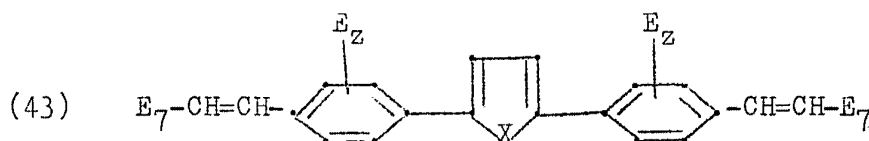
R_2 , R_3 , r y s tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (20),

mientras que

E_4 y a tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (39).

25.

Los compuestos de la fórmula



5.

donde

E_7 significa fenilo, naftilo, o un grupo fenílico que está substituido por grupos alquílicos o alcoxicos de 1 a 4 átomos de carbono;

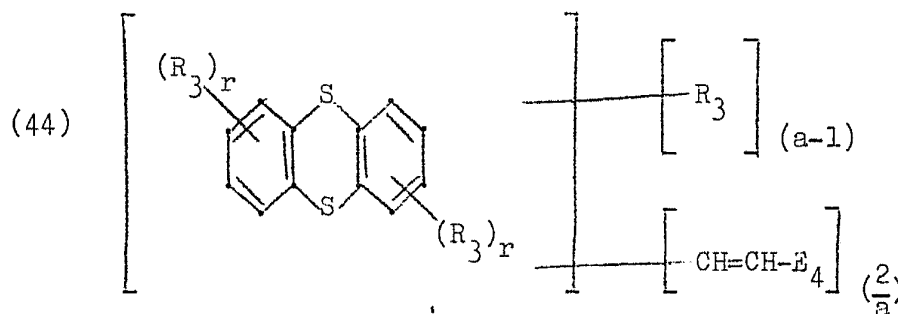
10.

E_Z representa hidrógeno o $-CH=CH-E_7$; y

X significa un miembro de puente $-O-$ o $-S-$.

Los compuestos de la fórmula

15.



20.

donde

R_3 , r , E_4 y a tienen el mismo significado que se ha expuesto en las fórmulas (22) y (39).

25.

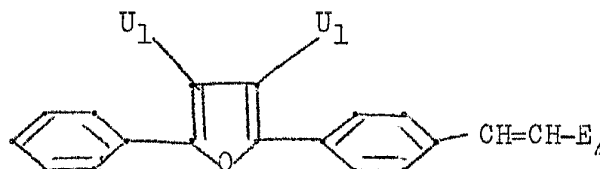
Los compuestos de la fórmula

352964

= 49 =



(45)



donde

5.

E_4 tiene el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula (39); y

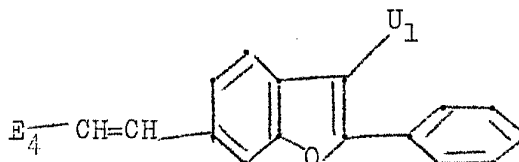
U_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico con 2 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

10.

Los compuestos de la fórmula

15.

(46)



donde

20.

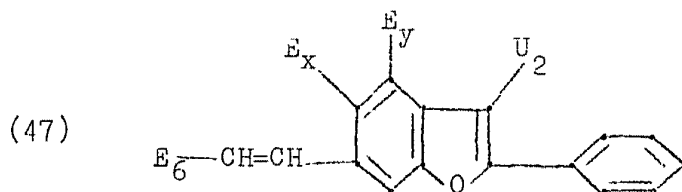
E_4 tiene el mismo significado que en la fórmula (39);

mientras que

U_1 tiene el mismo significado que en la fórmula (45).

25.

Los compuestos de la fórmula



5. donde

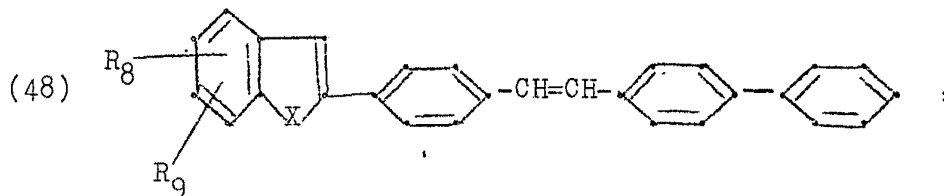
U_2 representa hidrógeno o fenilo;

E_6 significa fenilo, difenililo, naftilo o un grupo fenílico sustituido por grupos alcoxicos con 1 a 4 átomos de carbono; y

10. E_x y E_y significan ambos hidrógeno; o bien uno de los símbolos E_x y E_y representa un grupo $E_6-CH=CH-$ mientras el otro significa hidrógeno.

Los compuestos de la fórmula

15.



20.

donde

X significa un miembro de puente -O- o -S-;

R_8 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo o fenilo; y

25.

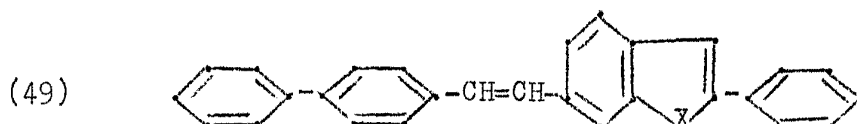
R_9 representa hidrógeno o un grupo metílico.

352964

= 51 =



Los compuestos de la fórmula



5.

donde

X significa un miembro de puente -O- o -S-.

10.

Del gran número de substituyentes no cromóforos R_1 (como los que se han indicado en varias de las fórmulas precedentes) cabe señalar prácticamente como

15.

de interés primordial los siguientes: halógeno, grupos alquílicos, grupos alcoxicos, grupos cicloalquílicos, grupos aralquílicos, grupos fenílicos, grupos hidroxílicos, grupos amínicos, grupos carboxílicos, grupos sulfónicos y los respectivos derivados substitutivos y funcionales. Se entiende aquí lógicamente que aquellos de los substituyentes no cromóforos que no satisfacen las exi-

20.

gencias de acuerdo con las definiciones, en particular de las fórmulas (1), (2), (4) y (5), deben excluirse en las materias de partida según la fórmula (10) y fórmulas siguientes, mientras que pueden estar perfectamente presentes en los productos finales de reacción según la

25.

fórmula (33) y fórmulas subordinadas a ella, por cuanto se los introdujo ulteriormente por métodos ya conocidos.



Por derivados substitutivos o funcionales de grupos como los que se han reseñado precedentemente deben entenderse, por ejemplo: los grupos de halogenoalquilo, de hidroxialquilo, de cianoalquilo, de carboxialquilo y de fenilalquilo; los ésteres, las amidas, los haluros, los nitrilos y las hidrucidas de ácido carboxílico o los análogos de ácido sulfónico; los grupos de alcoxilo, de aralcoxilo, de fenoxilo y de hidroalcoxilo; los grupos alquilados, arilados y acilados, los grupos amínicos substituidos por radicales 1,3,5-triacetónicos, etcétera.

Los nuevos compuestos de las fórmulas (37) a (49) pueden servir de productos intermediarios para síntesis de los más diversos tipos, por ejemplo para la preparación de colorantes y productos farmacéuticos.

Dichos nuevos compuestos pueden modificarse por introducción de otros substituyentes más según métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, introducción de grupos de ácido sulfónico (y de sus derivados funcionales, como ésteres y amidas) por sulfonación, introducción de grupos clorometílicos, oxidación de grupos metílicos, halogenaciones, etcétera. Para ciertos campos de aplicación (aclaramientos ópticos) puede tener particular importancia la introducción de grupos hidrosolubilizantes (grupos de ácido sulfónico, grupos carboxílicos, grupos hidroxílicos alcohólicos).

352964

= 53 =



Gran número de compuestos de la fórmula general (33) y de las fórmulas subordinadas a ésta, pueden (según también se ha descubierto) emplearse, siempre que no contengan grupos cromóforos, como aclaradores ópticos.

5.

Los tipos de compuestos que cabe destacar entre los que anteceden respecto a su acción aclaradora corresponden sobre todo a las fórmulas (38), (40), (41), (47), (48) y (49). En estado disuelto o finamente dividido, tienen fluorescencia más o menos marcada. Sirven para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos de origen natural o sintético, o respectivamente de materiales que contengan tales sustancias orgánicas y para los que interese una aclaración óptica. En calidad de tales materiales cabe señalar, sin que la reseña que sigue constituya ninguna limitación al respecto, los siguientes grupos de materias orgánicas:

10.

15.

20.

I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular elevado, como:

25.

A) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contengan a lo menos un enlace doble polimerizable de carbono-carbono (homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como son los productos de reticulación, de injerto o de desintegración, encabezamientos de poli-



- merizado, etcétera), para ejemplo de los cuales cabe men-
cionar: los polimerizados a base de ácidos carboxílicos
alfa,beta-insaturados (por ejemplo, los compuestos acrí-
licos), de hidrocarburos olefínicos, de compuestos de
5. vinilo y de vinilideno, de hidrocarburos halogenados,
de aldehidos insaturados y cetonas insaturadas, de com-
puestos alílicos, etcétera; lo mismo que los productos
de polimerización como los que se obtienen por abertura
del anillo (por ejemplo, poliamidas del tipo del policap-
10. prolactamo), los polimerizados de formaldehido o los
polímeros obtenibles lo mismo por poliadición que por
policondensación, como politioéteres, poliacetales y
tioplastos.
15. B. Productos de poliadición o precondensados a base de
compuestos difuncionales o polifuncionales con gru-
pos condensables, sus productos de homocondensación y
condensación mixta y asimismo los productos del trata-
miento ulterior (por ejemplo, poliésteres, saturados e
insaturados, no ramificados o ramificados), poliamidas,
20. resinas de maleinato, sus precondensados y productos de
estructura análoga, policarbonatos, resinas de silicona
y otros.
25. C. Productos de poliadición, como los poliuretanos
(reticulados y no reticulados) y las resinas epóxi-
das.

352964

= 55 =



II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres de celulosa, nitrocelulosa, éteres de celulosa, celulosa regenerada o sus productos de tratamiento ulterior, plásticos de caseína.

5.

III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal; por ejemplo, a base de celulosa o de proteínas, como la lana, el algodón, la seda, el cuero, las masas de madera en división fina, las resinas naturales y asimismo el caucho, la gutapercha y la bálata, así como sus productos de tratamiento ulterior y sus productos de modificación.

10.

Los materiales orgánicos que entran en consideración pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración (materias primas, productos semiacabados o productos acabados) y de agregación. Por una parte, pueden hallarse en forma de los más diversos artículos moldeados, por ejemplo como placas, perfiles, piezas de extrusión o fusión inyectada, recortes, granulados o materias de espuma; películas, láminas, barnices, cintas, revestimientos, impregnaciones y estratificaciones o hilos, fibras, copos, cerdas y alambres. Por otra parte dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las más diversas formas de división y estados de agregación, tanto homogéneos como no homogéneos;

15.

20.

25.



por ejemplo, en forma de polvos, soluciones, emulsiones, dispersiones, soles, geles, masillas, pastas, ceras, masas adhesivas y masas para espatular, etcétera.

5. Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de hilos sin fin, fibras de hebra, copos, vetas de extrusión, filamentos, hilos retorcidos, vellones de fibra, fieltros, guatas, artículos de floculación, tejidos o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo como papeles, cartones o pastas para papel.
- 10.

