

387272



CAS 6915/E

Int. Cl.²: C07D

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS COMPUESTOS BIS-AROXAZOLILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

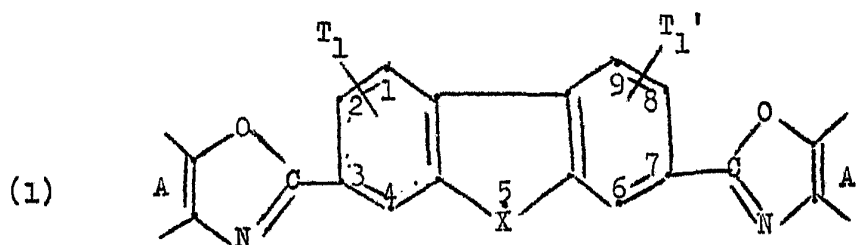
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos bis-aroxazolilicos, al procedimiento para la preparación de estos compuestos y al empleo de ellos como aclaradores ópticos para los materiales orgánicos.

5. Los nuevos compuestos bis-aroxazolilicos corresponden a la fórmula general

387272



5. en la que

X representa un miembro puente -O-, -S- o -SO₂-;

T₁ y T'₁ significan hidrógeno, un grupo alquílico inferior, un grupo alcoxílico inferior, halógeno o un grupo sulfónico y asimismo sus derivados funcionales; y

10.

A y A' significan un anillo bencénico (que puede contener de 1 a 4 sustituyentes no cromóforos), un anillo tetrahidronaftalínico o un anillo naftalínico (que puede llevar funciones de ácido sulfónico o grupos alquílicos o alcoxílicos)

15.

o un anillo hidrindénico.

20.

Para los sustituyentes T₁ y T'₁ entran aquí en cuenta preferentemente las posiciones 2, 8. El concepto de función de ácido sulfónico debe abarcar, además del grupo -SO₃H- y sus sales, también los derivados funcionales del grupo de ácido sulfónico.

Del gran número de sustituyentes no cromóforos

387272



cabe citar como ejemplos de interés práctico primordial los halógenos, los grupos alquílicos, los grupos cicloalquílicos, los grupos aralquílicos, los grupos fenílicos, los grupos hidroxílicos, los grupos amínicos, los grupos carboxílicos, los grupos de ácido sulfónico y asimismo sus derivados substitutivos y funcionales.

En los conceptos de derivados substitutivos y funcionales deben entenderse los substituyentes que son derivables substitutiva o funcionalmente de manera directa de los tipos fundamentales de substituyentes que se han citado antes. En consecuencia cabe designar como derivados substitutivos de los grupos alquílicos, por ejemplo: los grupos de halogenalquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, carboxialquilo, carboalcoxialquilo, sulfonilalquilo, etcétera; de los grupos fenílicos, los grupos de alquilfenilo, halogenfenilo, alcoxifenilo, carboxifenilo, los grupos de fenilo sulfonados, etcétera; y en el caso de los grupos aralquílicos, también los grupos derivados en los que la parte arílica contiene ulteriores substituciones. Como ejemplos de derivados funcionales de grupos carboxílicos cabe señalar: los grupos de éster carboxílico, de amida carboxílica, de nitrilo carboxílico y similares; en el caso de los grupos sulfónicos, los grupos de éster sulfónico, de sulfonamida, de alquilsulfona y de arilsulfona; en el caso de los grupos hidroxílicos, los grupos alcoxílicos, fenoxílicos y oxialcoxílicos; de los grupos amínicos, los

387272



grupos amínicos mono- y di-alquilados cuaternizados, arila-
dos y acilados (grupos de morfólida), los derivados de ure-
tano y de urea, los derivados triacínlicos y similares,
siempre que cumplan la condición de no tener carácter cro-
móforo.

5.

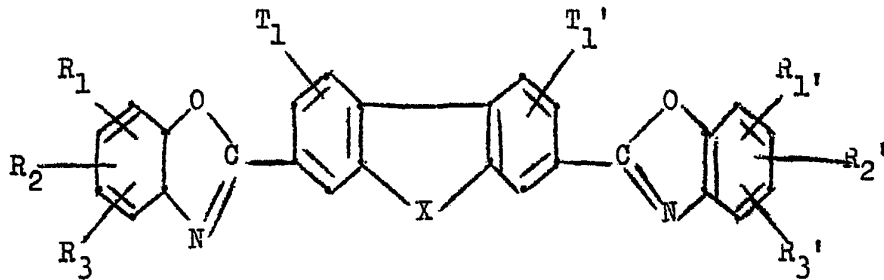
Siempre que en el cuadro de este invento se citen
grupos carboxílicos y de ácido sulfónico, debe entenderse
que con ello se dan por incluidas las sales de estos grupos.
Merecen consideración preferente las sales alcalinas, alcali-
notérrreas, amónicas y amínicas.

10.

En el aspecto práctico, tienen interés dentro del
ámbito de la definición según la fórmula (1) compuestos
como los que corresponden a las fórmulas (2) y (3) siguientes:

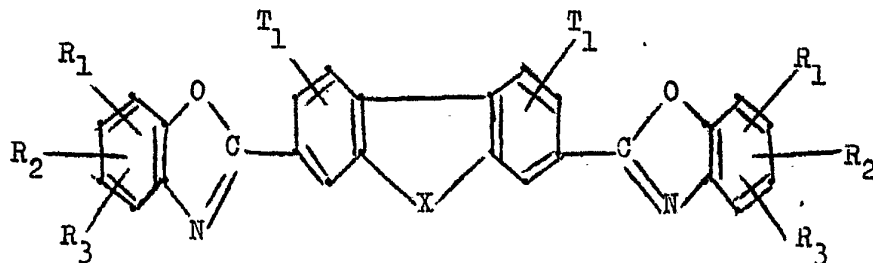
15.

(2)



20.

(3)



387272



Los compuestos de la fórmula (2) pueden presentar estructura tanto asimétrica como simétrica y en esta fórmula

- X representa un miembro puente -O-, -S- o -SO₂-;
5. R₁ y R'₁ significan hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, sulfofenilo, fenilsulfonilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos
10. de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo halógeno (Cl, F)-metilo, carbonilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos
15. de carbono, carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y asimismo carbonamidoalquilo, carbonamidoalquilo substituido y éster carboxílico-alquilo (como, por ejemplo, carbometoxietilo), en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;
20. ácido sulfónico, sulfonamida, sulfonamida substituida y asimismo éster sulfónico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o ciano;
25. R₂ y R'₂ significan hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 5 átomos de carbono, cloro o un grupo al-

387272



coxílico con 1 a 4 átomos de carbono;

R_3 y R'_3 significan hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono;

5.

y además

R_1 junto con R_2 y/o

R'_1 junto con R'_2 pueden formar un anillo de carbono cicloalifático pentagonal o hexagonal, yuxtapuesto, o un anillo bencénico yuxtapuesto,

10.

y los sistemas cíclicos de hidrindeno, naftalina o tetrahidronaftalina así formados pueden contener todavía como substituyentes grupos de ácido sulfónico, preferentemente 1 ó 2 de ellos, o de sus derivados funcionales y

15.

T_1 y T'_1 significan hidrógeno, un grupo alquílico inferior, un grupo alcoxílico inferior, halógeno o un grupo sulfónico, lo mismo que sus derivados funcionales.

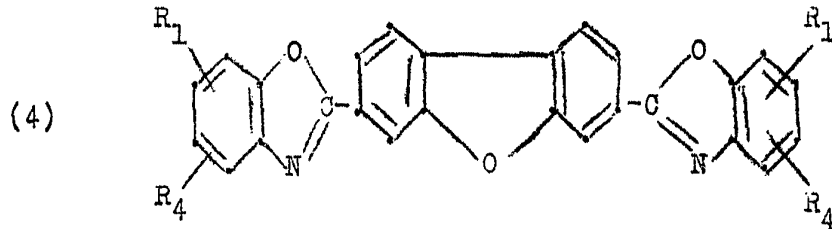
20.

Otros subgrupos interesantes de compuestos dentro del ámbito de la fórmula (1) corresponden a las fórmulas siguientes:

a) Los derivados dibenzofuránicos de la fórmula



387272



en la que

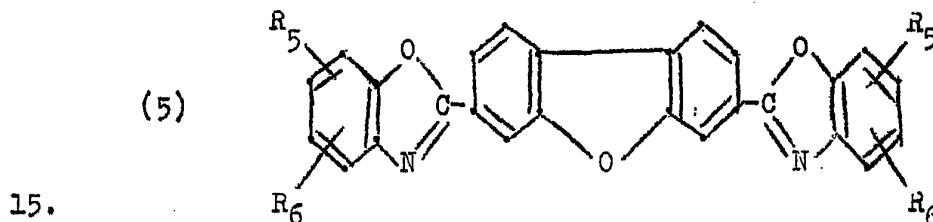
5. R_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, sulfofenilo, fenilsulfonilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, al-
10. xilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, halógeno (Cl, F)- metilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, carboxialquilo
15. con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y asimismo carbonamidoalquilo, carbonamidoalquilo substituído y éster carboxílicoalquilo, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, ácido sulfónico, sulfonamida, sulfonamida substituida y asimismo éster sulfónico, en cada caso con un substituyente que
- 20.

387272



- contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o ciano;
- R_4 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o cloro; y
- R_1 junto con R_4 puede formar un anillo de carbono cicloalifático hexagonal yuxtapuesto o un anillo benzenico yuxtapuesto y los sistemas cíclicos de naftalina o tetrahidronaftalina así formados pueden contener todavía como substituyentes grupos de ácido sulfónico, preferentemente 1 ó 2 de ellos, lo mismo que de sus derivados funcionales.
- 5.
- 10.

β) Los derivados dibenzofuránicos de la fórmula



- en la que
- R_5 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, cloro, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carbonamida, alquilamida
- 20.

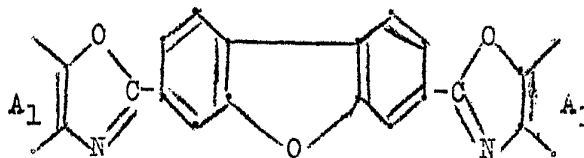


- de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono o morfolida de ácido carboxílico, carboxilo, éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono, ácido sulfónico, sulfonamida, sulfonalquilamida con 1 a 12 átomos de carbono o éster alquílico de ácido sulfónico con 1 a 12 átomos de carbono, ciano, fenilsulfonilo o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y
5. R_6 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 5 átomos de carbono o cloro.
- 10.

γ) Los bis-naftoxazolildibenzofuranos y sus afines conformes de la fórmula

15.

(6)



en la que

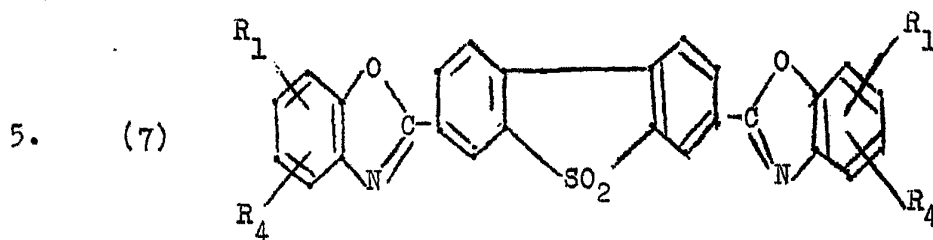
- A_1 representa un anillo naftalínico, un anillo tetrahidronaftalínico o un anillo hidrindénico, y los anillos naftalínicos pueden contener todavía como substituyentes 1 ó 2 grupos
- 20.

387272



sulfónicos y asimismo sus amidas o ésteres.

§) Los derivados de dióxido de dibenzotiofeno de la fórmula



en la que

10. R_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, fenilo, fenilsulfonilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, halógeno (Cl, F)-metilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituída y asimismo éster carboxílico, en
15. cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y asimismo carbonamidoalquilo, carbonamidoalquilo
20. substituído y éster carboxílico-alquilo, en cada

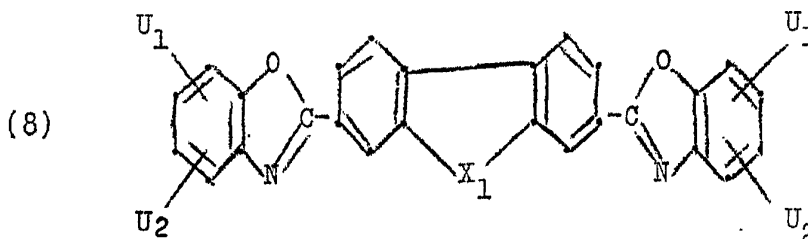


387272

5. caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, ácido sulfónico, sulfonamida, sulfonamida substituida y asimismo éster sulfónico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o ciano; y
- R_4 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o cloro.

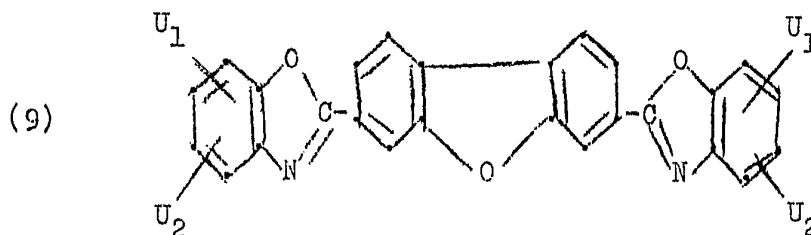
10. Importancia preferente, sobre todo en el aspecto aplicatorio, tienen los compuestos de la fórmula (1) que de una parte se derivan del dibenzofurano o del dióxido de dibenzotiofeno y de otra parte contienen en cada radical benzoxazolílico hasta dos substituyentes emanantes de grupos especiales de substituyentes. Los compuestos de esta índole corresponden a las fórmulas generales siguientes:

15. a) Los compuestos simétricos de la fórmula



20. en la que
- X_1 representa un miembro puente $-O-$ o $-SO_2-$;
- U_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12

387272



5. en la que

U_1

significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, cianoetilo, fenilo, alquilsulfonilo

10.

con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono,

15.

carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica lo mismo que éster carboxílico-alquilo, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

U_2

significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o cloro; y

20.