- En calidad de aclaradores ópticos, estos compuestos pueden añadirse a dichos materiales antes de la deformación o moldeado de éstos o durante su deformación. Así, por ejemplo, en la preparación de películas u otros cuerpos moldeados se los puede añadir a la masa para prensar o extruir o, antes de la hilatura, disolver, dispersar o distribuir de algún otro modo finamente en la masa para hilar. Los aclaradores ópticos pueden
15. agregarse también a las sustancias de partida, a las mezclas de reacción 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 ésta, por ejemplo para una poli-
20. condensación, una polimerización o una poliadicción.
- 25.

352964

= 57 =



- Los nuevos aclaradores ópticos pueden introducirse también, como es lógico, en todos los casos en que se combinan de cualquier forma materiales orgánicos de la naturaleza indicada antes con materiales inorgánicos. Se distinguen por muy buenas propiedades de resistencia al calor, solidez frente a la luz y solidez a la migración. La cantidad que se ha de emplear de los nuevos aclaradores ópticos respecto al material para aclarar ópticamente puede oscilar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos, por ejemplo, de 0,001 % en peso, puede lograrse un efecto evidente y duradero. Pero también pueden emplearse cantidades hasta un 0,5 % en peso y más. Para la mayoría de las necesidades prácticas, son interesantes preferentemente las cantidades entre 0,01 y 0,2 % en peso.

Los compuestos que sirven de aclaradores ópticos pueden utilizarse también, por ejemplo, de la manera siguiente:

20. a) En mezcla con colorantes o pigmentos, o como adición a baños tintóreos, pastas de estampar, pastas de mordentar o pastas de reserva; y asimismo para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o estampados mordentados.
25. b) En mezcla con los llamados "carriers", anti-oxidantes, agentes antiactínicos, estabilizadores



térmicos o blanqueadores químicos, o como adición a baños de blanqueo.

5. c) En mezcla con humectantes, aprestantes como el algodón o aprestos de obtención sintética.
10. d) En combinación con detergentes, en cuyo caso los detergentes y los aclaradores ópticos pueden añadirse por separado a los baños de lavado que se han de utilizar, o, más ventajosamente, se emplean detergentes que lleven mezclados los aclaradores ópticos.
15. e) En combinación con materiales de soporte polímeros (productos de polimerización, de poli-condensación o de poliadición), en los que los aclaradores ópticos, eventualmente junto con otras sustancias, están incluidos en forma disuelta o dispersa.
20. f) Como aditivos para los más diversos productos industriales, con el fin de hacerlos aptos para el mercado o evitar inconvenientes en la aptitud en el uso; por ejemplo, como adición a colas, adhesivos, materias para pintura, etcétera.
25. Los compuestos que se han destacado como

352964



aclaradores ópticos pueden también emplearse como escintiladores y para los más diversos fines del arte fotográfico, como para la reproducción electrofotográfica o para la supersensibilización.

5.

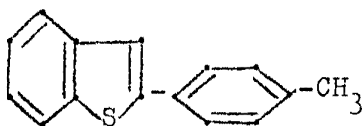
En las tablas que siguen a continuación, las columnas indican:

- Columna I = Número de la fórmula
- Columna II = Elementos estructurales
- 10. Columna III = Puntos de fusión (sin corregir) en ° C
- Columna IV = Absorción ultravioleta en dimetilformamida, con el máximo principal en la zona de ondas largas.

EJEMPLO 1

Se agitan en 150 cc de dimetilformamida, con exclusión del aire, 5,6 g de 2-(p-tolil)-benzotiofeno de la fórmula

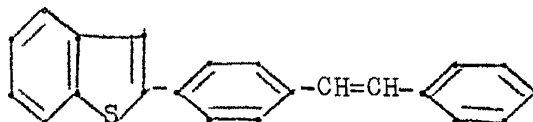
5. (101)



- 5,4 g del anilo a base de benzaldehido y p-cloroanilina y 12,5 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente, con lo que aparece gradualmente una coloración violado rojiza. Se lleva la temperatura a 60° C en el curso de 30 minutos, se agita durante 30 minutos más a temperatura de 60 a 65° C y luego se enfría hasta la temperatura ambiente. Se instilan entonces, consecutivamente, 50 cc de agua y 130 cc de ácido clorhídrico acuoso al 10 %. El producto de reacción precipitado se lava con agua abundante y luego con 250 cc de metanol y se seca. Se obtienen 7,5 g (96,2 % de la teoría) de 2-(estilben-4'-il)-benzotiofeno, de la fórmula

(102)

25.



352964

= 61 =



- en forma de un polvo de color amarillo claro y punto de fusión de 290 a 291° C. La recristalización por tres veces en xileno, con ayuda de tierra decolorante, da 3,4 g (43,6 % de la teoría) de cristales finos, de color amarillo verdoso pálido y punto de fusión de 294 a 294,5°C.
- 5.

Análisis: C₂₂H₁₆S

calculado: C 84,58 H 5,16 S 10,26

hallado: C 84,85 H 5,33 S 9,97.

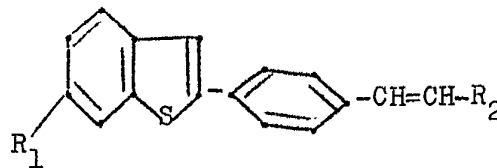
10. Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

λ_{max} : 356 m μ

$E \cdot 10^{-4}$: 5,76.

- De la misma manera pueden prepararse los derivados de estilbenil-benzotiofeno de la fórmula
- 15.

(103)



20. que se reseñan en la tabla que sigue.

352964

- 62 -



	I	R ₁	II	R ₂	III	IV	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5.	104	H		-Cl	314 - 315	358	5,84
	105	H		-OCH ₃	308,5 - 309,5	362	5,92
	106	H			353 - 354	367	7,00
	107	H		-N(C ₂ H ₅) ₂	241 - 242	398	4,72
10.	108	H			206 - 206,5	362	5,04
15.	109	H			278	367	5,20
	110	-CH ₃			310 - 311	358	5,76
	111	-CH ₃		-Cl	330 - 331	361	6,16
20.	112	-CH ₃		-OCH ₃	325 - 326	365	6,12
	113	-CH ₃			366 - 367	370	7,40
25.	114	-CH ₃			210,5 - 211,5	368	5,00

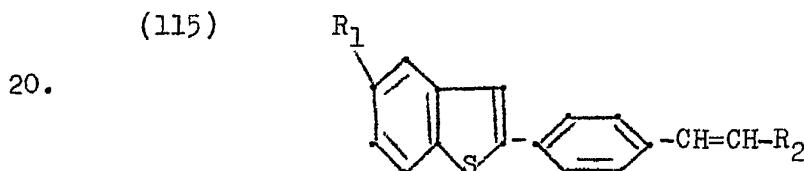
352964

= 63 =



EJEMPLO 2

- Se agitan en 150 cc de dimetilformamida, con exclusión del aire, 5,6 g de 2-(p-tolil)-benzotiofeno de la fórmula (101), 4,55 g de benzalanilina y 12,5 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente, se calienta a 60° C durante 30 minutos y se prosigue la agitación durante una hora a temperatura de 60 a 65° C. Elaborando según las indicaciones del Ejemplo 1, se obtienen 7,5 g (96,2 % de la teoría) de 2-(estilben-4'-il)-benzotiofeno de la fórmula (102) y con punto de fusión 292,5 a 293°C. Después de tres recristalizaciones en xileno, se obtienen 4,4 g (56,4 % de la teoría) de cristales finos, de color amarillo verdoso pálido y punto de fusión de 294 a 294,5° C.
15. De la misma manera pueden sintetizarse los derivados de estilbenil-benzotiofeno de la fórmula

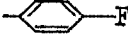

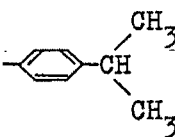
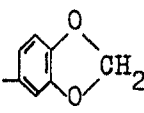


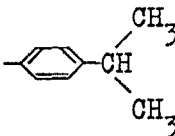
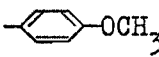
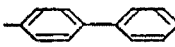
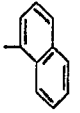


que se reseñan en la tabla que sigue.

352964

- 64 -



	I	II		III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
		R_1	R_2			
5.	116	H		305 - 306	354	6,00
	117	H		254 - 255	357	5,80
	118	H		287 - 288	358	6,16
10.	119	H		287 - 277	366	5,92
	120	H		308 - 309	365	6,90
	121	$-\text{CH}_3$		286 - 287	357	5,80
20.	122	$-\text{CH}_3$		291 - 292	359	6,08
	123	$-\text{CH}_3$		300 - 301	364	6,08
	124	$-\text{CH}_3$		355 - 356	368	7,40
25.	125	$-\text{CH}_3$		198,5 - 199	364	4,96

352964

- 65 -



I	II		III	IV		
	R ₁	R ₁		λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
5.	126	-CH ₃		300 - 301	367	6,90
	127	-Cl		293 - 294	356	6,00
	128	-Cl		277	358	6,44
10.	129	-Cl		319,5-320,5	364	6,00
	130	-Cl		306,5-307,5	359	6,32
15.	131	-Cl		352 - 353	368	7,30
	132	-Cl		212 - 213	364	5,05
20.	133	-Cl		347 - 348,5	366	6,95

352964

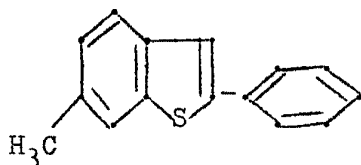
= 66 =



EJEMPLO 3

Se agitan en 150 cc de dimetilformamida anhidra, con exclusión del aire, 5,6 g de 6-metil-2-fenil-benzotiofeno de la fórmula

5. (134)



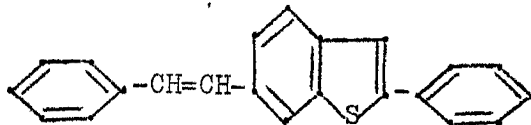
10. 5,4 g del anilo a base de benzaldehido y p-cloroanilina y 11,2 g de butilato potásico terciario, con lo que se origina una solución límpida de color violado. Se lleva la temperatura a 90° C en el curso de 30 minutos, se agita a temperatura de 90 a 95° C durante 30 a 60 minutos
15. y luego se enfría hasta la temperatura del ambiente. Se instilan entonces, consecutivamente, 100 cc de agua y 60 cc de ácido clorhídrico acuoso al 10 %. El producto de reacción precipitado se lava con abundancia de agua y luego con 500 cc de metanol y se seca; se obtienen así 6,5 g (83,3 % de la teoría) de 6-estiril-2-fenil-benzotiofeno de la fórmula
20.
mula

352964

= 67 =



(135)



5. en forma de un polvo amarillo, con punto de fusión de 241 a 242° C, La recristalización por tres veces en tetracloroetileno (carbón activo) da 3,6 g (46,1 % de la teoría) de cristales finos, brillantes, de color amarillo verdoso pálido y punto de fusión de 243 a 244° C.

10. Análisis: $C_{22}H_{16}S$
calculado: C 84,58 H 5,16 S 10,26
hallado: C 84,19 H 5,25 S 10,35.

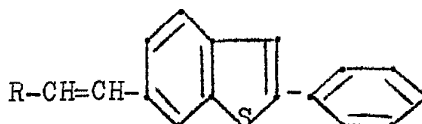
Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

15. λ_{max} : 354 nm
 $\epsilon \cdot 10^{-4}$: 5,36

De la misma manera pueden prepararse los derivados de 6-estiril-2-fenil-benzotiofeno de la fórmula

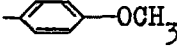
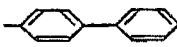
20.

(136)

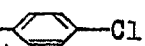
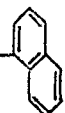



que se reseñan en la tabla que sigue.



I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
137		261 - 262	362	5,92
5. 138		296 - 297	367	7,00

Si en lugar de los 11,2 g de butilato potásico terciario se emplean 12,5 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente y se efectúa la reacción durante una hora a temperatura de 90 a 95° C, pueden obtenerse los compuestos de la fórmula (136) que se reseñan en la tabla que sigue.

I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
15. 139		286 - 287	358	5,44
140		187 - 187,5	365	4,72
20. 141		293 - 294	365	6,25

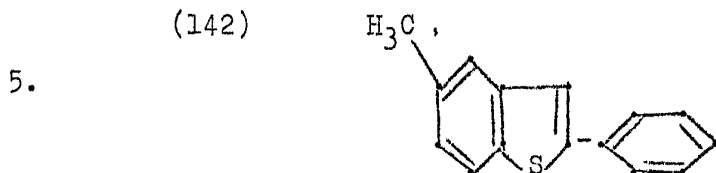
352964

= 69 =

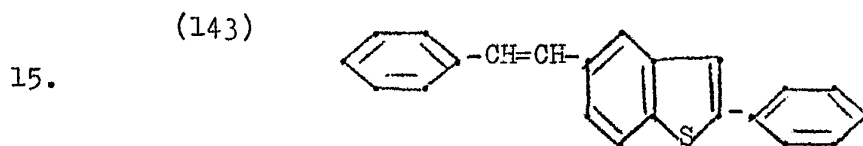


EJEMPLO 4

Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 3, se hacen reaccionar 5,5 g de 5-metil-2-fenil-benzotiofeno de la fórmula



10. 4,6 g de benzalanilina y 5,6 g de butilato terciario en 150 cc de dimetilformamida, durante 60 minutos. Se obtienen 5,4 g (69,2 % de la teoría de 5-estiril-2-fenil-benzotiofeno de la fórmula



20. en forma de un polvo amarillo claro, de punto de fusión 215 a 216° C. Dos recristalizaciones en xileno (carbón activo) dan 3,1 g (40,4 % de la teoría) de hojuelas y agujetas incoloras y brillantes, con punto de fusión de 240 a 241° C.



Análisis: $C_{22}H_{16}S$

calculado: C 84,58 H 5,16 S 10,26

hallado: C 84,54 H 5,14 S 10,27.

Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

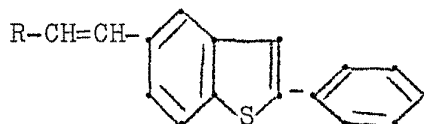
5. λ_{\max} : 314

$\epsilon \cdot 10^{-4}$: 6,16

De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de 5-estiril-2-fenil-benzotiofeno de la fórmula

10.

(144)



que se reseñan en la tabla que sigue.

15.

I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
145		254-255	326	5,85
146		288-289	329	6,70

20.

352964

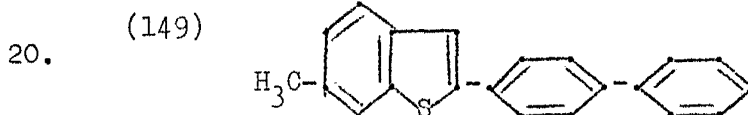
= 71 =



I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5. 147		232,5-234,5	328	3,72
10. 148		184,5-185	367	4,56

EJEMPLO 5

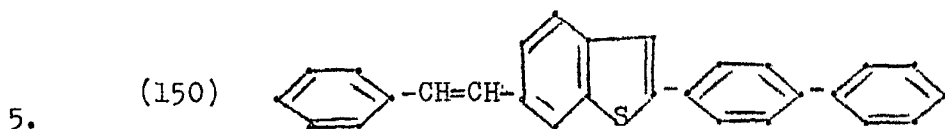
15. Se hacen reaccionar según las indicaciones del Ejemplo 3, en 300 cc de dimetilformamida y durante 60 minutos, 7,51 g de 6-metil-2-bifenilil-benzotiofeno de la fórmula



9,1 g de benzalanilina y 11,2 g de butilato potásico



terciario. Se obtienen 9,4 g (96,9 % de la teoría de 6-estiril-2-bifenilil-benzotiofeno de la fórmula



10. en forma de polvo amarillo claro, con punto de fusión de 299 a 300°C. Dos recristalizaciones en o-diclorobenceno (carbón activo) dan 7,7 g de cristales finísimos, claros, de color amarillo verdoso y con punto de ebullición de 311 a 312°C.

Análisis: $C_{28}H_{20}S$

calculado: C 86,56 H 5,19 S 8,25

hallado: C 86,16 H 5,06 S 8,49

Absorción ultravioleta de dimetilformamida:

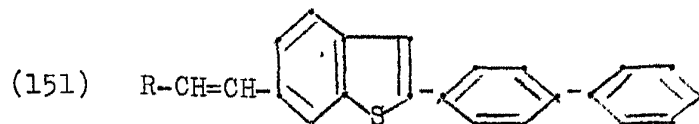
15.

λ_{max} : 366 nm

$E \cdot 10^{-4}$: 6,70.

De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de 6-estiril-2-bifenililo de la fórmula

20.




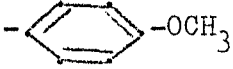
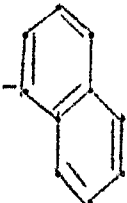
25.

que se reseñan en la tabla que sigue.

352964

= 73 =



I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5. 152	 <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	298,5-299,5	368	6,70
10. 153	 <chem>COC1=CC=C(C=C1)</chem>	307 - 308	372	6,75
15. 154	 <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	280,5-281,5	373	5,70

EJEMPLO 6

20. Se hacen reaccionar según las indicaciones del Ejemplo 2, en 100 cc de dimetilformamida, durante una hora y a temperatura de 90 a 95° C, 3,43 g de 2-(p-tolil)-nafto-1',2':4,5-tiofeno de la fórmula

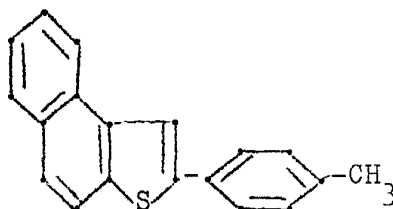
352964

= 74 =



(155)

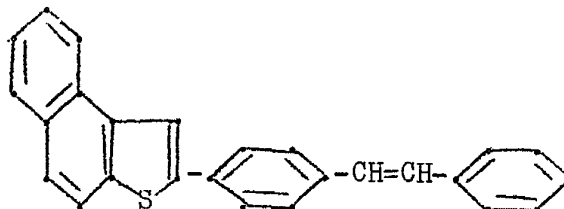
5.



2,3 g de benzalanilina y 6,25 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Se obtienen 4,2 g (93,4 % de la teoría) de 2-(estilben-4'-il)-nafto-1',2':4,5-tiofeno de la fórmula

10.

(156)



15.

en forma de polvo claro, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 238 a 239° C. Recristalizando por tres veces en xileno (carbón activo) se obtienen 3,6 g (80,1 % de la teoría) de agujetas afieltradas, claras, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 238 a 239°C.

352964

= 75 =



Análisis: $C_{26}H_{18}S$

Calculado: C 86,15 H 5,01 S 8,85

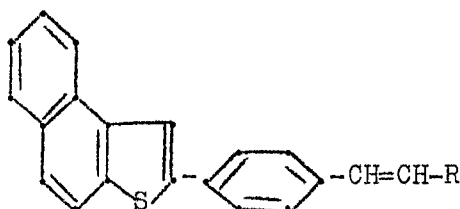
hallado: C 86,27 H 5,04 S 9,00.

Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

5. λ_{max} : 370 nm
 $\epsilon \cdot 10^{-4}$: 6,10 .

De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de estilbenil-nafto-tiofeno de la fórmula

10. (157)

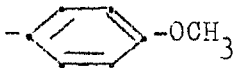
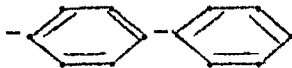
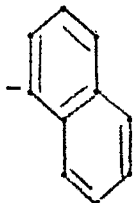
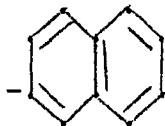


15. que se resueñan en la tabla que sigue.

352964

= 76 =



I	II R	III	IV λ $\epsilon \cdot 10^{-4}$	
5. 158		264 - 265	376	6,40
10. 159		302 - 303	381	7,30
15. 160		224 - 225	380	5,60
20. 161		284 - 285	379	7,20

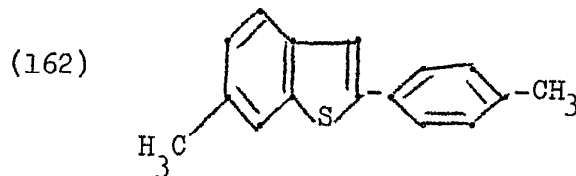
352964

= 77 =

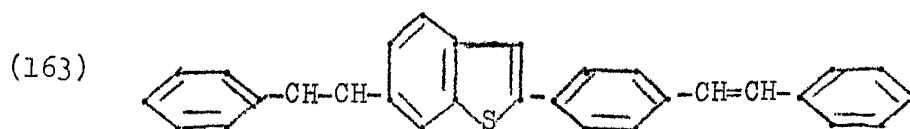
EJEMPLO 7

Se hacen reaccionar durante una hora en 150 cc de dimetilformamida, según las indicaciones del Ejemplo 3, 2,98 g de 2-(p-tolil)-6-metil-benzotiofeno de la fórmula

5.



10. 1,92 g de benzalanilina y 5,6 g de butilato potásico terciario. Se obtienen 4,7 g (90,7 % de la teoría) de 2-(estilben-4-il)-6-estiril-benzotiofeno, de la fórmula



15.

20. en forma de polvo de color amarillo claro y punto de fusión de 335 a 336° C. La recristalización por tres veces en o-diclorobenceno (carbón activo) da 2,15 g (41,3 % de la teoría) de agujetas brillantes y claras, de color amarillo verdoso y punto de fusión 338 a 339° C.

352964

= 78 =



Análisis: $C_{30}H_{22}S$

calculado: C 86,92 H 5,35 S 7,73

hallado: C 86,97 H 5,27 S 7,84

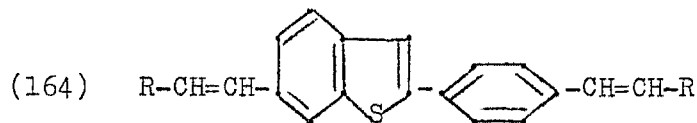
5. Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

λ_{\max} : 383 nm

$\epsilon \cdot 10^{-4}$: 8,30

De manera semejante pueden sintetizarse

10. los derivados de estilbenil-estiril-benzotiofeno de la fórmula

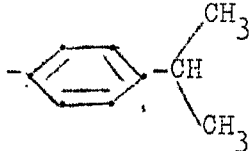



15.

que se reseñan en la tabla que sigue.

352964



I	II R	III	IV λ $\mu \cdot 10^{-4}$	
5. 165		368-369	386	8,30
10. 166		339-340	389	8,50

EJEMPLO 8

15. Se hacen reaccionar según las indicaciones del ejemplo 2, en 150 cc de dimetilformamida, a temperatura de 90 a 95° C y durante una hora, 3,30 g de 2,5-di-(p-tolil)-tiofeno de la fórmula



6,9 g de benzalanilina y 12,5 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximada-

352964

= 80 =



mente. Se obtienen 5,4 g (98,3 % de la teoría) de 2,5-di-(estilben-4'-il)-tiofeno de la fórmula



10. en forma de polvo amarillo verdoso, con punto de fusión de 344 a 345° C. La recristalización por tres veces en o-diclorobenceno (tierra decolorante) da 3,75 (68,2 % de la teoría) de agujetas finas, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 346 a 347° C.