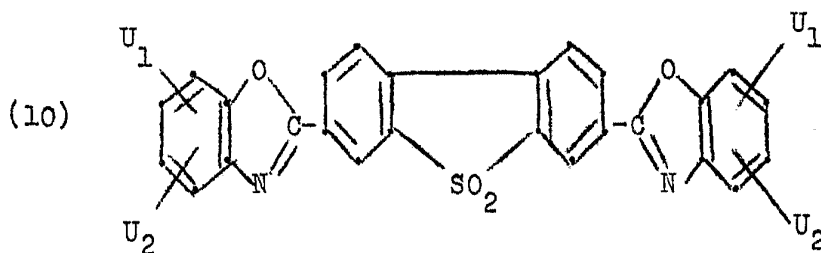
U_1 junto con U_2 pueden formar un anillo de carbono cicloalifático pentagonal o hexagonal, yuxtaposado

387272



do.

c) Los compuestos simétricos de la fórmula



5.

en la que

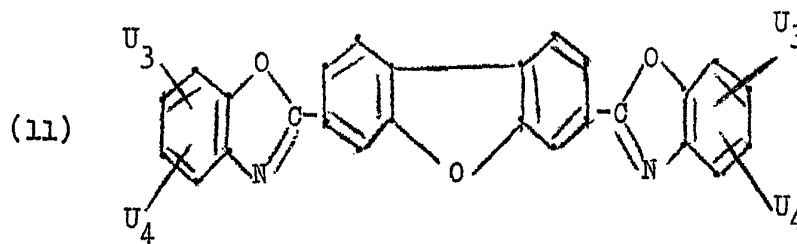
10. U_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, cianoetilo, fenilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, lo mismo que éster carboxílico-alquilo, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;
20. U_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o cloro; y



U_1 junto con U_2 puede formar un anillo de carbono cicloalifático pentagonal o hexagonal, yuxtapuesto, o un anillo bencénico yuxtapuesto.

d) Los compuestos simétricos de la fórmula

5.

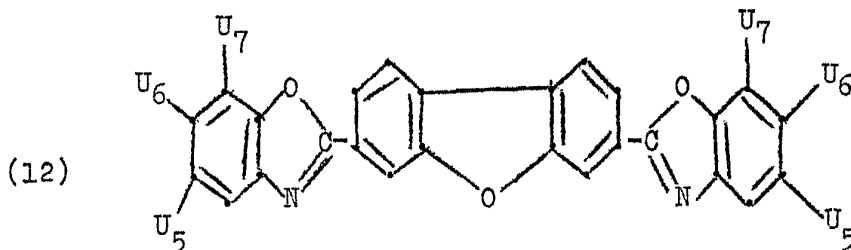


en la que

10. U_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, cloro, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, fenilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y
15. U_4 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o cloro.

e) Los compuestos simétricos de la fórmula

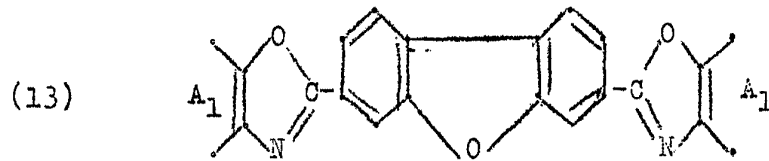
387272



5. en la que uno a lo menos de los símbolos
U₇, U₆ y U₅ significa hidrógeno
y por lo demás
U₇ significa hidrógeno, cloro o alquilo con 1
a 5 átomos de carbono;
10. U₆ significa hidrógeno, fenoxilo o alquilo con
1 a 4 átomos de carbono;
y
U₅ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 áto-
mos de carbono, ciclohexilo, cloro, cianoe-
tilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,
alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono,
fenoxilo, fenilo, fenilalquilo con 1 a 4
átomos de carbono en la porción alquílica,
carboxilo o carboalcoxilo con 1 a 12 átomos
20. de carbono en la porción alquílica.

f) Los compuestos simétricos de la fórmula

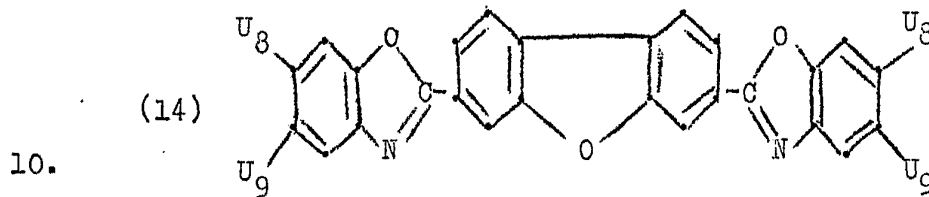
387272



en la que

5. A_1 denota un anillo naftalínico, tetrahidronaftalínico o hidrindénico.

g) Los compuestos simétricos de la fórmula



en la que

U_8 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

mientras que

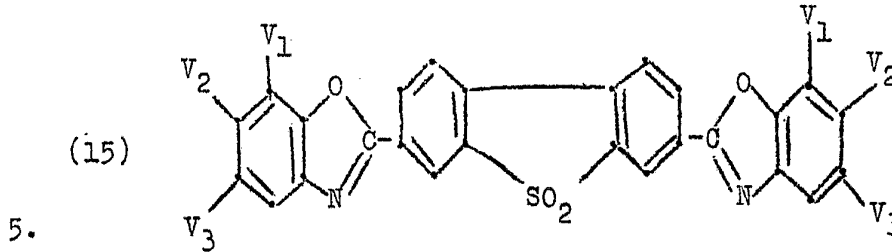
15. U_9 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y, en el caso de que U_9 represente hidrógeno, puede significar también fenil-

387272



lo o metoxilo.

h) Los compuestos de la fórmula



en la que uno a lo menos de los símbolos

V_1 , V_2 y V_3 significa hidrógeno
y por lo demás

10. V_1 significa hidrógeno, cloro o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono;

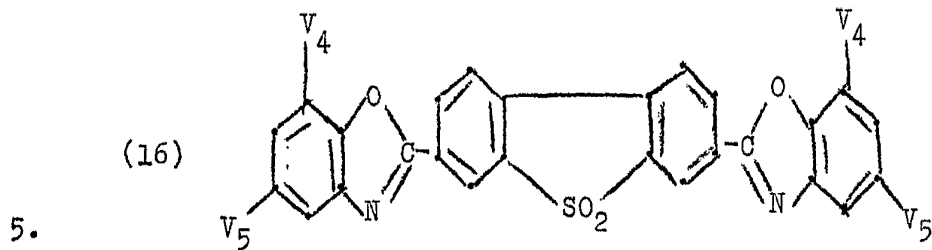
V_2 significa hidrógeno, fenoxilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

15. V_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, cloro, cianoe-tilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, fenilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, carboxilo o carboalcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono en la porción alquímica.

20.



i) Los compuestos de la fórmula

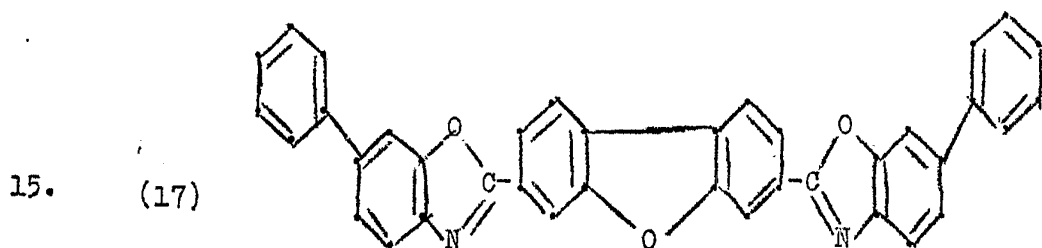


en la que

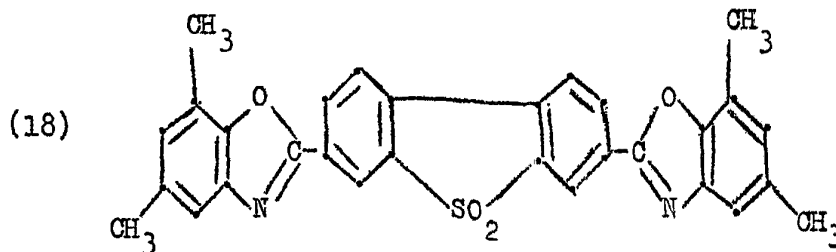
V₄ representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

10. V₅ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o fenilo.

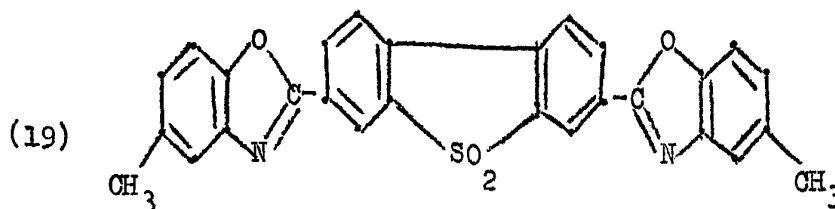
Constituyen aclaradores particularmente valiosos para las masas de poliéster para hilar los compuestos de las fórmulas



387272



5.

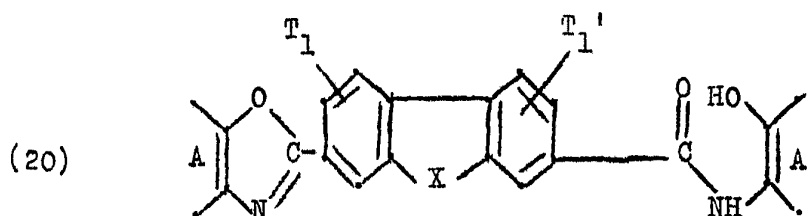


Los derivados aroxazólicos que acaban de caracterizarse pueden prepararse por diversos métodos.

10.

Un método pasible de muy amplio empleo es el procedimiento del cierre del anillo oxazólico a partir de las respectivas acilamidas. En su forma más general, este procedimiento puede definirse como consistente en someter compuestos de la fórmula general

15.





387272

en la que

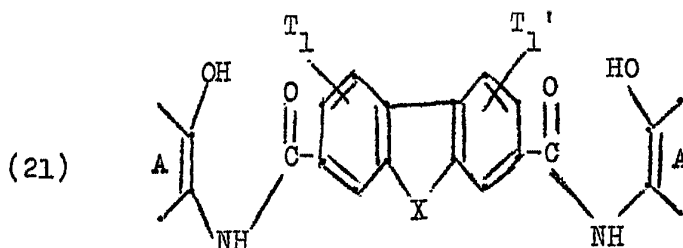
A, A', X, T₁ y T'₁ tienen el mismo significado que se les asignó en la fórmula (1),

a una reacción de cierre del anillo, por calentamiento a

- 5. temperaturas superiores a 100° C, preferentemente en presencia de agentes desdobladores de agua.

Para la síntesis de compuestos simétricos de la fórmula (1), o sea en que A = A', entra en consideración la respectiva variante según la cual se someten compuestos

- 10. acíclicos de la fórmula



- 15. a reacción de cierre del anillo por calentamiento a temperaturas superiores a 100° C, también preferentemente en presencia de agentes desdobladores de agua.

Para la preparación de los compuestos acíclicos de la fórmula (20) o (21) necesarios para el procedimiento que

- 20. antes se ha descrito, se ofrecen los respectivos ácidos dibenzofuran- y -tiofen- o -tiofendióxido-dicarboxílicos y sus derivados funcionales, como uno de los partícipes de la

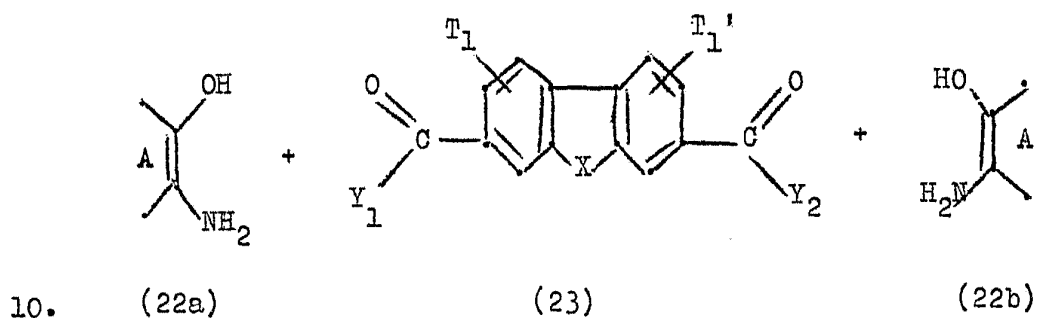
387272



reacción, y los o-aminofenoles



5. como el otro participe de la reacción. Esta se efectúa aquí según el esquema



donde

15. Y_1 e Y_2 denotan un grupo hidroxílico, un átomo de halógeno (de preferencia, cloro) o un grupo alcoxílico (de preferencia, con 1 a 8 átomos de carbono).

Según si se pretende la preparación de tipos asimétricos o simétricos, se elige $Y_1 \neq Y_2$ o $Y_1 = Y_2$; de

387272



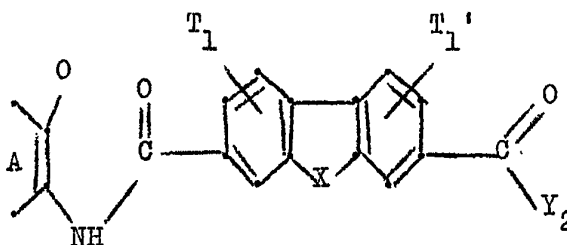
conveniencia, para el caso de $Y_1 \neq Y_2$ se prefieren funciones de reactividad claramente distinta (por ejemplo, cloruros de éster de ácido dibenzofuran-dicarboxílico) y para el caso de $Y_1 = Y_2$, compuestos de la naturaleza más reactiva posible (o sea, por ejemplo, dicloruro de ácido dibenzofuran-dicarboxílico).

5.

Si se desea sintetizar tipos asimétricos, de conveniencia se efectúa primeramente en el producto de condensación primario

10.