15. Análisis: $C_{32}H_{24}S$
calculado: C 87,23 H 5,49 S 7,28
hallado: C 87,03 H 5,47 S 7,36

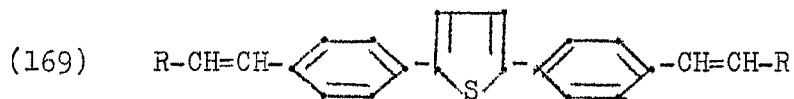
Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

20. λ_{max} : 397 nm
 $E \cdot 10^{-4}$: 7,75 .

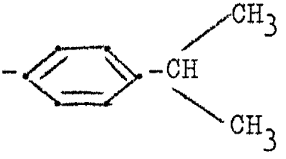
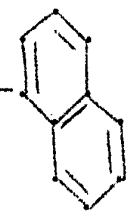
De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de 2,5-di-estilbenil-tiofeno de la fórmula

352964

= 81 =



5. que se reseñan en la tabla que sigue

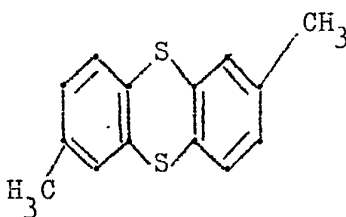
I	II R	III	IV λ μ $\cdot 10^{-4}$	
10. 170		349 - 351	398	8,20
15. 20. 171		230 - 231	403	8,10

EJEMPLO 9

Se agitan con exclusión del aire, en 300 cc de dimetilformamida, 6,1 g de 2,7-dimetil-tiantreno de la fórmula

5.

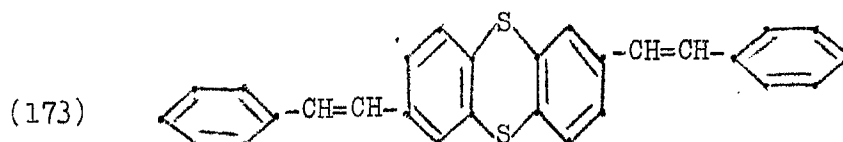
(172)



10. 9,1 g de benzalanilina y 25 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente, se calienta a 90° C en el curso de 30 minutos y se prosigue la agitación durante una hora a temperatura de 90 a 95° C. Luego se enfría hasta la temperatura ambiente, se instilan consecutivamente 250 cc de agua y 100 cc de ácido clorhídrico acuoso concentrado y se separa por succión el producto de reacción precipitado. Después de lavar con 2 litros de agua y 500 cc de metanol y secar, se obtienen 9,5 g (90,5 % de la teoría) de 2,7-di-estiril-tiantreno, de la fórmula
- 20.

352964

= 83 =



5. en forma de un polvo amarillo, con punto de fusión de 242 a 244° C. Después de recristalizar por dos veces en tetracloroetileno y luego en xileno (tierra decolorante), se obtienen 6,0 g (57,1 % de la teoría) de hojuelas y agujetas amarillas brillantes; punto de fusión, 258 a 258,5° C.

Análisis: $C_{28}H_{20}S_2$

calculado: C 79,96 H 4,79 S 15,25

hallado: C 79,83 H 4,62 S 15,15 .

Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

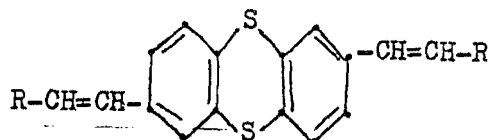
15. λ_{max} : 329 nm

$\epsilon \cdot 10^{-4}$: 7,50.

De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de 2,7-di-estiril-tiantrono de la fórmula



(174)



5. que se reseñan en la tabla que sigue.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
10. 175		223 - 224	335	8,25
176		270 - 271	343	8,0
177		359 - 360	350	11,0
15. 178		258 - 259	350	7,65
179		217 - 218	350	5,95
20. 180		310 - 311	345	9,25

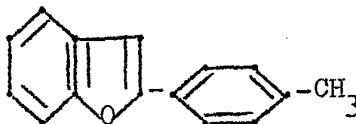
352964
= 85 =



EJEMPLO 10

Se agitan en 100 cc de dimetilformamida,
con exclusión del aire, 2,6 g de 2-(p-tolil)-benzofurano
de la fórmula

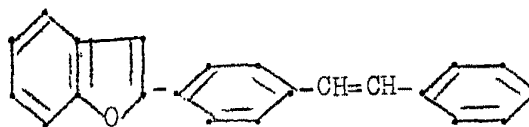
5. (181)



10. 2,3 g de benzalanilina y 6,25 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente, se calienta a 90° C en el curso de 30 minutos y se prosigue la agitación durante una hora a temperatura de 90 a 95° C. Se enfría hasta la temperatura ambiente,
15. se instilan consecutivamente 100 cc de agua y 70 cc de ácido clorhídrico acuoso al 10 % y se separa por succión el producto precipitado. Después de lavar con 1 litro de agua y 150 cc de metanol y secar, se obtienen 3,5 g (94,6 % de la teoría) de 2-(estilben-4'-il)-benzofurano,
20. de la fórmula



(182)



5. en forma de polvo de color amarillo pálido y punto de fusión de 275 a 276° C. La recristalización por tres veces en xileno (carbón activo) da 2,85 g (77,1 % de la teoría) de agujetas finas, brillantes, de color verde pálido y punto de fusión de 271 a 272° C.

10. Análisis: $C_{22}H_{16}O$

calculado: C 89,16 H 5,44 O 5,40

hallado: C 89,37 H 5,59 O 5,44 .

Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

λ_{max} : 355 nm .

15. $\epsilon \cdot 10^{-4}$: 6,28 .

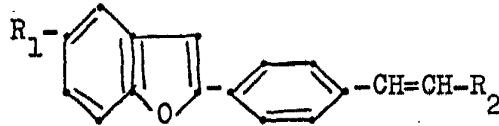
De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de estilbenil-benzofurano de la fórmula

352964

= 87 =



(183)



5.

que se reseñan en la tabla que sigue.

I	R ₁	II R ₂	III	IV		
				λ	ε · 10 ⁻⁴	
10.	184	H		284 - 285	363	6,50
	185	H		261 - 262	367	6,48
15.	186	H		339 - 340	368	7,80
20.	187	H		227 - 227,5	400	5,04



I	II		III	IV		
	R ₁	R ₂		λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
5.	188	H		182 - 183	366	5,36
	189	H		283 - 284	366	7,00
10.	190	-CH ₃		275 - 276	357	6,36
	191	-CH ₃		288 - 289	364	6,80
	192	-CH ₃		345 - 346	369	7,65
15.	193	-CH ₃		209 - 210	366	5,36
	194	-CH ₃		287 - 288	367	7,50
20.	195	-OCH ₃		267 - 268	360	6,24
	196	-OCH ₃		286 - 287	367	6,80
25.						

352964

- 89 -



I	R ₁	II R ₂	III	λ	IV ε · 10 ⁻⁴
	-OCH ₃		343 - 344	372	7,50
5.	-OCH ₃		175 - 175,5	370	5,48
	-OCH ₃		272 - 273	368	7,20
10.	-Cl		277 - 278	357	6,48
	-Cl		306 - 307	365	6,50
	-Cl		346 - 347	369	7,90
15.	-Cl		196,5-197,5	365	5,40
	-Cl		286 - 287	367	7,50
20.	-Br		308 - 309	365	6,50




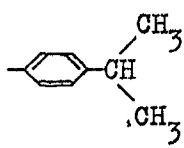

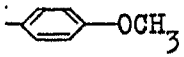

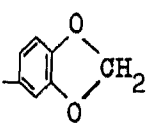

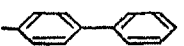

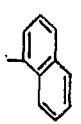




	I	II	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$	
	R_1	R_2				
	206	-Br		349 - 350	369	7,95
5.	207	-Br		202,5-203,5	365	5,36
	208	-Br		291 - 292	367	7,60
10.	209			228 - 229	358	6,48
	210			259,5-260,5	365	6,60
15.	211			312 - 313,5	370	7,70
20.	212			201 - 202	367	5,40
25.	213			246 - 247	368	7,70

352964

- 97 -

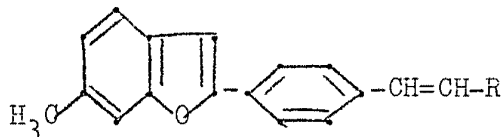


	I	II		III	IV	
		R ₁	R ₂		λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
	214			274 - 275	359	6,90
5.	215			272,5-273,5	362	7,28
	216			283 - 284	366	7,20
10.	217			271 - 272	362	7,28
	218			357 - 358	371	8,05
15.	219			217 - 218	368	5,85
20.	220			287 - 288	368	8,00

EJEMPLO 11

A partir de 2-(p-tolil)-6-metil-benzofurano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-benzofurano de la fórmula

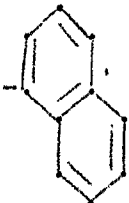
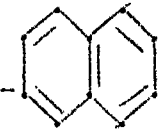
5. (221)



10. que se reseñan en la tabla que sigue.

I	II R	III	IV $\lambda \cdot 10^{-4}$	
15. 222		241 - 242	359	5,76
20. 223		267 - 268	366	6,55
25. 224		314 - 315	371	7,55



I	II R	III	IV λ $\epsilon \cdot 10^{-4}$	
5. 225		156 - 156,5	370	5,20
10. 226		269 - 270	369	7,00

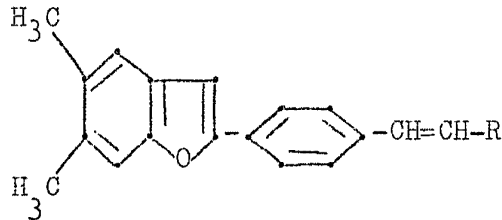
15. EJEMPLO 12

A partir de 2-(p-tolil)-5,6-dimetil-benzofurano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-benzofurano de la

20. fórmula



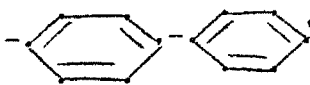
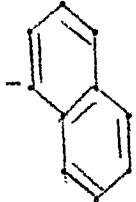


(227)

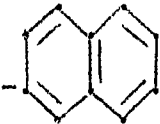


5.

que se reseñan en la tabla que sigue

10.	I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
	228		265 - 266	361	6,08
15.	229		275 - 276	367	6,56
	230		329 - 330	374	7,60
20.	231		203 - 204	373	5,00
25.					



I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
232		304 - 305	371	7,00

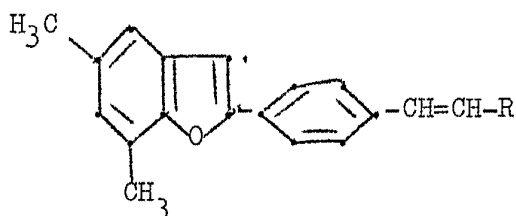
5.

EJEMPLO 13

A partir de 2-(p-tolil)-5,7-dimetil-benzofurano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-benzofurano de la fórmula

10.

(233)


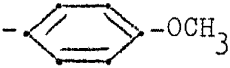
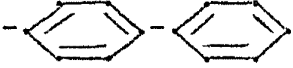
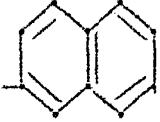


15. que se reseñan en la tabla que sigue.

352964

= 96 =



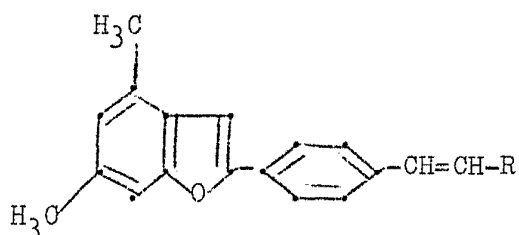
I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5. 234		186,5-187,5	358	6,08
235		246 - 247	365	6,48
10. 236		259 - 260	371	7,55
15. 237		147,5-148	367	5,24
20. 238		191,5-192,5	368	6,80

EJEMPLO 14

A partir de 2-(p-tolil)-4,6-dimetil-benzofurano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-benzofurano de la fórmula:

5.

(239)



10.

que se reseñan en la tabla que sigue.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
240		144 - 145	363	5,20
15. 241		188 - 189	369	5,84
20. 242		236 - 237	375	6,50
25. 243		215 - 215,5	371	6,86

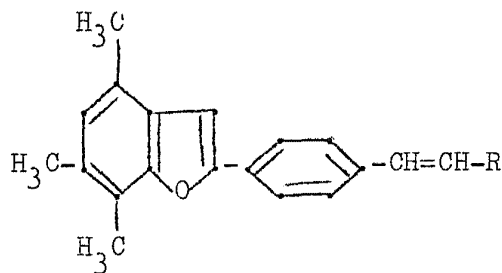
352964
= 98 =



EJEMPLO 15

A partir de 2-(p-tolil)-4,6,7-trimetil-benzofurano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-benzofurano

5. (244)



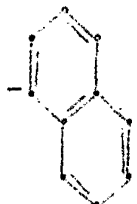

10. que se reseñan en la tabla que sigue.

15.

20.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
245		170 - 170,5	363	5,68
246		213 - 214	368	6,00
247		238,5-239,5	375	7,12

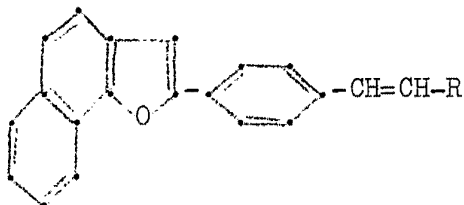


I	II R	III	IV $\times 10^{-4}$
5. 248		209 - 210	374 5,00
10. 249		210 - 211	372 6,48

15. EJEMPLO 16

A partir de 2-(p-tolil)-nafto-2',1':4,5-furano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-naftofurano de la fórmula

20. (250)



352964

352904

= 100 =



que se reseñan en la tabla que sigue.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
5. 251		225 - 226	366	6,0
10. 252		244 - 245	372	6,8
15. 253		289 - 290	377	7,75
20. 254		228 - 229	377	5,45
25. 255		263 - 264	375	7,20

EJEMPLO 17

25.

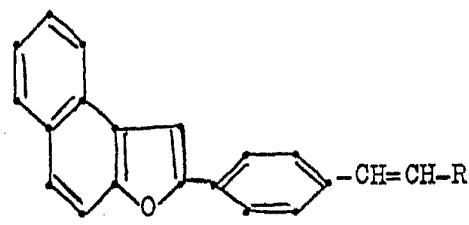
A partir de 2-(p-tolil)-bafto-1',2'-4,5-furano, pueden



sintetizarse, siguiendo las indicaciones del Ejemplo 10, los derivados de estilbenil-naftofurano de la fórmula

(256)

5.



que se reseñan en la tabla que sigue

10.	I	II R	III	IV	
				λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
	257		248 - 249	370	6,72
	258		231 - 232	373	7,00
15.	259		264 - 265	374	6,85
	260		275 - 276	376	7,10
20.	261		316 - 317	381	8,15
	262		205 - 205,5	380	6,00
25.	263		296 - 297	379	7,60

352964

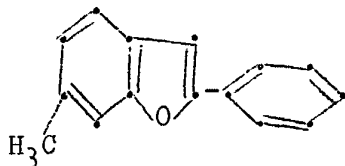
= 102 =



EJEMPLO 18

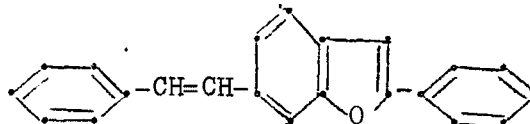
Se agitan en 150 cc de dimetilformamida, con exclusión del aire, 5,21 g de 6-metil-2-fenil-benzofurano de la fórmula

5. (264)



10. 4,6 g de benzalanilina y 5,6 g de butilato potásico terciario, se calienta a 60° C en el curso de 30 minutos y se prosigue la agitación durante una hora a temperatura de 60 a 65°C. Se enfría hasta la temperatura ambiente, se instilan consecutivamente 100 cc de agua y 70 cc de
15. ácido clorhídrico acuoso al 10 % y se separa por succión el producto de reacción precipitado. Después de lavar con 1 litro de agua y 200 cc de metanol y secar, se obtienen 6,2 g (83,8 % de la teoría) de 6-estiril-2-fenil-benzofurano de la fórmula

20. (265)





- en forma de un polvo de color beige y punto de fusión de 195 a 195,5°C. Después de recristalizar por tres veces en xileno (carbón activo), se obtienen 39 g (52,7 % de la teoría) de agujetas finísimas e incoloras, con punto de fusión de 196 a 196,5°C.

Análisis: $C_{22}H_{16}O$

calculado: C 89,16 H 5,44 O 5,40

hallado : C 88,94 H 5,43 O 5,45.

Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

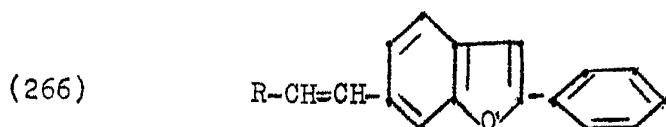
10.

λ_{max} : 351 nm

$E \cdot 10^{-4}$: 5,36

- De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de 6-estiril-2-fenil-benzofurano de la fórmula

15.



20. que se reseñan en la tabla que sigue.

352964
= 104 =



I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
5. 267		207 - 208	358	5,60
10. 268		257 - 258	365	6,65
15. 269		145 - 146	364	4,60
20. 270		252 - 253	361	6,32

EJEMPLO 19

A partir de 6-metil-2,3-difenil-benzofurano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 18 y manteniendo una temperatura de reacción de 90 a

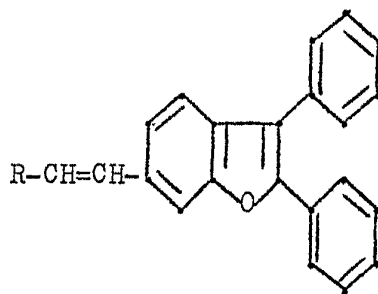
352964

= 105 =



95°C, los derivados de 6-estiril-2,3-difenil-benzofirano de la fórmula

5. (271)



que se reseñan en la tabla que sigue

10.

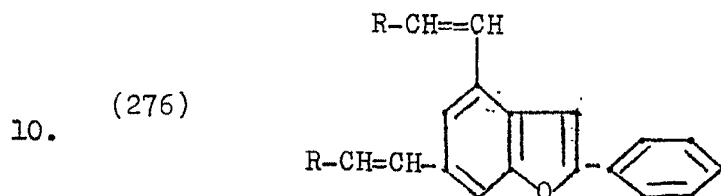
I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
15. 272		157 - 157,5	352	5,00
20. 273		171,5 - 172	358	5,08
274		233- 234	365	6,48
25. 275		189 - 189,5	361	5,88

352964

= 106 =

EJEMPLO 20

- A partir de 4,6-dimetil-2-fenil-benzofurano, pueden sintetizarse según las indicaciones del Ejemplo 18, con empleo de 50 % de exceso del componente de anillo y manteniendo una temperatura de reacción de 90 a 95° C, los derivados de 4,6-diestiril-2-fenil-benzofurano de la fórmula



que se reseñan en la tabla que sigue.

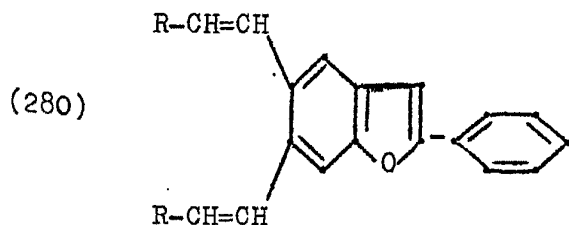
15.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
277		165,5 - 166,5	330	6,42
278		138 - 138,5	340	7,20
279		236,5 - 237,5	351	9,20

20.

EJEMPLO 21

- A partir de 5,6-dimetil-2-fenil-benzofurano pueden sintetizarse según las indicaciones del Ejemplo 18, con empleo de 50 % de exceso del componente de anillo y manteniendo una temperatura de reacción de 90 a 95° C,
5. los derivados de 5,6-diestiril-2-fenil-benzofurano de la fórmula



que se reseñan en la tabla que sigue.

15.

20.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
281		205,5-206	317	5,12
282		202-202,5	325	6,40

352904

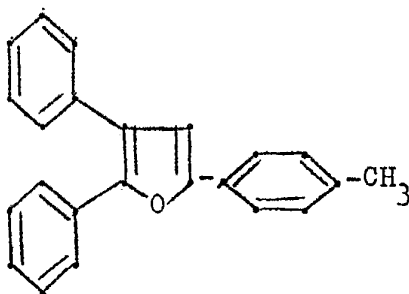
= 108 =



EJEMPLO 22

Se hacen reaccionar en 300 cc de dimetilformamida, según las indicaciones del Ejemplo 1, 15,52 g de 2-(p-tolil)-4,5-difenil-furano de la fórmula

5. (283)

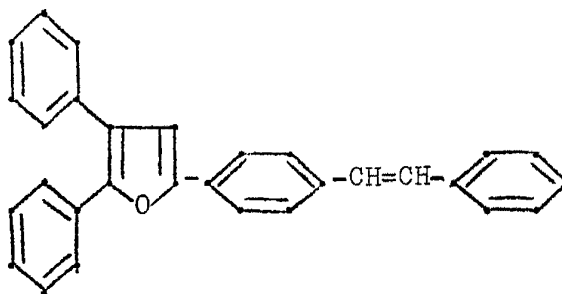


10.

10,78 g del anilo a base de benzaldehido y p-cloroanilina y 25 g de polvo de hidróxido potásico con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Se obtienen 16,5 g (82,8 % de la teoría) de 2-(estilben-4'-il)-4,5-difenil-

15. furano, de la fórmula

(284)



20.



- en forma de polvo de color amarillo claro y punto de fusión de 186 a 187° C. La recristalización por dos veces en tetracloroetileno (tierra decolorante) y luego en xileno da 11,1 g (56,8 % de la teoría) de cristales finos, de color amarillo verdoso pálido y punto de fusión de 188,5° C.

Análisis: $C_{30}H_{22}O$

calculado: C 90,42 H 5,57 O 4,02

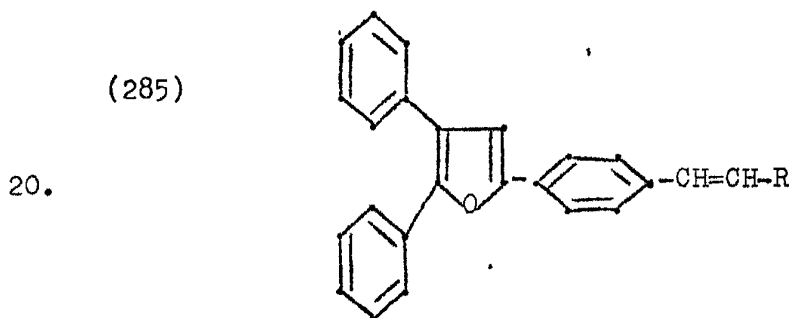
hallado: C 90,60 H 5,43 O 4,10 .