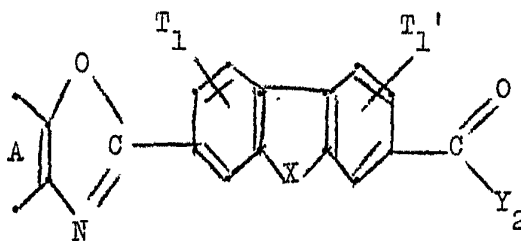
(24)



procediendo de manera análoga a la expuesta antes, un cierre unilateral de anillo para formar compuestos de la fórmula

15.

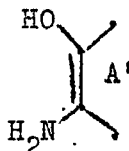
(25)



y luego se repite la misma sucesión reactiva con el amino-fenol (22b)

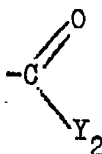
20.

387272



en la función carboxílica

5.



que ha quedado.

10. Pero también se llega a los tipos asimétricos condensando el derivado de ácido dicarboxílico con mezclas de dos, a lo menos, o-aminofenoles distintos, con lo cual se originan entonces al mismo tiempo, por lo general, los respectivos compuestos simétricos. Según la finalidad de empleo, se pueden separar éstos o puede utilizarse la mezcla directamente.
- 15.

20. La síntesis de los compuestos de la fórmula general (1) y de los compuestos de las fórmulas subordinadas puede en principio efectuarse también por un procedimiento de una sola etapa, partiendo de o-aminofenoles de la fórmula (22a) o (22b) y de derivados de ácido dicarboxílico de la

387272



fórmula (23), para lo cual se calientan estos componentes, juntos a temperaturas más altas, de conveniencia entre 120 y 350° C, en un gas inerte (por ejemplo, en corriente de nitrógeno. Esta reacción se desarrolla de preferencia en presencia de agentes desdobladores de agua, de la misma manera que se ha descrito antes para la etapa final.

- 5.
- No obstante, para la síntesis de compuestos simétricos se actúa preferentemente en dos etapas, condensando primeramente o-aminofenoles de la fórmula (22a) y compuestos de ácido dicarboxílico de la fórmula (23), para formar compuestos acílicos de la fórmula (21). De conveniencia se emplean aquí los cloruros de ácido dicarboxílico, los cuales se condensan con los aminofenoles a temperaturas hasta 220° C en presencia de un disolvente orgánico (como tolueno, xilenos, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, difenilo clorado o nitrobenzeno), y luego se transforman los compuestos acílicos obtenidos, de la fórmula (21), en los anillos azólicos, a temperaturas entre 120 y 350° C y eventualmente en presencia de un catalizador.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Cuando para materias de partida se emplean los cloruros de ácido carboxílico, éstos pueden prepararse inmediatamente antes de la condensación con el compuesto o-amínico, a partir del ácido carboxílico libre y de cloruro de tionilo, eventualmente con adición de catalizador (como la piridina), en el disolvente en que se desarrolla luego la condensación

387272



y pasarse, sin segregarlos, a la utilización ulterior.

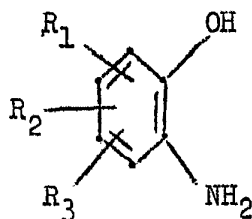
- Agentes desdobladores de agua apropiados (con inclusión de los catalizadores con acción desdobladora de agua) son, por ejemplo, el ácido bórico, el anhídrido bórico, el cloruro de zinc, los ácidos para-toluensulfónicos, el cloruro de tionilo, el oxiclорuro de fósforo y asimismo los ácidos polifosfóricos, inclusive el ácido pirofosfórico. Cuando se actúa con el ácido bórico como catalizador, se emplea éste con ventaja en cantidad de 0,5 a 5 % respecto al peso total de la masa reaccional. Pueden también emplearse conjuntamente disolventes orgánicos polares de punto de ebullición alto, como por ejemplo la dimetilformamida y los compuestos oxi alifáticos, eventualmente eterificados, como propilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol o éter dietílico de dietilenglicol, lo mismo que los ésteres de punto de ebullición alto del ácido ftálico, como, por ejemplo, el éster dibutílico de ácido ftálico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Un procedimiento especialmente ventajoso para preparar los derivados aroxazólicos de la fórmula (3) consiste, por ejemplo, en someter los compuestos acílicos obtenidos por condensación de 2 moles de o-aminofenoles de la fórmula
- 20.

387272

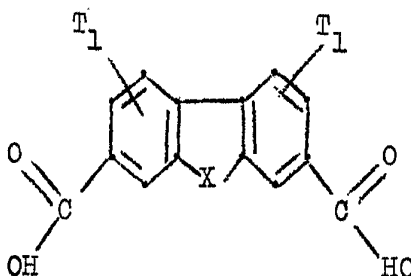


(26)



5. con un ácido dicarboxílico de la fórmula

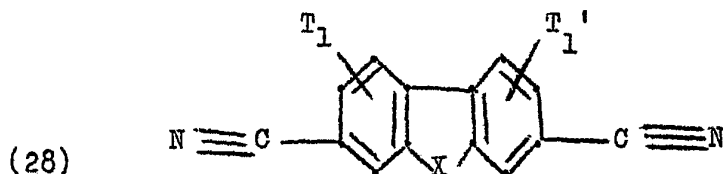
(27)



10. en presencia de agentes desdobladores de agua, a una reacción, sin aislarlos, de cierre del anillo azólico, por tratamiento con los mismos agentes desdobladores de agua de la etapa previa, a temperaturas entre 120 y 350°C.

15. Un procedimiento ventajoso de preparación consiste en hacer reaccionar dinitrilos de la fórmula

- 28 -
387272



5. con o-aminofenoles de las fórmulas (22a) o (22b) a temperaturas elevadas, es decir, a temperaturas de 100 a 350° C (preferentemente, 160 a 260° C). Esta reacción se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de amoníaco (por ejemplo, oxácidos del fósforo pentavalente, como el ácido ortofosfórico) y en una corriente de gas inerte (por ejemplo, corriente de nitrógeno).
- 10.

En calidad de oxácidos del fósforo pentavalentes entran en cuenta, por ejemplo: el ácido polifosfórico, el ácido tiofosfórico y el ácido fosfórico.

15. Normalmente, los reactivos se utilizan en cantidades más o menos equivalentes y los agentes aceptores de amoníaco en cantidades de 1 equivalente o más por mol de amoníaco que se haya de desdoblar; en ocasiones se los puede emplear como disolvente. Se puede actuar lo mismo en una fusión de los componentes que en presencia de disolventes que sean químicamente inertes frente a los partícipes de la reacción. Disolventes de tal índole son, por ejemplo, los compuestos aromáticos clorados, como el triclorobenceno, el diclorobenceno, el bifenilo clorado y asimismo el éter dial-
- 20.

387272



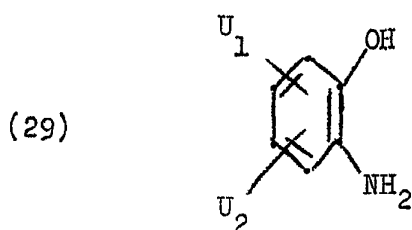
quílico de dietilenglicol.

Los compuestos de la fórmula (1) con grupos de ácido sulfónico en los anillos aromáticos pueden obtenerse también por sulfonación ulterior de los respectivos cuerpos fundamentales.

5.

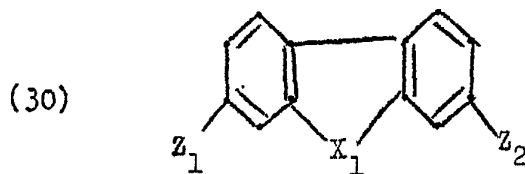
Los compuestos de la fórmula (8) y de las fórmulas subordinadas pueden según esto prepararse convenientemente haciendo reaccionar entre sí, a temperaturas entre 120 y 350° C y preferentemente en presencia de agentes de condensación, alrededor de 2 equivalentes molares del aminofenol de la fórmula

10.



15.

con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula



20.

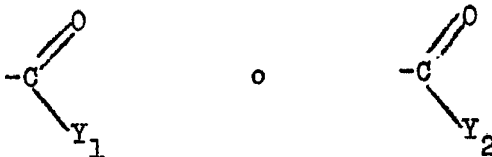
387272

(en estas fórmulas:

U_1 , U_2 y X_1 tienen el mismo significado que antes, mientras que

Z_1 y Z_2 son iguales o diferentes y denotan un grupo -CN o

5.



10.

con el significado de grupo hidroxílico, átomos de halógeno o grupo alcoxílico inferior para Y_1 y/o Y_2),

sirviendo aquí como agentes de condensación, para el caso de que Z_1 y/o Z_2 representen $-C\equiv N$ los oxácidos del fósforo pentavalente, mientras que, para el caso de que Z_1 y/o Z_2 representen un grupo

15.



20.

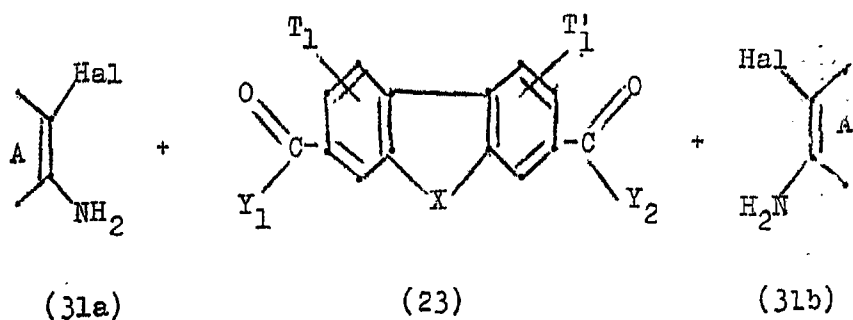
sirven en general como agentes de condensación los que tienen acción desdobladora del agua.

Otro procedimiento, en muchos casos favorable, para



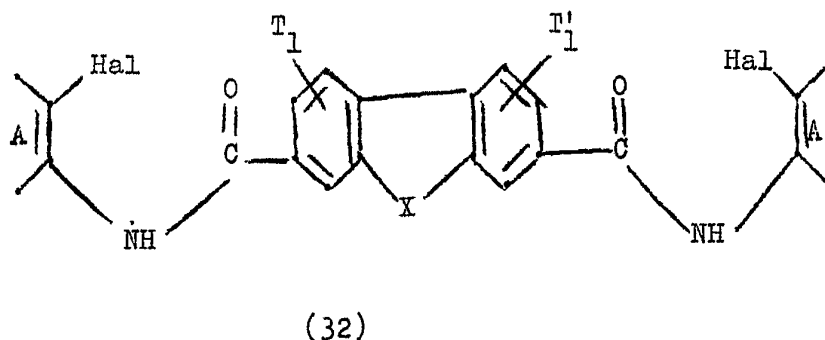
la preparación de los compuestos de la fórmula (1) consiste en condensar o-halogenanilinas con derivados de ácido del dióxido de dibenzotiofeno o dibenzofurano, según el esquema

5.



de acuerdo con métodos ya conocidos, para formar la respectiva amida de ácido

10.



15.

y cerrar consecutivamente el anillo para formar el respectivo derivado bis-benzoxazolílico. La reacción de cierre del anillo se efectúa aquí en presencia de disolventes polares que sean inertes químicamente respecto a los componentes de la



387272

reacción, y asimismo en presencia de agentes aceptores de haluro de hidrógeno y catalizadores cúpricos. En las fórmulas que acaban de exponerse, Hal significa cloro o bromo, mientras que todos los demás símbolos tienen el significado que se les ha atribuido antes.

5.

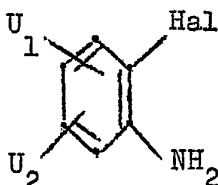
Este procedimiento de preparación resulta muy conveniente para la síntesis de compuestos bis-aroxazolílicos simétricos de la fórmula (8) y de las fórmulas subordinadas.

Para la síntesis de compuestos de la fórmula (8) se condensan según esto alrededor de 2 equivalentes molares de un compuesto de la fórmula

10.

15.

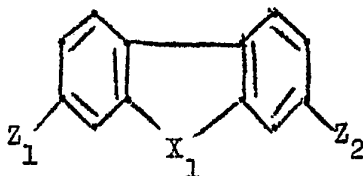
(33)



con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula

20.

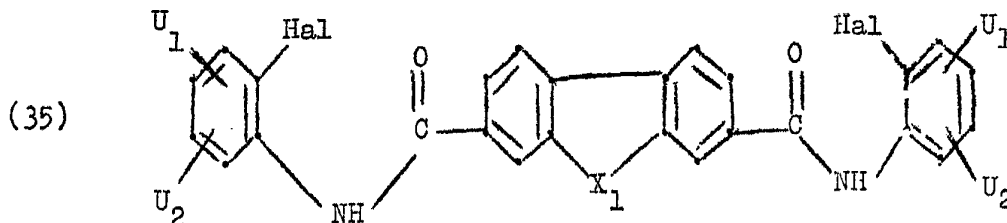
(34)



387272



de manera ya conocida, para formar la amida de ácido



5. (en estas fórmulas:

Hal representa los halógenos cloro o bromo,

mientras que

Y_1 e Y_2 denotan hidroxilo, halógeno o un grupo alquílico inferior).

10. En la segunda etapa se efectúa el cierre del anillo en presencia de disolventes polares, agentes aceptores de haluro de hidrógeno y catalizadores cúpricos para formar los respectivos compuestos benzoxazólicos.

15. En calidad de disolventes polares químicamente inertes respecto a los participantes de la reacción cabe señalar la dimetilformamida, el sulfoxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona o el nitrobenzeno. En calidad de agentes aceptores de haluro de hidrógeno merecen mención: el acetato alcalino, el óxido de magnesio, las bases orgánicas (como la piridina), etcétera. Ejemplos de catalizadores cúpricos son

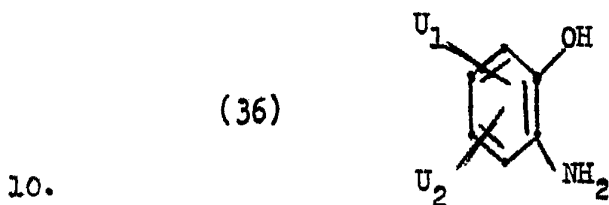
20. el cloruro de cobre monovalente, el cloruro de cobre bivalen-



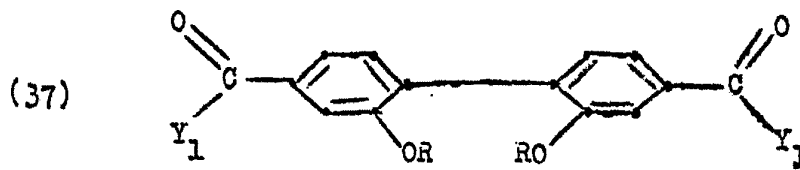
387272

te, el acetato de cobre, los óxidos de cobre, el cobre elemental finamente dividido, etcétera.