10. Absorción ultravioleta en dimetilformamida:

λ_{max} : 370 nm

$\epsilon \cdot 10^{-4}$: 5,56

15. De manera semejante pueden sintetizarse los derivados de 2-estilbenil-furano de la fórmula


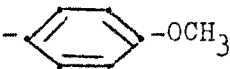
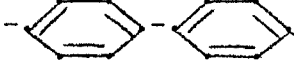


que se reseñan en la tabla que sigue.

352964

= 110 =



I	II R	III	λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
286		204 - 204,5	373	5,68
287		230 - 231	375	6,24
288		261 - 262	380	6,80

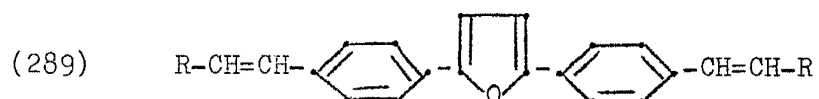
5.

10.

EJEMPLO 23

15.

A partir de 2,5-di-(p-tolil)-furano, pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 8, los derivados de 2,5-diestilbenil-furano de la fórmula




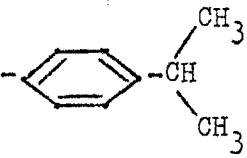
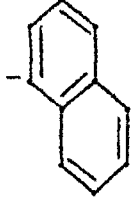
20.

que se reseñan en la tabla que sigue.

352964



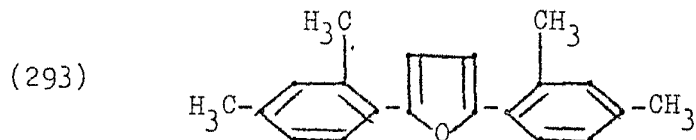
= 111 =

I	II R	III	IV	
			λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5. 290		335 - 336	396	8,00
10. 291		319-320	398	8,45
15. 292		220,5-221-5	405	7,70

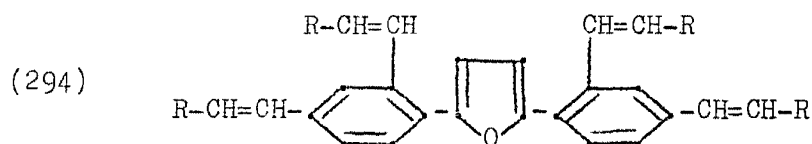
EJEMPLO 24

20. A partir de 2,5-di-(2',4'-dimetil-fenil)-
furano de la fórmula

= 112 = 352964



5. pueden sintetizarse, según las indicaciones del Ejemplo 8, los derivados de 2,5-diestilbenil-furano de la fórmula



10. que se reseñan en la tabla que sigue.

I	II R	III	λ	IV $\epsilon \cdot 10^{-4}$
15. 295		169,5-170	399	5,40
20. 296		212,5-213	403	5,90

352964



= 114 =

añadirse también a las materias de partida antes de la policondensación para formar el poliéster o durante esta policondensación.

EJEMPLO 27

5. Se mezclan durante 12 horas en un recipiente giratorio 10 000 partes de una poliamida en forma de recortes, (hecha de manera conocida a partir de adipato de hexametildiamina) con 30 partes de dióxido de titanio (modificación de rutilo) y 2 partes del compuesto de las fórmulas (186), (197) o (218). Los recortes así tratados
10. se funden en un caldero que, después de la expulsión del oxígeno del aire por medio de vapor de agua recalentado, se caldea a temperatura de 300 a 310° C con aceite o vapor de difenilo, y se agita la masa durante media
15. hora. Luego se exprime la fusión por una tobera de hilar, bajo una presión de nitrógeno de 5 atmósferas, y el filamento así hilado, enfriado, se devana en una bobina. Los hilos resultantes están aclarados ópticamente.

EJEMPLO 28

20. Se mezclan íntimamente 100 g de polipropileno "Fibre-Grade" con 0,02 g cada vez del compuesto de las fórmulas (102), (122), (186), (192), (197) y (218) y se

352964



= 115 =

funde a temperatura de 280 a 290° C y agitando. Después de la hilatura por medio de las toberas de hilar usuales y de estirar, se obtienen fibras de polipropileno con buen efecto de aclaración.

5. EJEMPLO 29

Se lamina en una calandria, a temperatura de 150 a 155° C, una mezcla íntima de 100 partes de cloruro de polivinilo, 3 partes de estabilizador (Advastat BD100; complejo de Ba/Cd), 2 partes de dióxido de titanio, 59 partes de ftalato de dioctilo y 0,01 a 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (106), (118) o (138), formando una lámina. La lámina opaca de cloruro de polivinilo que así se obtiene presenta un contenido de blancura mucho más alto que el de una lámina que no contiene el aclarador óptico.

EJEMPLO 30

Se funden en un tubo de 1 cm de diámetro, a temperatura de 210°C, durante 20 minutos y con exclusión del aire, 100 partes de poliestireno y 0,1 parte de uno de los derivados estilbólicos de las fórmulas (113), (124) y (138). Después del enfriamiento se obtiene una masa de poliestireno aclarada ópticamente, de buena solidez a la luz.

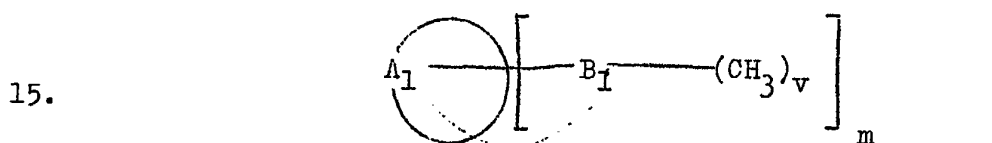


REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patente suizas núms. 5735/67 del 21 de Abril de 1.967 y *4115/68*

5. del 20 de Marzo de 1.968, existiendo en ellas unidad de invención:

10. 1.- Procedimiento para la preparación de compuestos heterocíclicos que contienen a lo menos un enlace doble etilénico en conjugación con un anillo hexagonal aromático carbocíclico, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



donde

20. A_1 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

a) contiene a lo menos un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, provisto a lo menos

552964

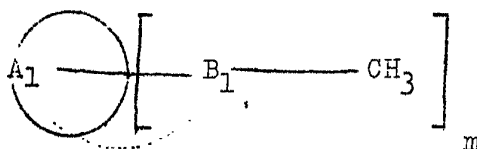
= 117 =



- de un átomo de oxígeno cíclico y/o un átomo de azufre cíclico,
5. b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
- c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_1 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_1 ,
- 10.
- y donde además
15. a) B_1 significa un anillo bencénico o un anillo heterocíclico de carácter aromático que contiene 5 ó 6 miembros cíclicos, anillos que pueden contener todavía, yuxtapondensados, otros anillos (pero preferentemente uno solo) aromáticos, heterocíclicos o hidroaromáticos de 5 a 6 miembros,
20. b) \underline{v} significa un número entero por valor de 1 a 2 y
- c) \underline{m} significa, en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , un número entero por valor de 1 a 4; y en el caso de anillos A_1 y B_1 condensados uno con otro, los números 1 ó 2,
- 25.



- en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, con una base de Schiff, para lo cual debe emplearse como medio de reacción un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que: I) carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metal alcalino; y II) sea prácticamente anhidro; y en el caso de emplearse como compuesto alcalino fuertemente básico hidróxidos alcalinos, estos hidróxidos alcalinos pueden presentar un contenido de agua hasta el 25 %.
- 5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de compuestos heterocíclicos que contienen a lo menos un enlace doble etilénico en conjugación con un anillo hexagonal aromático carbocíclico, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula
- 15.



20. donde

A_1 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

- a) contiene a lo menos un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, con un átomo, a lo menos, de oxígeno cíclico y/o un átomo de azufre
- 25.

352964



= 119 =

- cíclico,
- b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
5. c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_1 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_1 ,
10. y donde además
- B_1 a) significa un anillo bencénico o un anillo heterocíclico de carácter aromático que contiene 5 a 6 miembros cíclicos, anillos que pueden contener todavía, yuxtapondensados, otros anillos (pero de preferencia sólo uno) aromáticos, heterocíclicos o hidroaromáticos de 5 a 6 miembros, y
15. b) el grupo metílico según la fórmula general se halla, en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , en posición para respecto a este enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos A_1 y B_1 condensados, en posición meta respecto al átomo de carbono de B_1 que está ligado directamente a
20. un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cí-
- 25.



clico del sistema cíclico A_1 , y

5. c) m significa, en el caso de un enlace simple entre A_1 y B_1 , un número entero por valor de 1 a 4, y en el caso de anillos A_1 y B_1 condensados uno con otro, los números 1 ó 2,

10. en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, con una fase de Schiff, para lo cual debe emplearse como medio de reacción un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que: I) carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metal alcalino; y II) sea prácticamente enhidro; y en el caso de emplearse como compuesto alcalino fuertemente básico hidróxidos alcalinos, estos hidróxidos
15. alcalinos pueden presentar un contenido de agua hasta el 25 %.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula como la definida en la reivindicación 2, en un disolvente anhidro, fuertemente polar, neutro hasta débilmente básico y en presencia de un compuesto potásico fuertemente alcalino, con un aldehidanilo en calidad de base de Schiff.

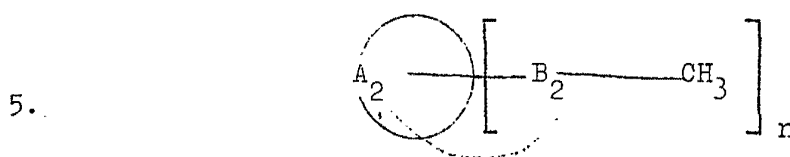
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2,

352964



= 121 =

caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



donde

A_2 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

10.

a) contiene un anillo heterocíclico de 5 a 6 miembros con un átomo, a lo menos, de oxígeno cíclico y/o de azufre cíclico,

15.

b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,

20.

c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_2 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_2 ,

y donde además

B_2 representa un radical bencénico que:

25.

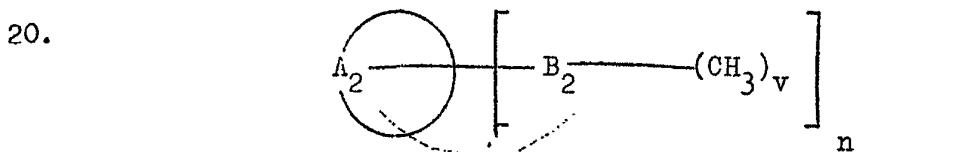
a) puede contener todavía otro radical bencénico más o un anillo heterocíclico de



- carácter aromático con 5 a 6 miembros y
- b) su grupo metílico según la fórmula anterior se halla, en el caso de un enlace simple entre A_2 y B_2 , en posición para respecto a este enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos condensados entre A_2 y B_2 , en posición meta respecto al átomo de carbono de B_2 que está ligado directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico A_2 , y
5. c) n representa los números 1 ó 2,
- 10.

- en un disolvente orgánico anhidro, fuertemente polar, neutro hasta básico y en presencia de un compuesto potásico fuertemente alcalino, con un aldehído.
- 15.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



donde

25. A_2 representa un sistema cíclico heterocíclico que:

352964



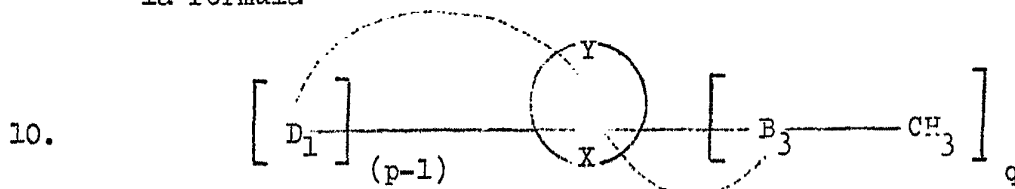
= 123 =

5. a) contiene un anillo heterocíclico de 5 a 6 miembros y de carácter aromático, con 1 a 2 átomos de oxígeno cíclico o de azufre cíclico,
- b) carece de átomos de nitrógeno cíclico y de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino,
- c) está ligado por un átomo de carbono cíclico a un átomo de carbono cíclico de B_2 o tiene comunes dos átomos vecinos de carbono cíclico con dos átomos vecinos de carbono cíclico de B_2 ;
10. B_2 representa un radical bencénico;
v y n representa los números 1 ó 2;
y además
15. en el caso de un enlace simple entre A_2 y B_2 , uno de los grupos metílicos se halla preferentemente en posición para respecto a este enlace simple; y en el caso de sistemas cíclicos condensados entre A_2 y B_2 , en posición meta respecto al átomo de carbono de B_2 que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o
20. de azufre cíclico del sistema cíclico A_2 ,
- 25.



en un disolvente orgánico anhidro, fuertemente polar, neutro hasta básico y en presencia de un compuesto potásico fuertemente alcalino, con un aldehidanilo.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula



donde

15. D_1 significa un radical aromático, heterocíclico, cicloalifático, aralifático o alifático no cromóforo que:

a) carece de átomos de nitrógeno que sean reemplazables por metal alcalino, y

b) debe carecer de grupos metílicos;

20. el símbolo

representa un sistema cíclico de 5 a 6 miembros que:

25. a) puede estar ligado tanto con D_1 como con

352964

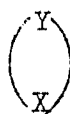


= 125 =

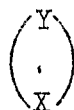
- B_3 por enlaces simples,
- b) puede formar tanto con D_1 como con B_3 sistemas cíclicos condensados,
5. c) puede formar con uno de los radicales D_1 ó B_3 un sistema cíclico condensado, mientras el otro radical está ligado por un enlace simple,
10. d) junto con B_3 , o bien I) contiene a lo menos un enlace doble que se halla en conjugación, en el caso de la ligadura por medio de un enlace simple, o bien II) en los sistemas cíclicos condensados tiene en común con el anillo yuxtacondensado un enlace doble,
15. y en este sistema cíclico
X significa un miembro de puente -O- o -S-,
mientras que
Y representa un miembro X o un enlace directo
y los demás miembros del anillo pueden estar
20. constituidos por átomos de carbono;
- B_3 representa un radical bencénico (eventualmente, substituido) cuyo grupo metílico indicado en la fórmula se halla, en el caso del radical bencénico ligado por enlace simple, en posición para
25. respecto a este enlace, y en el caso de un radi-



5. cal bencénico condensado, en posición meta respecto al átomo de carbono del radical bencénico B_3 que está unido directamente a un átomo de oxígeno cíclico o de azufre cíclico del sistema cíclico yuxtacondensado



10. p representa un número entero por valor de 1 a 3 y q representa los números 1 ó 2, en tanto que la suma $p + q$ representa, en el caso de que tanto D_1 como B_3 estén condensados con el sistema cíclico
- 15.



20. a lo sumo el número 3; y en el caso de que sólo uno de los radicales D_1 ó B_3 esté condensado, a lo sumo el número 4.

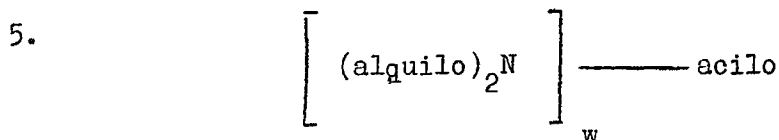
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por efectuarse esta reacción en presencia de un compuesto alcalino con una basicidad igual por lo

352964



= 127 =

menos a la del hidróxido lítico (preferentemente, en presencia de butilato potásico terciario o hidróxido potásico) y en un disolvente que corresponda a la fórmula



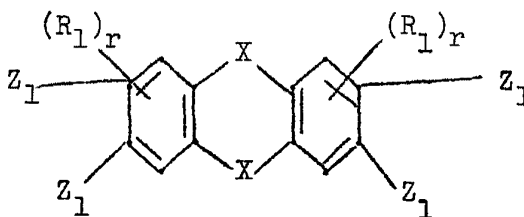
donde

10. "alquilo" significa un grupo alquílico inferior;
 "acilo" significa el radical de un ácido carboxílico alifático inferior o del ácido fosfórico; y
W significa la basicidad del ácido del radical acílico,

15. preferentemente en dimetilformamida.

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula

20.



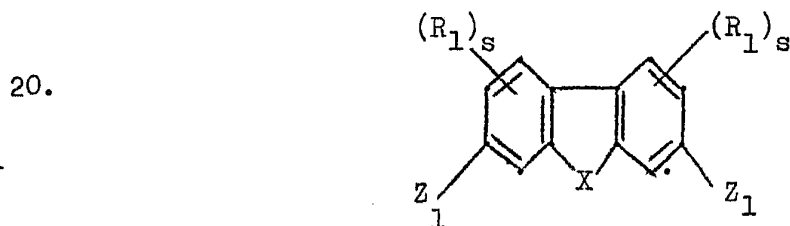
25.

donde



5. X representa un miembro de puente -O- o -S-;
5. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 , pero uno a lo menos de los símbolos Z_1 ha de significar un grupo metílico situado en meta respecto a uno de los símbolos X;
10. R_1 significa hidrógeno o un substituyente no cromóforo que carece de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar uno con otro un anillo hexagonal carbocíclico yuxtacondensado; y
15. r significa los números 1 ó 2.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula



25. donde

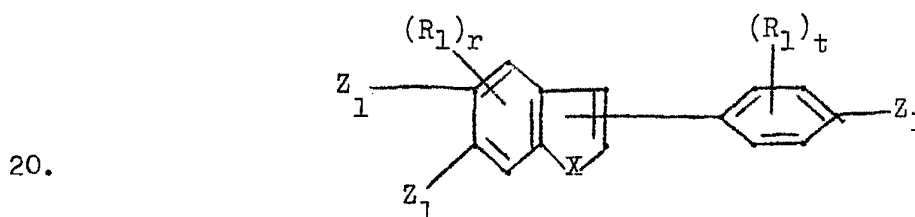
352964



= 129 =

5. X representa un miembro de puente -O- o -S-;
- Z₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R₁; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z₁ debe ser un grupo metílico;
- R₁ significa hidrógeno o un sustituyente no cromóforo exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R₁ situados en orto pueden formar uno con otro un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto; y
10. s significa un número entero por valor de 1 a 3.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula

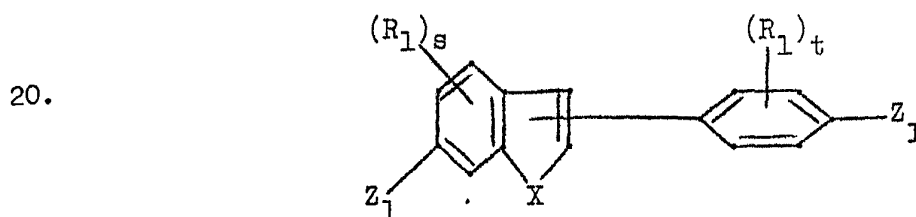


donde

25. X significa un miembro de puente -O- o -S-;
- R₁ significa hidrógeno o un sustituyente no cromó-



- foro exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar uno con otro un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto;
5. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 ; pero uno a lo menos de los símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico, y los grupos metílicos en el sistema cíclico condensado deben hallarse en posición meta respecto a un miembro de puente -O- o -S-;
10. r representa 1 ó 2; y
 t representa un número entero por valor de 1 a 4.
15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula



- donde
25. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 , pero uno a lo menos

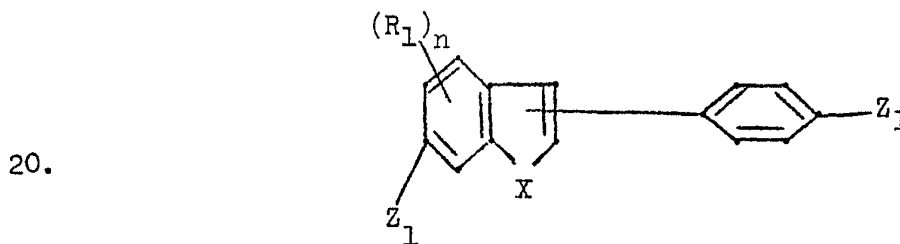
352964



= 131 =

- de los símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico;
5. R_1 significa hidrógeno o un sustituyente **no** cromóforo exento de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar uno con otro un anillo hexagonal carbocíclico yuxtacondensado;
10. X representa un miembro de puente -O- o -S- ;
 s significa un número entero por valor de 1 a 3;
y
 t significa un número entero por valor de 1 a 4.

- 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos
15. de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula



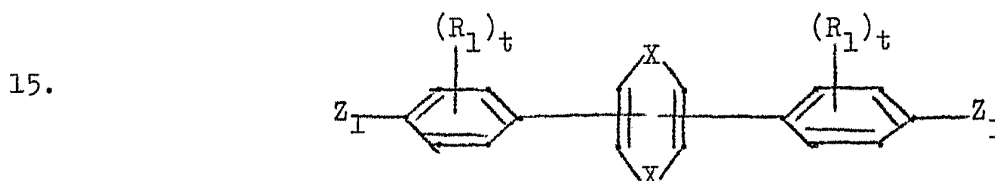
donde

25. X representa un miembro de puente -O- o -S-;
 Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 ; pero uno a lo menos de los



- dos símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico;
 R_1 significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquí-
 lico o alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de
 carbono, un grupo bencí_lico o un grupo fenílico;
 5. o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden
 formar uno con otro un anillo hexagonal aromá-
 tico carbocíclico yuxtapuesto; y
 n significa un número entero por valor de 1 a 2.

10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehidos
 de carácter aromático con compuestos que corresponden a
 la fórmula



donde

- X significa un miembro de puente -O- o -S-;
 20. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo
 metílico o un radical R_1 , pero uno a lo menos
 de los dos símbolos Z_1 debe ser un grupo metí-
 lico;
 R_1 significa hidrógeno, alquilo, alcoilo, fenilo
 25. o halógeno; o bien dos símbolos R_1 situados en
orto pueden formar uno con otro un anillo hexa-

352964

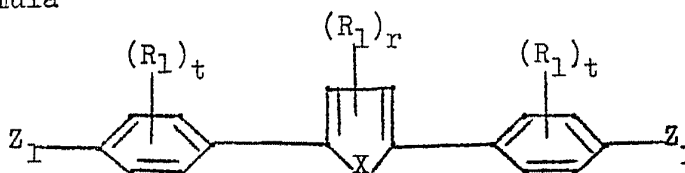


= 133 =

gonal carbocíclico yuxtapuesto; y

t representa un número entero por valor de 1 a 4.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar anillos de aldehídos de carácter aromático con compuestos que corresponden a la fórmula



10.