5. Una vía interesante para preparar los derivados de benzofurano, por ejemplo los de la fórmula (9) (y fórmulas subordinadas correspondientes), consiste en condensar alrededor de 2 equivalentes molares de un compuesto de la fórmula



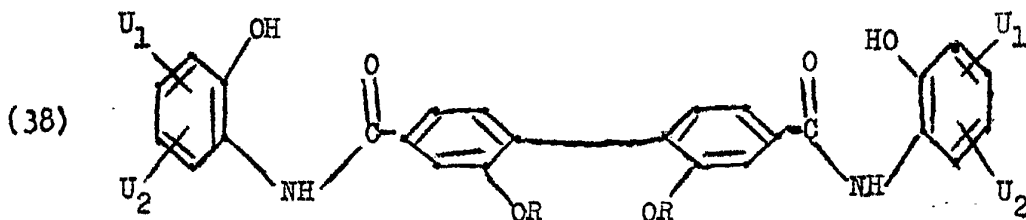
con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula



15. de manera ya conocida, para formar una amida de ácido de la fórmula



387272



(en estas fórmulas:

5. R representa acetilo, alquilo o, preferentemente, hidrógeno e
- Y_1 representa hidroxilo, halógeno o un grupo alcoxi-lico inferior).

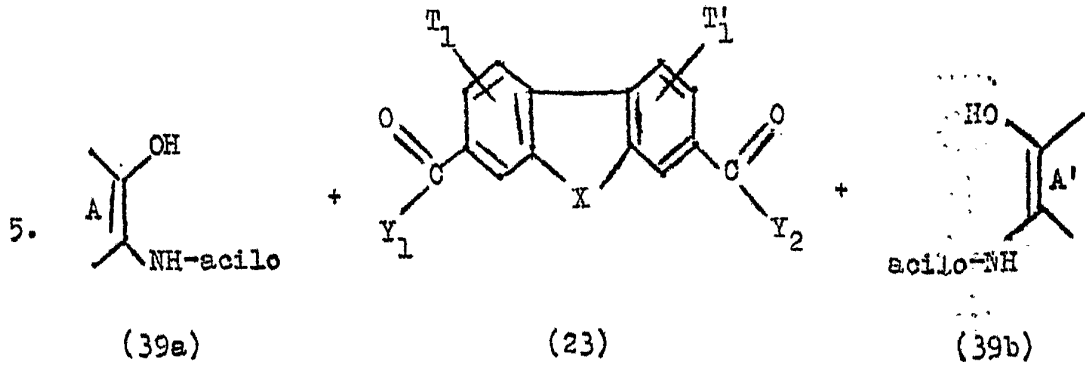
10. En una segunda etapa, se efectúa el cierre del anillo por métodos ya conocidos (véase lo expuesto antes), para formar los respectivos derivados benzoxazólicos, y se procede, simultáneamente al cierre del anillo benzoxazólico o en una tercera etapa separada, al cierre para formar el anillo dibenzofuránico, por calentamiento a temperaturas por encima de 250°C, eventualmente con presión reducida y/o empleo de agentes desdobladores de agua de acción energética, como el ácido polifosfórico, el cloruro de zinc, etcétera.

20. Otras posibilidades de preparación para los compuestos de la fórmula (1) se basan en los esquemas de reacción siguientes:

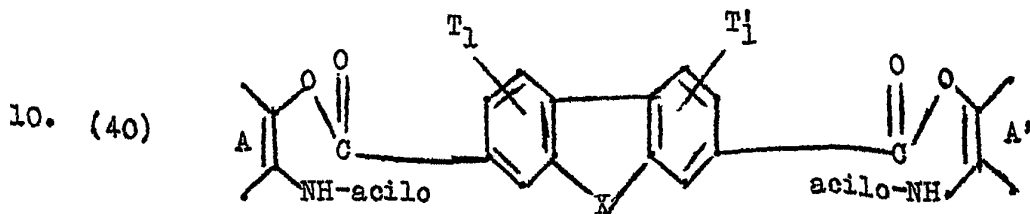
387272



A) Esterificación de



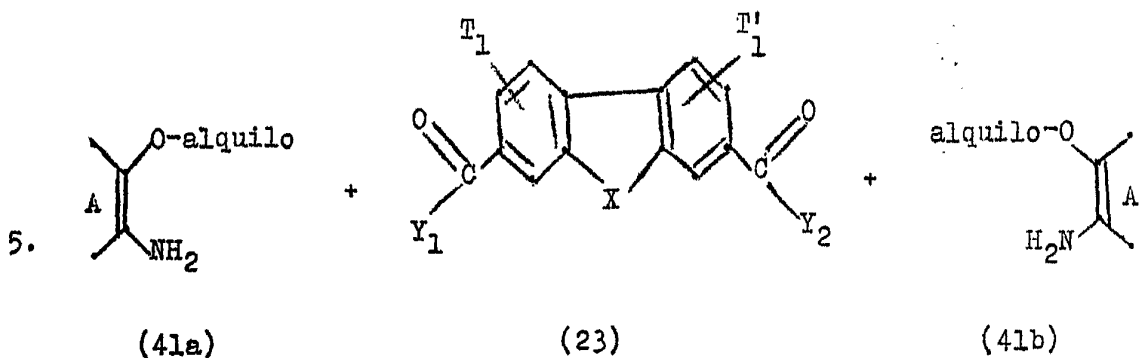
para formar los compuestos de la fórmula



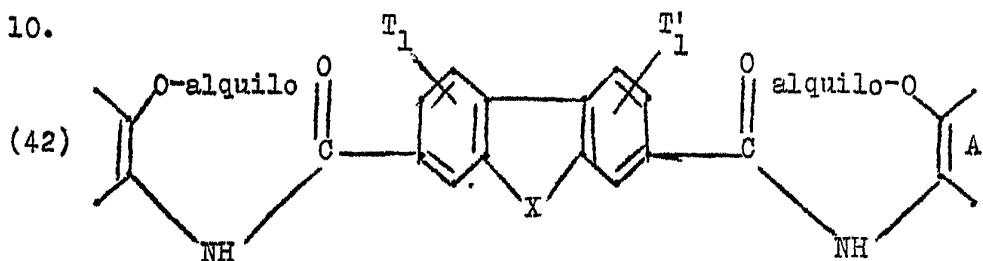
15. y desdoblamiento consecutivo de acilo-OH por calentamiento a temperatura de 150 a 250° C en presencia de ácido polifosfórico o cloruro de zinc, en etilenglicol, por ejemplo, como disolvente, con lo cual se logra el cierre de anillo para formar los compuestos de la fórmula (1).



B) Reacción de



Condensación para formar la
amida de ácido (42), según
los métodos corrientes



15. y cierre del anillo por calentamiento con cloruro de zinc
en la fusión o en solución (por ejemplo, en glicerina, en
etilenglicol o en pequeñas cantidades de agua a temperatura
de 150 a 250° C) o con ácido polifosfórico, eventualmente
con adición de yoduro alcalino a temperatura de 150 a 250° C,



387272

para formar los compuestos de la fórmula (1).

- Los nuevos compuestos de la composición que se ha descrito al principio tienen en forma disuelta o finamente dividida una fluorescencia más o menos marcada. Se los puede emplear para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos de peso molecular alto o bajo y de materiales que contengan sustancias orgánicas.
- 5.

- Cabe señalar aquí a título de ejemplos, sin que la enumeración que sigue implique ninguna limitación al respecto, los grupos siguientes de materiales orgánicos, por lo que atañe a la aclaración óptica de ellos.
- 10.

I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto:

- a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contengan a lo menos un enlace doble de carbono-carbono polimerizable, es decir, sus homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de desintegración, encabezamientos de polimerizado, etcétera, de los cuales cabe señalar como ejemplos:
- 15.
- 20.

polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados, en particular de compuestos acrílicos (como, por ejemplo, ésteres acrílicos, ácidos acrílicos, acrilonitrilo, acrilamidas y sus derivados o sus aná-



387272

- logos metacrílicos) y de hidrocarburos olefínicos (como, por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, estirenos, dienos como, en particular, el butadieno, isopreno, o sea por lo tanto también los cauchos y los polimerizados semejantes a los cauchos, lo mismo que los polimerizados llamados ABS), polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo: ésteres vinílicos, cloruro de vinilo, ácido vinilsulfónico, éter vinílico, alcohol vinílico, cloruro de vinilideno y vinilcarbazol), de hidrocarburos halogenados (cloropreno y etilenos muy halogenados), de aldehidos insaturados y cetonas insaturadas (por ejemplo, acroleína, etcétera), de compuestos alílicos, etcétera, productos de polimerización por injerto (por ejemplo, mediante injerto de monómeros vinílicos), productos de reticulación (por ejemplo, mediante reticuladores bifuncionales o polifuncionales, como el divinilbenceno, los compuestos alílicos polifuncionales o los compuestos de bisacrilo) o productos obtenibles por desintegración parcial (hidrólisis, despolimerización) o modificación de agrupaciones reactivas (por ejemplo, esterificación, eterificación; halogenación y autorreticulación);
- b) Otros productos de polimerización, como los asequibles, por ejemplo, mediante abertura del anillo, como poliamidas del tipo de la policaprolactama; y asimismo polimerizados de formaldehído o polímeros obtenibles lo
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



387272

mismo por poliadición que por policondensación, como poliéteres, politiocéteres, poliacetales y tioplastos.

5. c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, de los cuales cabe citar, a título de ejemplos:
10. poliésteres, saturados (como el tereftalato de polietileno) o insaturados (por ejemplo, policondensados de ácido maleico-dialcohol, así como sus productos de reticulación con monómeros de vinilo yuxtapolimerizables), sin ramificar o ramificados (también a base de alcoholes de mayor valencia; como, por ejemplo, las resinas alquídicas);
15. poliamidas (por ejemplo, adipato de hexametildiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, resinas fenólicas (novolacas), resinas de anilina, resinas de furano, resinas de carbamida y respectivamente también sus precondensados y productos de estructura análoga,
20. policarbonatos, resinas de silicona, etcétera;
- d) Productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y sin reticular) y resinas epóxicas.
- II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres y ésteres mixtos (acetato, propionato) de celu-
- 25.

387272



losa; nitrocelulosa, éter de celulosa, celulosa regenerada (viscosa, celulosa de amoníaco cúprico) o sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.

III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o

5. vegetal; por ejemplo, a base de celulosa, o de proteínas, como lana, algodón, seda, rafia, yute, cáñamo, pieles y pelos, cuero, pastas de madera en división fina, resinas naturales (como la colofonia, y en particular las resinas para barnices), además de caucho, gutapercha, bálata y
10. sus productos de tratamiento ulterior y de modificación (por ejemplo, mediante endurecimiento, reticulación o injerto), productos de desintegración (por ejemplo, mediante hidrólisis o mediante despolimerización) y productos obtenibles por degradación de grupos reactivos (por ejemplo, mediante acilación, halogenación, reticulación, etcétera).
- 15.

- Los materiales orgánicos que entran en cuenta pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración (materias primas, productos semifabricados o productos acabados) y de agregación. Por una parte, pueden hallarse en
20. forma de los más diversos artículos moldeados, o sea, por ejemplo, en forma de cuerpos de extensión predominantemente tridimensional, como bloques, placas, perfiles, tubos, piezas de fundición inyectada o las más diversas piezas de trabajo, recortes o granulados y materias de espuma; en forma
25. de cuerpos de configuración predominantemente bidimensio-



387272

- nal, como películas, láminas, barnices, cintas, revestimientos, impregnaciones y estratificaciones; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos, cerdas o alambres. Por otra parte, dichos
5. materiales aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las más diversas formas de división y de agregación, homogéneas o no homogéneas; por ejemplo, en forma de polvos, de soluciones, de emulsiones, de dispersiones, de látices (por ejemplo, soluciones para barnices y dispersiones de polimerizado), soles, geles, masillas, pastas, ceras, masas para
10. pegamento y masas para espatular, etcétera.

- Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin, fibras de hebra, copos, cinta de extrusión, filamentos textiles, hilados, torcidos, vellón de fibra, fieltros, guatas y artículos de floculación o
15. en forma de tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo como papel, cartones o pastas para papel, etcétera.

- Los compuestos utilizables según este invento tienen también importancia para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, en particular géneros textiles. Siempre que la aclaración óptica según este invento se haya de realizar sobre fibras (las cuales pueden hallarse en forma de fibras de hebra o de fibras sin fin, en forma de madejas, tejidos,
20. géneros de punto, vellones, substratos floculados o materia-
- 25.

387272



- les de vendaje), ello se realiza con ventaja en medio acuoso, en el que el compuesto respectivo se halla en forma finamente dividida (suspensiones, eventualmente soluciones). A veces pueden añadirse para el tratamiento agentes dispersantes, como por ejemplo jabones, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles, lejía residual de celulosa sulfítica o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos (eventualmente, alquilados) con formaldehído. Muy conveniente actuar en baño neutro, débilmente alcalino o ácido. Asimismo es ventajoso que el tratamiento se realice a temperaturas elevadas, de uncs 50 a 100° C, por ejemplo a la temperatura de ebullición del baño o en sus cercanías (alrededor de 90° C). Para la refinación según este invento, entran también en cuenta las soluciones en disolventes orgánicos, como es práctica tintórea en la llamada tintorería con disolventes (termofijación en fular, procedimiento de extracción en máquinas teñidoras de tambor), por ejemplo para los substratos de poliamida y de poliéster.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Los nuevos aclaradores ópticos que cabe emplear según este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de su modelación o durante ella. Así, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados se los puede añadir a la masa de prensa o a la masa de fundición inyectada o, antes de la hilatura, disolver, dispersar o poner de cualquier otro modo en división
- 25.



387272

- fina y homogénea en la masa para hilar. Los aclaradores ópticos pueden agregarse también a las sustancias de partida, a las mezclas de reacción o a los productos intermedios para preparar materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos, o sea también antes de la reacción química o durante ella, por ejemplo en una policondensación (o sea también a precondensados), en una polimerización (o sea también a prepolímeros) o en una poliadición. Los nuevos aclaradores ópticos pueden, como es lógico, utilizarse también en todos los casos en que se combinen de cualquier forma materiales orgánicos del tipo indicado antes con materiales inorgánicos (ejemplos típicos: detergentes, pigmentos blancos en sustancias orgánicas).

- Las nuevas sustancias de aclaración óptica se distinguen por muy buena resistencia térmica, solidez a la luz y solidez a la migración.

- La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos que se ha de emplear según el invento, en relación al material que se haya de aclarar ópticamente, puede variar en amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo, de 0,001 % en peso, puede lograrse un efecto manifiesto y duradero. Pero también pueden emplearse cantidades hasta un 0,5 % en peso y más. Para la mayoría de las necesidades prácticas interesan preferentemente cantidades entre 0,01 y 0,2 % en peso.

387272



Los nuevos compuestos utilizables como aclaradores pueden, por ejemplo, emplearse de la manera siguiente:

5. 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.
10. b) En mezcla con los llamados "carriers", con antioxidantes, agentes antiactínicos, estabilizadores térmicos o blanqueadores químicos, o como adición a los baños de blanqueo.
15. c) En mezcla con reticuladores, aprestantes (como el almidón) o aprestos asequibles por vía sintética; los productos de este invento pueden también añadirse con ventaja a los baños utilizados para lograr un apresto contra el arrugamiento.
20. d) En combinación con detergentes; los detergentes y los aclaradores pueden añadirse por separado a los baños de lavado que se utilicen. También es ventajoso emplear detergentes que contengan mezclados los aclaradores. En calidad de detergentes son aptos, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato (como, por ejemplo, de bencimidazoles sulfonados en el átomo 2 de carbono y substituídos por radicales alquílicos superiores), sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con
25. alcoholes grasos superiores, sales de sulfonatos de alcohol

387272



- graso, ácidos alquilarilsulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxisulfónicos o aminosulfónicos alifáticos. Asimismo puede recurrirse a detergentes no ionógenos (por ejemplo, éteres poliglicólicos que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos, alquilfenoles o aminas grasas superiores).
- 5.
- e) En combinación con materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policondensación o de poliadición) en los que los aclaradores, eventualmente junto con otras sustancias, están incluidos en forma disuelta o dispersa; por ejemplo, en agentes de revestimiento, agentes de impregnación o aglutinantes (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero.
- 10.
- 15.
- f) Como aditivos para los más diversos productos industriales, con el fin de hacerlos aptos para el mercado o de evitar inconvenientes en la capacidad de uso; por ejemplo, como adición de colas, adhesivos, pastas dentífricas, pinturas, etcétera.
- 20.
- g) En combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica (por ejemplo, para la modificación de los matices).
- h) En preparaciones de baños para hilatura, o sea co-

387272



mo aditivos a baños para hilar como los que se emplean para mejorar la capacidad de deslizamiento en la elaboración ulterior de las fibras sintéticas.

5. Los compuestos de la fórmula que se ha indicado al principio pueden utilizarse como escintiladores para diversos fines del arte fotográfico, como para la reproducción electrofotográfica o para la sobresensibilización.

10. Si el procedimiento de aclaración se combina con otros métodos de tratamiento o de refinación, es ventajoso que el tratamiento combinado se efectúe con ayuda de preparados que tengan la estabilidad correspondiente. Tales preparados se caracterizan por contener compuestos aclaradores ópticos de la fórmula general indicada al principio, lo mismo que agentes dispersantes, detergentes, carriers, 15. colorantes, pigmentos o aprestantes.

20. El tratamiento de una serie de substratos fibrosos (por ejemplo, de fibras de poliéster) con los aclaradores de este invento se efectúa convenientemente impregnando dichas fibras con las dispersiones acuosas de los aclaradores a temperaturas inferiores a 75° C (por ejemplo a la temperatura del ambiente) y sometiéndolas a un tratamiento térmico seco, a temperaturas superiores a 100° C, en cuyo caso se recomienda en general secar previamente el material de fibra a temperatura moderadamente alta, por ejemplo a 25. temperaturas desde 60° C a lo menos hasta unos 100° C.

387272



- El tratamiento térmico en estado seco se efectúa entonces ventajosamente a temperaturas entre 120 y 225° C, por ejemplo mediante calentamiento en una cámara secadora, mediante planchado en el intervalo indicado de temperatura o también mediante tratamiento con vapor de agua seco, recalentado. El secado y el tratamiento térmico en seco pueden también efectuarse uno a continuación inmediata del otro o combinados en una sola operación.
- 5.

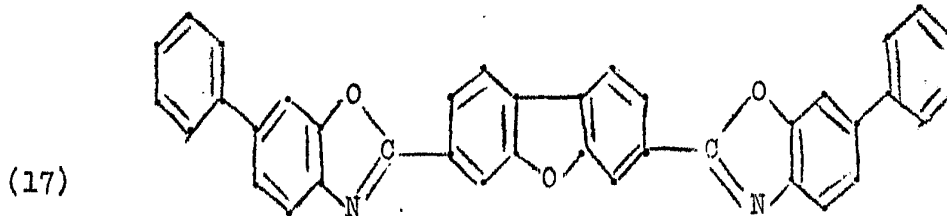
Ejemplo 1

10. Bajo corriente de nitrógeno, se agitan a 80° C 6,0 g de 3,7-dicianodibenzofurano y 13,0 g de 3-hidroxi-4-aminobifenilo en 60 g de ácido polifosfórico, se aumenta la temperatura hasta 210° C en el curso de una hora y se mantiene la solución a esta temperatura por una hora todavía.
15. Después de enfriamiento hasta 100° C, se añaden en una sola porción 200 cc de agua. Se filtra a la temperatura del ambiente el producto precipitado, se le lava con agua y con solución acuosa diluída de carbonato sódico, hasta neutralidad, y se le seca en vacío a 100° C. Después de extracción
20. con dimetilformamida, cristalización en diclorobenceno, sublimación en alto vacío a temperatura de 340 a 380° C y nueva cristalización en triclorobenceno con empleo de tierra decolorante, se obtienen 7,7 g (50 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (17), en forma de hojuelas de color

387272



amarillo pálido y punto de fusión 346 a 347° C.



5. Se llega al mismo producto por el procedimiento que acaba de exponerse si, en lugar del 3,7-dicianodibenzofurano, se utilizan cantidades equivalentes de ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico.

10. Análisis (después de recristalización repetida en triclorobenceno y sublimación): Punto de fusión, 346 a 347° C.



Calculado: C 82,29 H 4,00 N 5,06 O 8,66

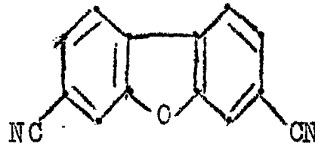
Hallado: C 82,03 H 3,98 N 5,18 O 8,70.

15. El 3,7-diciano-dibenzofurano de la fórmula



387272

(43)



5. empleado como material de partida según la primera variante del procedimiento, puede prepararse así:

10. En baño de hielo, se agitan en 350 cc de agua y 125 cc de ácido clorhídrico concentrado 49,7 g (0,25 moles) de 3,7-diaminodibenzofurano y se tetraaza en el curso de media hora por instilación de una solución de 35,0 g (0,5 moles) de nitrito sódico en 50 cc de agua, a temperatura de 2 a 6° C. La solución diazónica obtenida se instila en el curso de 1 1/2 horas y a temperatura de 10 a 15° C en una solución acuosa de cianuro de cobre (obtenida añadiendo a 15. 250 cc de agua a una solución en 500 cc de agua de 125 g de sulfato de cobre cristalizado). Después de agitar durante 4 horas la mezcla espumante, se la neutraliza a pH 6 con lejía sódica concentrada, se la hierve brevemente, se la 20. enfría y se la filtra. El residuo pardusco se lava repetidamente con agua, se seca y se sublima en alto vacío y a 250° C. El sublimado (35,0 g) se cristaliza en o-diclorobenceno. Se obtienen 30,8 g (= 57 % de la teoría) de agujas amarillentas, con punto de fusión de 324 a 327° C y, des-

387272

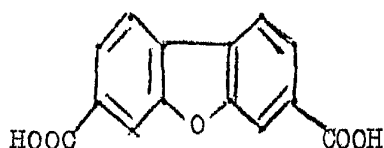


pués de recristalización en sulfóxido de dimetilo, de 333° C.

El ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico de la fórmula

5.

(44)



empleado como producto de partida según la segunda variante del procedimiento, puede prepararse así:

10.

A una solución de 49,0 g de 3,7-dimetildibenzofurano (Helv. 52, -1969-, 1321) en 750 cc de ácido acético glacial, se incorporan en pequeñas porciones, a 50° C y durante unas tres horas, 200 g de trióxido de cromo. Terminada la reacción, se diluye la mezcla con agua, se filtra, se lava el residuo con agua y se le seca.

15.

Para eliminar el ácido 3-metil-dibenzofuran-7-carboxílico (punto de fusión, 291 a 292° C, en ácido acético glacial), se extrae el producto con ácido acético glacial hirviente y se seca el ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico, insoluble.

20.

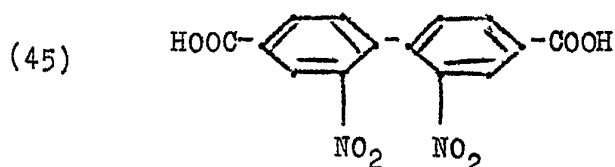
Otra modalidad apropiada para la preparación del compuesto de la fórmula (44) consiste en agitar en reflujo (alrededor de 170° C), durante tres horas, una suspensión



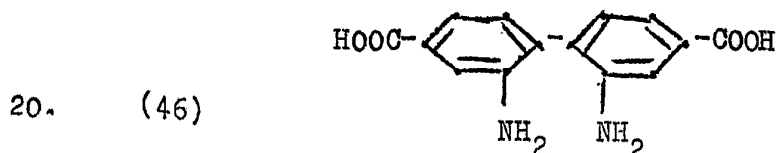
387272

- de 10,9 g (0,05 moles) del 3,7-diciano-benzofurano de la fórmula (43) en 100 cc de ácido sulfúrico al 70 %. Después del enfriamiento, se filtra, se lava el residuo con agua, hasta neutralidad, y se le seca en vacío a 100° C. Se obtienen 10,8 g de ácido dicarboxílico de punto de fusión > 400° C.
- 5.

- Una tercera variante para la preparación del ácido dicarboxílico de la fórmula (44) consiste en diazoar ácido 4-amino-3-nitrobenzoico y convertirlo, por medio de cobre, en el compuesto de la fórmula
- 10.



15. (Punto de fusión, 345°C, con descomposición, en alcohol). La hidrogenación del compuesto dinitro de la fórmula (45) por medio de carbón paladiado conduce al compuesto diamínico de la fórmula



387272



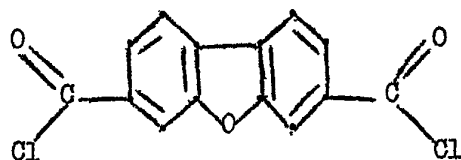
(de punto de fusión 298° C, con descomposición, en alcohol/agua), el cual, por diazoación y calentamiento consecutivo, puede ser convertido en el ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico de punto de fusión > 400° C (en sulfóxido de dimetilo/agua).

5.

Por calentamiento durante 1 1/2 horas del ácido dicarboxílico de la fórmula (44) en cloruro de tionilo, en presencia de 1 % de dimetilformamida y a temperatura de reflujo, se obtiene el cloruro de ácido de la fórmula

10.

(47)



(punto de fusión, 202° C), que cristaliza del tolueno en forma de agujas amarillas.

15.

Ejemplo 2

Se agitan a 220° C, bajo nitrógeno y durante 20 horas, 8,0 g (0,03 moles) de dióxido de 3,7-diciano-dibenzotiofeno y 7,2 g (0,066 moles) de o-aminofenol en 50 g de ácido polifosfórico. Después de breve elevación de la temperatura hasta 250° C, se enfría hasta 100° C y se añaden en una sola porción 100 cc de agua. Se filtra a la temperatura

20.

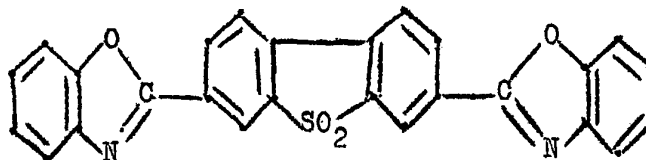
387272



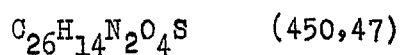
- ordinaria el producto precipitado, se le lava con agua, hasta neutralidad, y se le seca a 120° C. Se obtienen 13,7 g de un producto de color beige y punto de fusión de 395 a 400° C. Por recristalización en sulfóxido de dimetilo y sublimación en alto vacío a 330° C, se obtienen 7,6 g de un polvo de color amarillo pálido y punto de fusión 401 a 402° C, de la fórmula
- 5.

10.

(48)



Análisis: Después de cristalización en sulfóxido de dimetilo, agujetas largas, afieltradas, de color amarillo claro y con punto de fusión de 400 a 401° C.



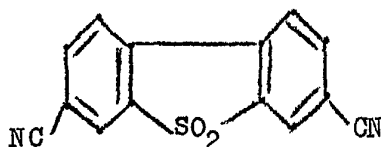
15. Calculado: C 69,32 H 3,13 S 7,12
 Hallado: C 69,21 H 3,10 S 7,41 .

El dióxido de 3,7-diciano-dibenzotiofeno de la fórmula



387272

(49)



5. empleado como producto de partida puede prepararse de modo análogo al utilizado para el 3,7-dicianodibenzofurano, empleando, en vez del 3,7-diaminodibenzofurano, la cantidad correspondiente de bencidinsulfona. A partir de 123 g (0,5 moles) de bencidinsulfona se obtienen, después de la sublimación en alto vacío, 46,3 g (35 % de la teoría; después de cristalización en sulfóxido de dimetilo, 40,6 g)
10. de agujas de color amarillo claro y punto de fusión $> 400^{\circ}\text{C}$.