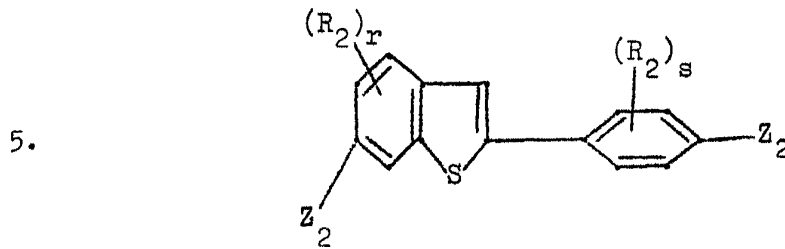
donde

- X significa un miembro de puente -O- o -S-;
- Z_1 representa hidrógeno, un grupo metílico o un radical R_1 ; pero uno a lo menos de los símbolos Z_1 debe ser un grupo metílico;
15. R_1 significa hidrógeno, alquilo, alcoilo, fenilo o halógeno; o bien dos símbolos R_1 situados en orto pueden formar uno con otro un anillo hexagonal carbocíclico yuxtapuesto;
20. t representa un número entero por valor de 1 a 4;
- y
- r significa el número 1 ó 2.

- 15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuesto según la fórmula de la reivindicación 1, un compuesto que
- 25.



corresponde a la fórmula



donde

10. Z_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico; pero uno a lo menos de los dos símbolos Z_2 debe ser un grupo metílico;

15. R_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno;

r representa los números 1 ó 2;

s representa los números 1, 2 ó 3;

y la suma

20. $r + s$, en el caso de sustituyentes que sean distintos de hidrógeno, no importa más de 4, además de que sólo pueden estar presentes como máximo dos substituyentes fenílicos.

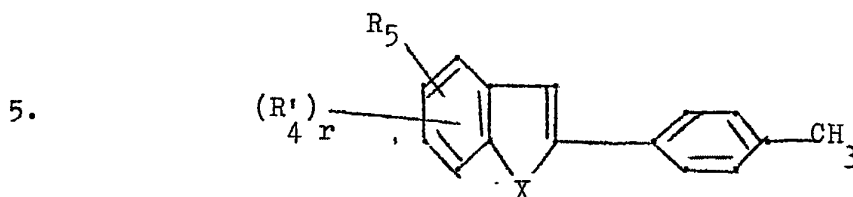
25. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuesto según

352964



= 135 =

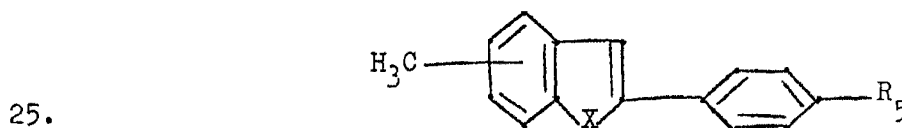
la fórmula de la reivindicación 1, un compuesto que corresponde a la fórmula



donde

10. R'_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, o halógeno; o bien dos radicales vecinos R'_4 pueden formar juntos un anillo bencénico yuxtapuesto;
15. R_5 significa hidrógeno, metilo, fenilo o bencilo;
 r representa los números 1 ó 2; y
 X representa un miembro de puente -O- o -S-.

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuesto según la fórmula de la reivindicación 1, un compuesto que corresponde a la fórmula

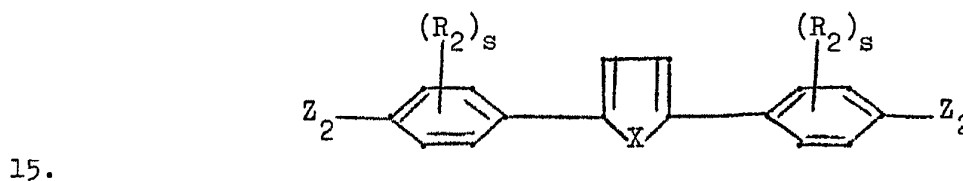




donde

5. R_5 representa hidrógeno o fenilo;
 el grupo metílico indicado en la fórmula se
 halla preferentemente en las posiciones 5 ó 6
 del anillo benzotiofénico o benzofuránico; y
- X representa un miembro de puente -O- o -S-.

10. 18.- Procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado por hacerse reaccionar, como compuesto se-
 gún la fórmula de la reivindicación 1, un compuesto que
 corresponde a la fórmula



donde

20. Z_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo
 metílico; pero uno a lo menos de los dos sím-
 bolos R_2 representa un grupo metílico;
- X representa un miembro de puente -O- o -S-;
25. R_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo
 fenílico, un grupo alquílico provisto de 2
 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoílico
 provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo
 de halógeno; y

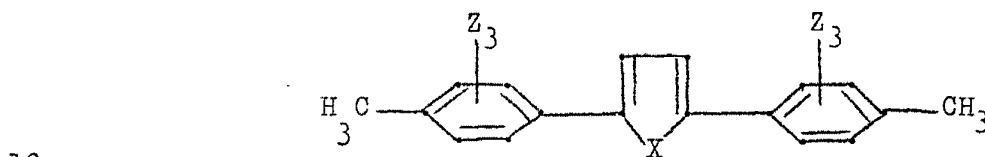
352964



= 137 =

s representa los números 1, 2 ó 3.

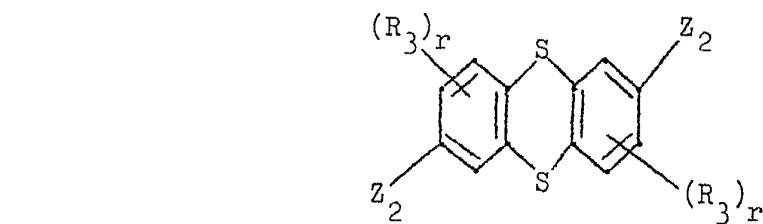
5. 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuestos según la fórmula de la reivindicación 1, compuestos que corresponden a la fórmula



donde los símbolos

15. Z_3 significan ambos hidrógeno o representan ambos un grupo metílico; y
 X representa un miembro de puente -O- o -S-.

20. 20.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuestos según la fórmula de la reivindicación 1, compuestos que corresponden a la fórmula





donde

Z_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico, pero uno a lo menos de los dos simbolos Z_2 representa un grupo metílico;

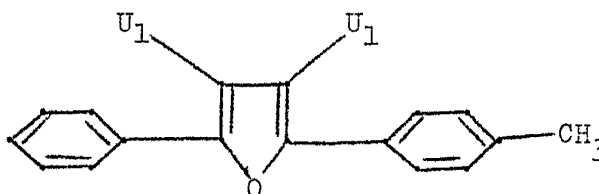
5. R_3 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico provisto de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo fenílico; y

r representa los números 1 ó 2.

10.

21.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuestos según la fórmula de la reivindicación 1, compuestos que corresponden a la fórmula

15.



20. donde

U_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

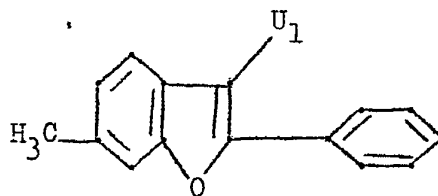
25.

352964
= 139 =



22.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuestos según la fórmula de la reivindicación 1, compuestos que corresponden a la fórmula

5.



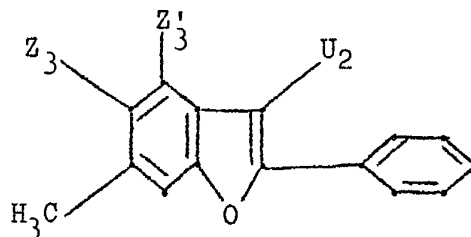
10.

donde

15. U_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico provisto de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

20. 23.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar, como compuesto según la fórmula de la reivindicación 1, un compuesto que corresponde a la fórmula

25.





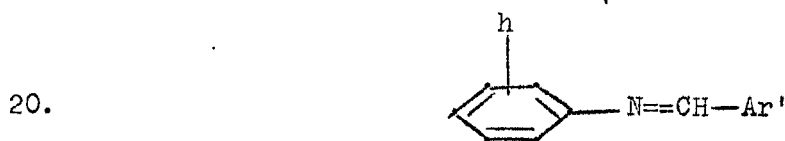
donde

U_2 representa hidrógeno o fenilo;
y de los símbolos

5. Z_3 y Z'_3 , o bien ambos significan hidrógeno, o bien uno de los dos símbolos Z_3 y Z'_3 representa el grupo metílico mientras el otro significa hidrógeno.

10. 24.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de base de Schiff, un compuesto azometínico como el que puede obtenerse por condensación de un aldehído de carácter aromático con una amina primaria cuyo grupo amínico está ligado a un átomo de carbono terciario.

15. 25.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de base de Schiff, un aldehídano de la fórmula



donde

- \underline{h} significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y
25. Ar' significa un radical naftílico o difenílico.

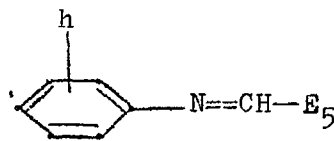
352964

= 141 =



26.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de base de Schiff, un compuesto de la fórmula

5.

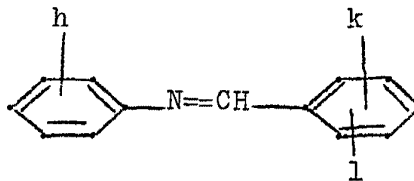


donde

10. \underline{h} representa hidrógeno o cloro y
- E_5 representa fenilo, naftilo, difenililo, tienilo o un radical fenílico que puede estar substituido por halógeno, por grupos alquílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono, por grupos alcoxílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono, por grupos alquilamínicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o por grupos metilendioxílicos.
- 15.

27.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de base de Schiff, un aldehidanilo de la fórmula

20.



25.

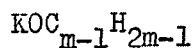
donde



- k y l significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo metoxílico, o bien k y l vecinas significan juntas el grupo $-O-CH_2-O-$; y
5. h significa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro.

- 28.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico, un compuesto de un metal
10. alcalino o un compuesto amónico con una basicidad igual por lo menos a la del hidróxido lítico.

- 29.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico, un compuesto alcalinometálico
15. de la fórmula



donde

20. m significa un número entero por valor de 6 a lo menos.

- 30.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico, el butilato potásico terciario.
- 25.

352964

= 143 =



31.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico, el hidróxido potásico con un contenido de agua de 0 a 15 %.

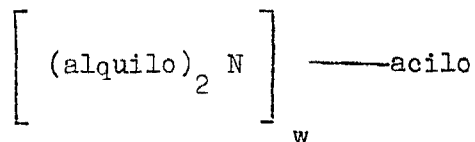
5.

32.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse como disolventes orgánicos fuertemente polares, neutros hasta débilmente básicos, acilamidas dialquiladas exentas de átomos de hidrógeno que sean reemplazables por metal alcalino.

10.

33.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de acilamidas dialquiladas, las de la fórmula

15.



donde el concepto

20.

"alquilo" representa un grupo alquílico inferior;
el concepto

"acilo" representa el radical de un ácido carboxí-
lico alifático inferior o del ácido fosfóri-
co; y

25.

w representa la basicidad del ácido.

352964

= 144 =



34.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de disolvente, la dimetilformamida.

5. 35.- Procedimiento para la preparación de compuestos heterocíclicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 144 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 Abril 1968

JAIMÉ ISERN

✍

FRANCISCO GARCÍA PADILLA