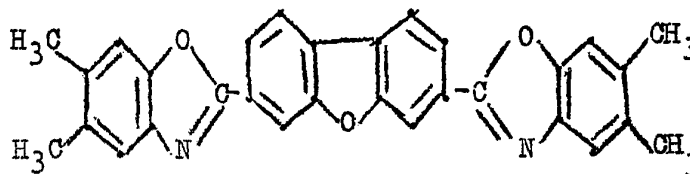
Ejemplo 3

15. Se procede de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, pero condensando el 3,7-dicianodibenzofurano con 4,5-dimetil-2-aminofenol (10 % de exceso) en lugar de hacerlo con 3-hidroxi-4-aminodifenilo. Se obtienen así, después de sublimación en alto vacío a 380°C y cristalización en triclorobenceno, 8,6 g (75 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

387272

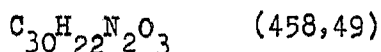


(50)



de punto de fusión 390 a 400° C.

5. Análisis: Después de recristalización en triclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, agujetas afieltradas, de color amarillo pálido.



Calculado: C 78,58 H 4,84 N 6,11

10.

Hallado: C 78,55 H 4,92 N 6,05.

Ejemplo 4

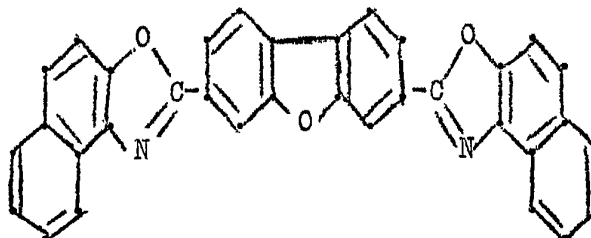
15. Se agita durante 1 1/2 horas a 160° C y luego durante 20 horas a la temperatura de reflujo una mezcla de 5,2 g de ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico, 7,0 g de 1-aminonafte-
no-2, 0,15 g de ácido bórico, 0,05 g de piperidina y 40 cc de triclorobenceno, con lo que se destila un poco de agua de reacción y disolvente. Después del enfriamiento, se filtra, se lava con isopropanol el residuo, de color beige, se le seca y se le fracciona por sublimación en alto vacío. Se de-
20. secha un precursor de color pardo que se sublima a 250° C,



387272

mientras que entre 250 y 400° C se subliman 4,7 g de un producto difícilmente soluble, de la fórmula

(51)



5.

en forma de polvo verdoso, con punto de fusión de 385 a 400°C. Se hierve este polvo con sulfóxido de dimetilo y triclorobenceno y se le vuelve a sublimar; se obtiene un producto de color amarillo verdoso pálido, con punto de fusión de 393 a 394° C.

10.

Análisis: $C_{34}H_{18}N_2O_3$ (502,50)

Calculado: C 81,26 H 3,61 N 5,58

Hallado: C 80,81 H 3,51 N 5,54

Ejemplo 5

15.

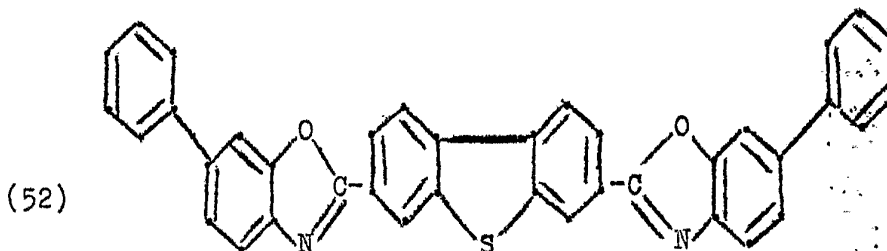
Procediendo de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se condensan 12,2 g de 3-hidroxi-4-aminobifenilo con 6,45 g de dicianodibenzotiofeno en lugar del 3,7-dicianodibenzofurano. Se obtienen 17,5 g de un producto que, después de purificado por sublimación en alto vacío y cristalizado en sulfóxido de dimetilo, triclorobenceno y metilpirro-

20.

387272



lidona, muestra un punto de fusión de 320 a 321° C (cristales de color amarillo claro) y que corresponde a la fórmula



5.

Análisis: $C_{38}H_{22}N_2O_2S$ (570,67)

Calculado: C 79,98 H 3,89 N 4,91

Hallado: C 79,91 H 3,88 N 5,14 .

10. El 3,7-dicianodibenzotiofeno empleado como material de partida se prepara a partir de 3,7-diaminodibenzotiofeno procediendo de manera análoga a la que se ha descrito para la preparación del 3,7-dicianodibenzofurano (véase el Ejemplo 1). Se obtienen cristales de color amarillo pálido y punto de fusión de 356 a 358° C (después de recristalización en triclorobenceno y sublimación en alto vacío).
- 15.

Análisis: $C_{14}H_6N_2S$ (234,28)

Calculado: C 71,77 H 2,58 N 11,96

Hallado: C 71,53 H 2,62 N 11,90

387272



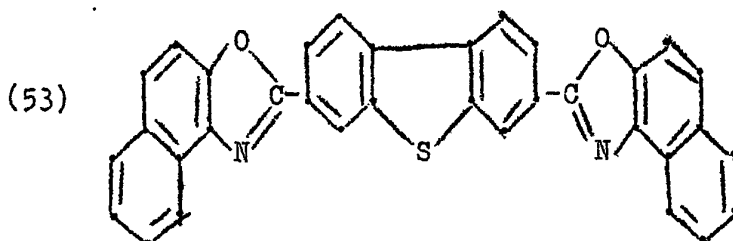
Ejemplo 6

5. Se calientan en reflujo 8,2 g de ácido dibenzotiofen-3,7-dicarboxílico, 50 cc de clorobenceno, 20 cc de cloruro de tionilo y 0,5 cc de dimetilformamida y se destila gradualmente el cloruro de tionilo sobrante. Terminado el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, se enfría la solución, se separa por filtración el cloruro de ácido precipitado y se le seca.

10. Se agita a 150° C durante una hora una mezcla de 6,7 g de este cloruro de ácido 7,5 g de 1-amino-2-nafteno y 80 cc de triclorobenceno anhidro. A la suspensión espesa de la amida de ácido originada se añaden todavía 0,15 g de ácido bórico y 0,05 g de piperidina y se calienta por tres horas a temperatura de reflujo, mientras se destila el agua de reacción junto con un poco de triclorobenceno. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se filtra, se seca el residuo y se sublima en alto vacío a 360° C. Se obtienen 2,7 g de un producto que, después de recristalización en sulfóxido de dimetilo y triclorobenceno y de sublimación consecutiva en alto vacío, se presenta en forma de cristales de color amarillo verdoso y punto de fusión 20. 378° C y que corresponde a la fórmula



387272



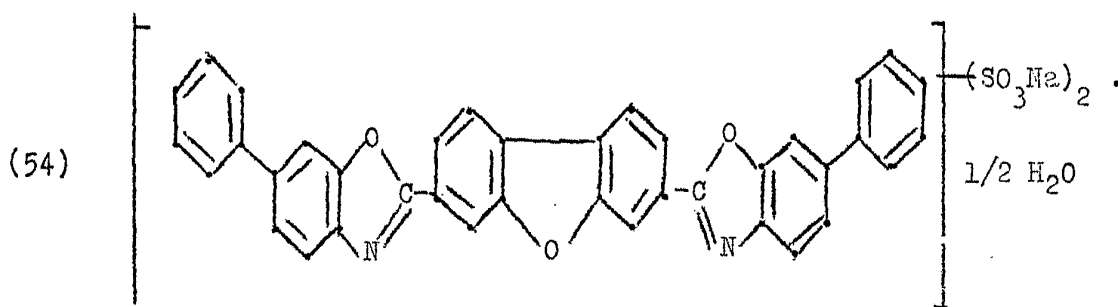
5. El ácido dibenzotiofen-3,7-dicarboxílico (punto de fusión, $> 400^{\circ}$ C) empleado como material de partida puede prepararse por saponificación del 3,7-diciano-dibenzotiofeno de manera análoga a la saponificación del 3,7-diciano-dibenzofureno (Ejemplo 1).

10.

Ejemplo 7

Se agitan durante 15 horas a la temperatura del ambiente 5,6 g del compuesto de la fórmula (17) en 50 cc de ácido sulfúrico concentrado. Se vierte la solución cuidadosamente en 500 cc de agua helada y se la neutraliza con lejía sódica al 30 % (unos 175 cc). Después de hervir brevemente y enfriar, se separa por filtración el producto precipitado se le lava repetidamente con agua y se le seca. Se obtienen 6,4 g de un producto de color amarillo pálido y de la fórmula

387272

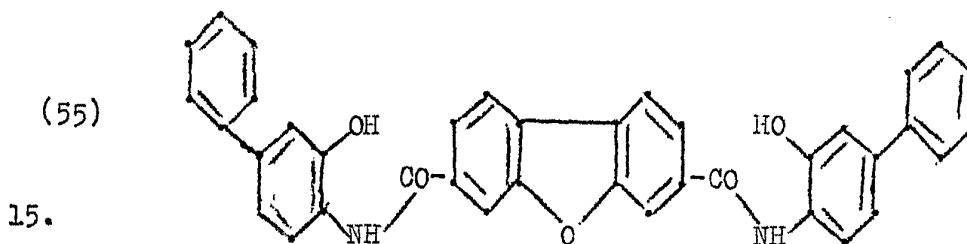


Análisis: C₃₈H₂₁N₂Na₂O_{9,5}S₂ (767,70)

5.	Calculado:	C 59,54	H 2,76	N 3,65	S 8,35
	Hallado:	C 59,22	H 2,87	N 3,75	S 8,71 .


Ejemplo 8

10. A temperatura de 150 a 170° C, se agitan 5,9 g (0,02 moles) de cloruro de ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico (véase la fórmula 47) y 7,4 g (0,04 moles) de 3-hidroxi-4-aminobifenilo en 50 cc de bifenilo clorado ("Aroclor 1221", de la Monsanto; contiene 21 % de cloro). Se precipita así la amida de ácido amarilla de la fórmula



387272



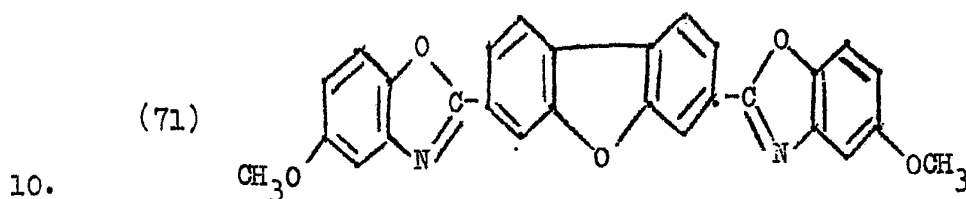
For- mula n°	U ₅ =	U ₆ =	U ₇
	H-	CH ₃ -	H-
	CH ₃ -	H-	CH ₃ -
	Cl-	H-	(CH ₃) ₃ -C-
5.	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -(CH ₃) ₂ C-	H-	H-
	C ₆ H ₅ -(CH ₃) ₂ C-	H-	H-
		H-	H-
	(CH ₃) ₃ C-	H-	H-
	CN-CH ₂ -CH ₂ -	H-	H-
10.	H-	CH ₃ OOC-	H-
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -	H-	H-
	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	H-	(CH ₃) ₃ C-CH ₂
	H-	C ₆ H ₅ O-	H-
	H-	Cl-	H-
15.	C ₂ H ₅ OOC-	H-	H-
	CH ₃ -SO ₂ -	H-	H-

387272



Ejemplo 9

Se procede de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 8, pero con adición de 0,5 g de ácido bórico para la segunda fase de reacción y con empleo de 0,04 moles de 2-amino-4-metoxifenol o de 3-amino-4-hidroxibifenilo en lugar del 3-hidroxi-4-aminobifenilo. Se obtienen los respectivos compuestos de las fórmulas (71) y (72):



Punto de fusión: 320 a 322° C después de sublimación en alto vacío y cristalización en N-metilpirrolidona y triclorobenceno.

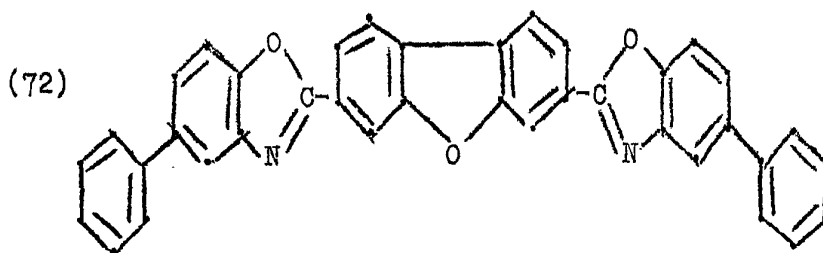
15. Análisis: $C_{28}H_{18}N_2O_5$ (462,44)

Calculado: C 72,72 H 3,92 N 6,06

Hallado: C 72,55 H 4,10 N 6,11 .



387272



5. Punto de fusión: alrededor de 400° C (turbio) después de sublimación fraccionada en alto vacío y cristalización en triclorobenceno.

Análisis: $C_{38}H_{22}N_2O_3$ (554,57)

Calculado: C 82,29 H 4,00 N 5,06

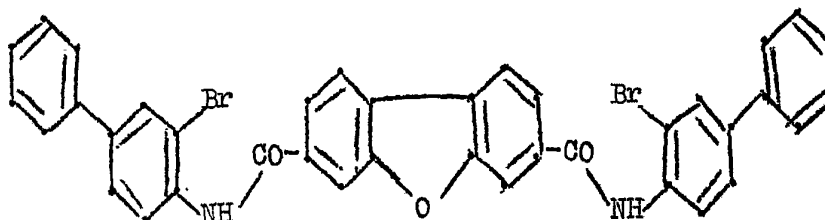
10. Hallado: C 82,15 H 3,97 N 5,05 .

Ejemplo 10

15. Se calientan a 180° C durante una hora 2,95 g (0,01 mol) de cloruro de ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico de la fórmula (22) y 5,0 g (0,02 moles) de 3-bromo-4-aminobifenilo en 50 cc de diclorobenceno. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se filtra por succión, se lava el residuo con tolueno y se seca. Se obtienen 6,9 g (96 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



387272



(73)

5. en forma de cristales incoloros, de punto de fusión 316 a 317° C (recristalizados en dimetilformamida).

Análisis: $C_{38}H_{24}Br_2N_2O_3$ (716,43)

Calculado: C 63,71 H 3,38 N 3,91

Hallado: C 63,91 H 3,36 N 3,91 .

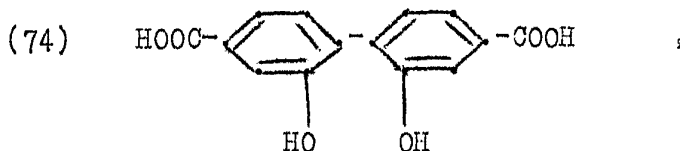
10. Se calienta en ebullición durante 5 horas, bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 2,9 g del compuesto de la fórmula (73), 1,0 g de acetato de cobre, 0,2 g de cobre en polvo, 50 cc de dimetilformamida y 5 cc de piridina. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se
15. separa por succión el producto precipitado, se le lava dos veces con 5 cc cada vez de dimetilformamida y se le seca. Se obtienen 2,1 g (95 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (17), que, después de recristalización en triclorobenceno, empieza a fundir a 340° C.



387272

Ejemplo 11

Se calientan a temperatura de reflujo por una hora 1,37 g del ácido dicarboxílico de la fórmula

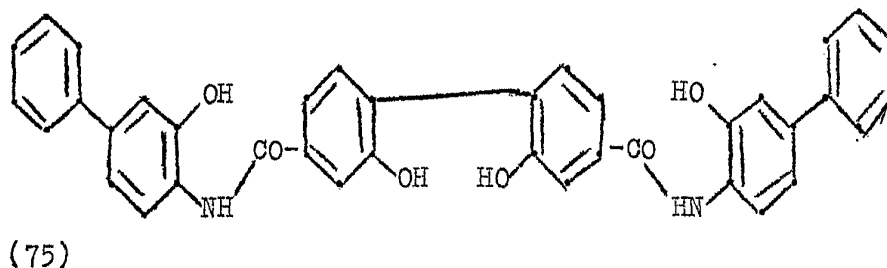


5.

13 cc de cloruro de tionilo y 0,1 cc de dimetilformamida y se extrae por succión en vacío el exceso de cloruro de tionilo. Al cloruro de ácido formado se añaden 1,85 g de 3-hidroxí-4-aminobifenilo y 30 cc de bifenilo clorado ("Aroclor 1221" de la Monsanto; contenido de cloro, 21 %) y se calienta la mezcla a 180° C. Terminado el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, se añaden a la suspensión espesa de la amida de ácido formada, de la fórmula

10.

15.

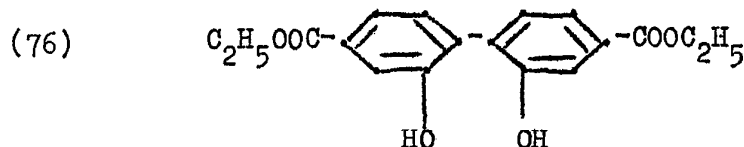


387272



- 0,2 g de ácido bórico y se aumenta la temperatura hasta 280-290° C, mientras se introduce nitrógeno. Se destilan en el curso de 2 a 3 horas 15 cc de disolvente junto con el agua de reacción formada y, después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se separa por filtración el precipitado, se le lava con dimetilformamida y se le seca. Se obtienen 0,7 g de un producto fundente por encima de 400° C, al que se sublima durante unas 40 horas a 380° C y en alto vacío. El sublimado consta de 0,3 g del compuesto de la fórmula (17), de punto de fusión 340 a 343° C (turbio).
- 5.
- 10.

Si en lugar del ácido dicarboxílico de la fórmula (74) se condensa su éster de la fórmula



15. con 3-hidroxi-4-amino-bifenilo en ácido polifosfórico como en el Ejemplo 1, se obtiene, después de sublimación en alto vacío a 380° C, igualmente el compuesto de la fórmula (17).

El éster de ácido dicarboxílico de la fórmula (76) (punto de fusión, 209 a 210° C, de alcohol) empleado como producto de partida se obtiene por reacción del ácido dicarboxílico (fórmula 74) con cloruro de tionilo y ebulli-

20.

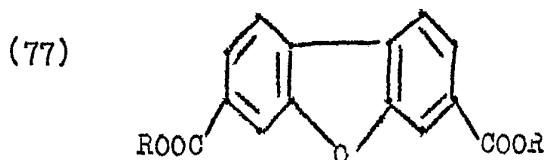
387272



- ción con alcohol del cloruro de ácido formado. El ácido dicarboxílico de la fórmula (74) se prepara por hidrólisis del 2,2'-dicloro-4,4'-diciano-bifenilo (punto de fusión, 169° C, de percloroetileno) con lejía sódica al 50 %, a 290° C y en autoclave. Por último, el 2,2'-dicloro-4,4'-diciano-bifenilo se obtiene por reacción de 2,2'-diclorobencidina, diazoada, con cianuro de cobre según Sandmeyer.
- 5.

Ejemplo 12

- Si en el Ejemplo 8 se reemplaza el cloruro de ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico por 0,04 moles del respectivo éster metílico o etílico de la fórmula
- 10.

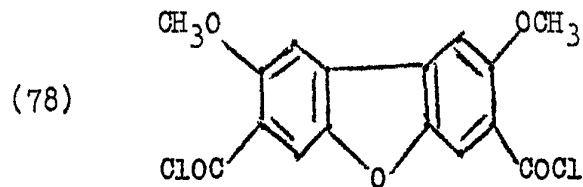


15. (77a) R = -CH₃ punto de fusión, 246° C (en clorobenceno)
- (77b) R = -C₂H₅ punto de fusión, 154° C (en alcohol) y se añaden todavía 0,5 g de ácido bórico y 1 g de piridina, se obtiene igualmente el compuesto de la fórmula
20. (17).

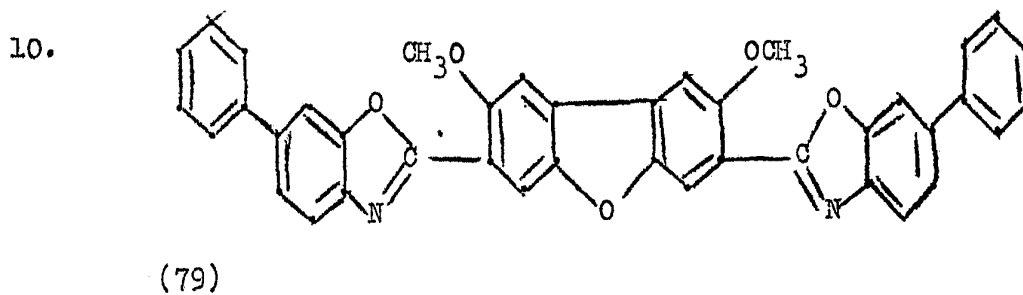


Ejemplo 13

Si en el Ejemplo 8 se reemplaza el cloruro de ácido benzofuran-3,7-dicarboxílico por la cantidad equivalente del derivado 2,8-dimetoxílico de la fórmula



y se añade todavía 7 % (respecto al compuesto dimetoxílico de la fórmula 38) de ácido bórico, se obtiene el compuesto de la fórmula



15. en forma de hojuelas brillantes y amarillentas, de punto de fusión $> 400^{\circ} \text{C}$ (en triclorobenceno; sublimación en alto vacío).

387272



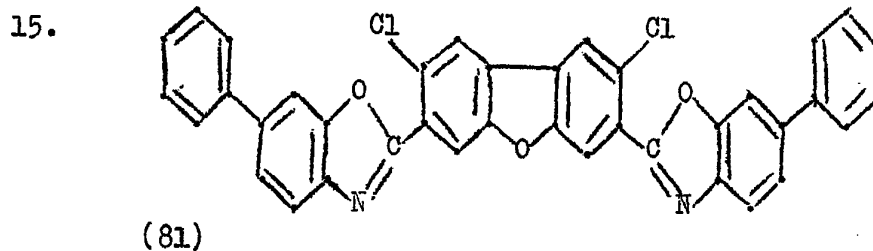
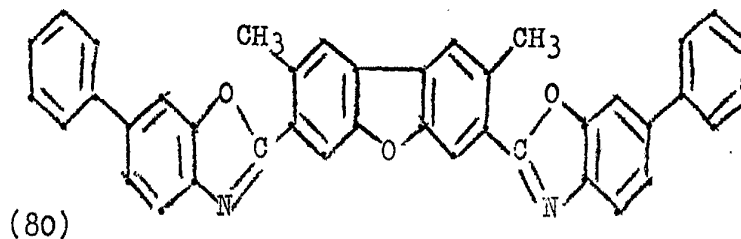
Análisis: $C_{40}H_{26}N_2O_5$ (614,62)

Calculado: C 78,16 H 4,26 N 4,56

Hallado: C 78,07 H 4,03 N 4,43 .

5. El cloruro de ácido 2,8-dimetoxi-3,7-dicarboxílico de la fórmula (78), de punto de fusión 230 a 233° C, empleado como producto de partida, se obtiene por cloración del ácido 2,8-dimetoxi-dibenzofuran-3,7-dicarboxílico con pentacloruro de fósforo en xileno hirviente.

10. De manera completamente análoga pueden prepararse los compuestos



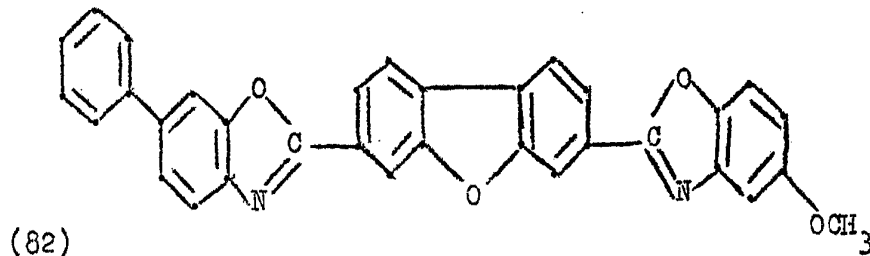
387272



Ejemplo 14

Se procede de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 8 pero con empleo de 11,7 g (0,04 moles) de cloruro de ácido dibenzofuran-3,7-dicarboxílico, 7,4 g (0,04 moles) de 3-hidroxi-4-amino-bifenilo y 5,6 g de 2-amino-4-metoxifenol en 100 cc de bifenilo ("Aroclor"; contenido de cloro, 21 %), así como 0,5 g de ácido bórico para la segunda fase.

Después de recristalizar en triclorobenceno con ayuda de tierra decolorante, se obtienen 19,6 g de una mezcla de los compuestos de las fórmulas (17), (71) y



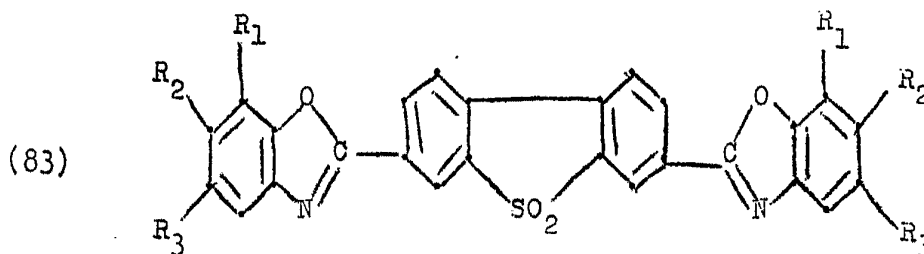
15. de punto de fusión 270 a 288° C.

387272



Ejemplo 15

De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 2 se condensa a temperatura de 220 a 230° C, durante 2 horas, dióxido de 3,7-diciano-dibenzotiofeno de la fórmula (49) con aminofenoles substituidos, en ácido polifosfórico. Se obtienen así los benzoxazoles de las fórmulas (84) a (88) correspondientes a la fórmula general



387272



Fór- mula	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fu- sión en °C (recristali- zado de	Análisis fórmula bruta (peso molecular) calculado / hallado
(84)	H	H	CH ₃	>400 (triclora- benceno)	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (478,52) C 70,28 H 3,79 N 5,85 C 70,16 H 3,76 N 5,73
(85)	H	CH ₃	H	>400 (triclora- benceno)	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (478,52) C 70,28 H 3,79 N 5,85 C 70,31 H 3,73 N 5,91
(86)	H	CH ₃	CH ₃	>400 (triclora- benceno)	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (506,58) C 71,13 H 4,38 N 5,53 C 71,20 H 4,26 N 5,28
(87)	CH ₃	H	CH ₃	>400 (triclora- benceno)	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (506,58) C 71,13 H 4,38 N 5,53 C 71,03 H 4,38 N 5,75
(88)	H	H	Cl	>400 (Aroclor 1221)	C ₂₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ S (519,36) N 5,39 N 5,46

387272



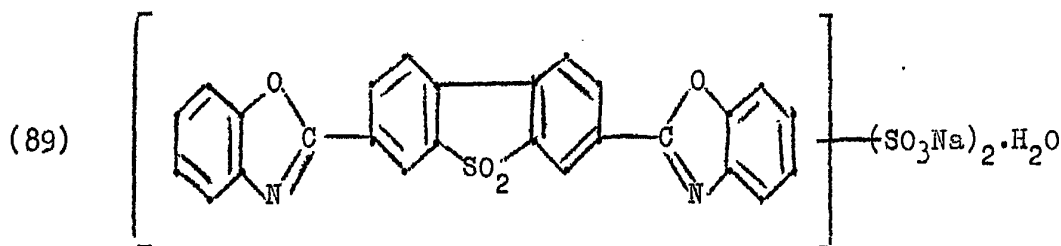
Ejemplo 16

Se agitan durante 2 1/2 horas 2,5 g del compuesto de la fórmula (48) en 25 cc de óleum al 25 %, a la temperatura del ambiente. Se vierte la solución en unos 250 g de hielo y se separa por succión el ácido disulfónico precipitado en forma voluminosa.

5.

Se suspende este ácido en agua y se neutraliza a la temperatura de ebullición con lejía sódica al 30 %. Después del enfriamiento, se separa por succión la sal disódica resultante y se la recristaliza en agua/alcohol (25 cc / 6 cc) con ayuda de carbón activo. Después de secar, se obtienen 2,9 g de un producto amarillento, de la fórmula

10.



15. el cual se disuelve en agua con fluorescencia azul.

Análisis: $C_{26}H_{14}N_2Na_2O_{11}S_3$ (672,56)

Calculado: C 46,43 H 2,10 N 4,17 S 14,30

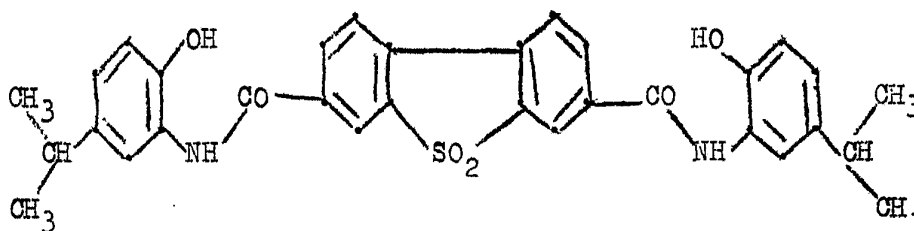
Hallado: C 46,47 H 2,21 N 3,95 S 14,11 .



387272

Ejemplo 17

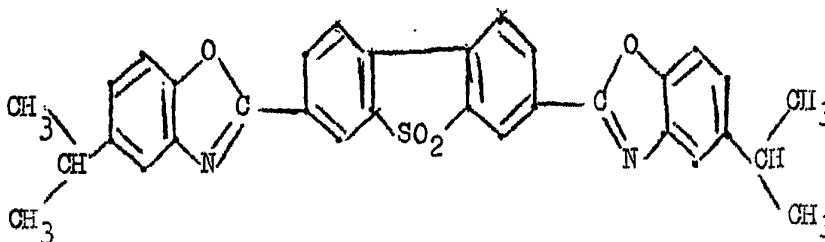
- Se agitan a temperatura de 150 a 170° C en 50 cc de bifenilo clorado ("Aroclor 1221", de la Monsanto; contiene 21 % de cloro) 6,8 g (0,02 moles) de dióxido de dibenzotiofeno -dicloruro de ácido 3,7-dicarboxílico y 6,1 g (0,02 moles) de 2-amino-4-isopropilfenol. Se precipita así la amida de ácido amarilla de la fórmula



(90)

10. en forma voluminosa. Terminado el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, se calienta la mezcla a temperatura de ebullición (275 a 285° C) y con introducción de nitrógeno, por una hora aproximadamente, y se destilan algunos centímetros cúbicos de disolvente junto con el agua formada. La amida de
15. ácido entra así completamente en solución y después del enfriamiento hasta la temperatura ordinaria cristaliza el compuesto dibenzoxazolílico. Después de filtrar por succión, lavar por dos veces con 30 cc de dimetilformamida cada vez y por dos veces con 30 cc de alcohol cada vez, se obtienen
20. 8,8 g (82 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

387272



(91)

5. en forma de agujetas afieltradas, amarillas, de punto de fusión 303° C (después de recristalización por dos veces en clorobenceno).

Análisis: $C_{32}H_{26}N_2O_4S$ (534,63)

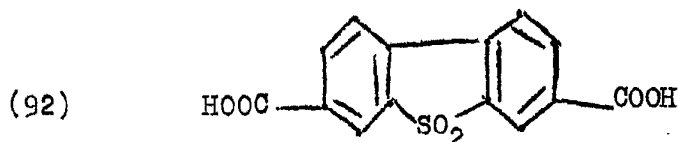
Calculado: C 71,89 H 4,90 N 5,24

10. Hallado: C 71,79 H 4,86 N 5,14.

El dióxido de dibenzotiofeno-cloruro de ácido 3,7-dicarboxílico empleado como material de partida puede prepararse así:

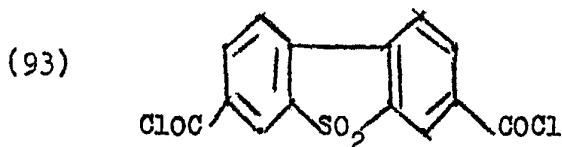
15. Se calientan a 150° C y agitando, durante tres horas, 50,3 g de dióxido de 3,7-diciano-dibenzotiofeno en 400 cc de ácido sulfúrico al 78 %. Como ello el nitrilo entra en solución y se segrega el ácido dicarboxílico de la fórmula

387272



Después del enfriamiento se separa por succión este ácido dicarboxílico, se le lava con agua, hasta neutralidad, y se le seca en vacío a 100° C. Se obtienen 55,6 g (96 % de la teoría) de un polvo incoloro, de punto de fusión > 400° C, recristalizable en dimetilformamida.

10. 55,5 g del ácido dibenzotiofen-3,7-dicarboxílico bruto así obtenido se calientan despacio, a temperatura de reflujo y agitando, en 180 cc de oxiclorigenato de fósforo y 112 g de pentaclorigenato de fósforo. Terminado el desdoblamiento de ácido clorhídrico, se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo por una hora todavía y luego se la concentra en vacío y a 100° C, hasta sequedad. Se obtienen 62,3 g del cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula



387272



en forma de polvo casi incoloro, de punto de fusión 209 a 210° C.

Después de recristalización en xileno: punto de fusión, 213° C.

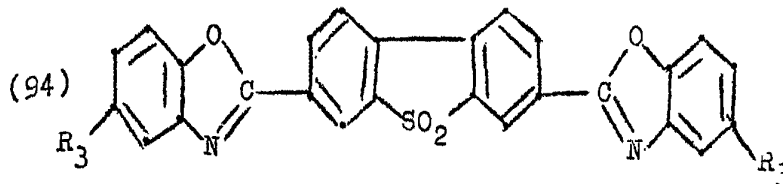
5. Análisis: $C_{14}H_6Cl_2O_4S$ (341,17)

Calculado: C 49,29 H 1,77 S 9,40

Hallado: C 49,42 H 1,86 S 9,53 .

Ejemplo 18

10. De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 17, se obtienen los dibenzoxazoles siguientes, de las fórmulas (95) a (99), correspondientes a la fórmula general



387272



Fórmula nº	R ₃	Punto de fusión, °C (recristalizado de)	Análisis fórmula bruta (peso molecular) calculado / hallado
(95)	<chem>CC(C)N(C)N(C)C</chem>	324 (diclorobenceno)	$C_{42}H_{46}N_2O_4S$ (674,90) C 74,75 H 6,87 N 4,15 C 74,46 H 6,76 N 4,09
(96)	<chem>Cc1cc(C)cc(Cl)c1</chem>	283 (clorobenceno)	$C_{44}H_{34}N_2O_4S$ (686,83) C 76,95 H 4,99 N 4,08 C 76,74 H 5,03 N 4,20
(97)	<chem>Cc1cc(C)c(Cl)cc1</chem>	332 (diclorobenceno)	$C_{38}H_{34}N_2O_4S$ (614,76) C 74,24 H 5,57 N 4,56 C 74,32 H 5,48 N 4,43
(98)	<chem>Cc1cc(C)c(Cl)cc1</chem>	355 (clorobenceno)	$C_{34}H_{30}N_2O_4S$ (562,69) C 72,58 H 5,37 N 4,98 C 72,59 H 5,37 N 5,11
(99)	$CN-CH_2-CH_2-$	262 (sublimado, dimetilformamida)	$C_{32}H_{20}N_4O_4S$ (556,60) N 10,07 N 9,78

387272



Según las indicaciones del procedimiento que se ha descrito pueden prepararse también los bis-benzoxazoles de la fórmula (83) con el significado de $R_2 = \text{hidrógeno}$, lo mismo que los compuestos de las fórmulas (121) a (124), que se reseñan en la tabla que sigue.

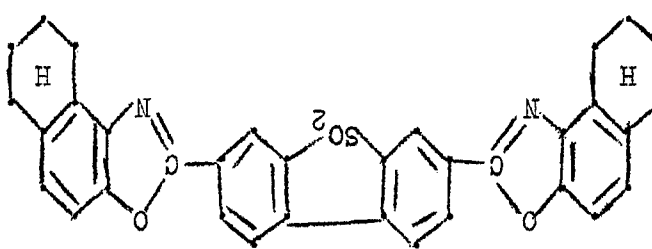
5.

Fórmula Nº	R_1	R_3
(100)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-H
(101)	-H	$-\text{C}_6\text{H}_5$
(102)	-H	$-\text{OCH}_3$
(103)	-H	$-\text{OC}_6\text{H}_5$
(104)	-H	$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
(105)	$-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_3$
(106)	-H	$-\text{C}_2\text{H}_5$
(107)	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$

387272



Formula No	R ₁	R ₃
(108)	-H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
(109)	-H	-CH ₂ -C ₆ H ₅
(110)	-H	-SO ₂ -CH ₃
(111)	-CH ₃	-H
(112)	-H	-COO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
(113)	-CH ₃	-Cl
(114)	-C(CH ₃) ₃	-H
(115)	-H	-C(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
(116)	-H	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃
(117)	-CH ₃	-C-(CH ₃) ₃
(118)	-Cl	C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₃

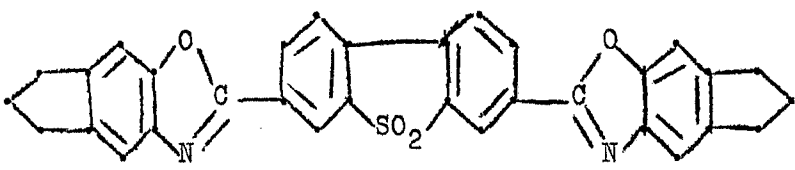
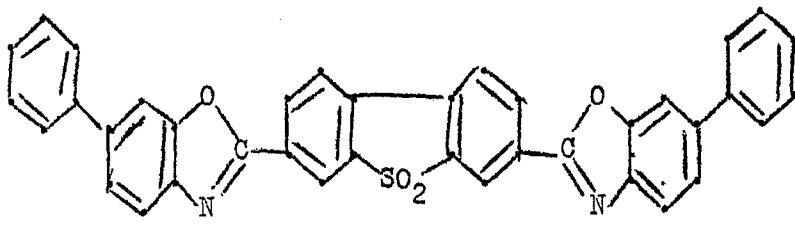
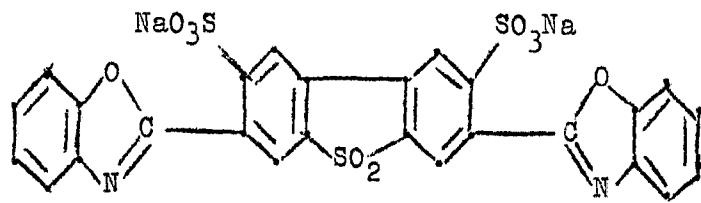
Formule No	R ₁	R ₂	
(121)			
(120)	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃		
(119)	-C(CH ₃) ₃	-Cl	
	R ₂		R ₃

387272



387272



Fórmula No	
(122)	
(123)	
(124)	

387272



Ejemplo 19

- Se mezclan íntimamente 100 partes de un granulado a base de poliéster de ácido tereftálico y etilenglicol con 0,05 partes, cada vez, de uno de los compuestos de las fórmulas (17), (50), (51), (52), (53), (71), (84), (85), (87) (88), (91), (95), (96), (97), (98), (105) o (117) y se funde la mezcla a 285° C y agitando. Después de hilar la masa por las hileras usuales, se obtienen fibras de poliéster intensamente aclaradas, con excelente solidez a la luz.
- 5.

Ejemplo 20

- En un tambor giratorio se mezclan durante 12 horas 10 000 partes de una poliamida en forma de recortes (hecha de manera conocida a partir de adipato de hexametilendiamina) con 30 partes de dióxido de titanio (modificación de rutilo) y 2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (17), (51), (54), (71) o (72). Los recortes así tratados se funden con exclusión del oxígeno del aire y se hila esta fusión. Los hilos resultantes muestran buen efecto de aclaración.
- 10.
- 15.

Ejemplo 21

- Se fulardea en frío un tejido de poliéster (por ejemplo, "Daaron") con una dispersión acuosa que contiene, por litro de líquido, de 0,1 a 3 g de uno de los compues-
- 20.

387272



5. tos de la fórmula (17) o (91) y 1 g de un producto de adición a base de unos 8 moles de óxido de etileno y 1 mol de octilfenol. Se seca a 70-80° C y se revela a 200-230° C, en un tiempo de unos segundos a 2 minutos según la temperatura. El material así tratado muestra un grado de blancura notablemente superior al del material no tratado.

Ejemplo 22

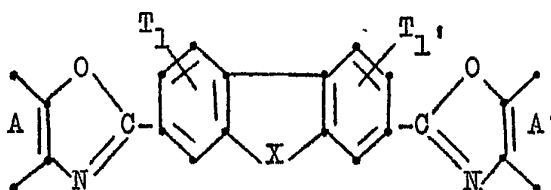
10. A 60° C y con la relación de baño de 1 : 40, se introduce un tejido fibroso de poliamida-6 en un baño que contiene (respecto al peso de género) 0,2 % de uno de los aclaradores de las fórmulas (54) o (89) y, por litro 1 g de ácido acético al 80 % y 0,25 g de un producto de adición de 30 a 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico (producto técnico). Se calienta en el curso de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y se mantiene ésta por 30 minutos más. Después de enjuagar y secar, se obtiene un intenso efecto de aclaración.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 18.853/69 del 17.12.69 y 17.023/70 del 18.11.70.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuesto bis-aroxazolílicos de la fórmula



10. en la que

X representa un miembro puente -O-, -S- o -SO₂-;

T₁ y T'₁ significan hidrógeno, un grupo alquílico inferior, un grupo alcoílico inferior, halógeno o un grupo sulfónico y

15. asimismo sus derivados funcionales;

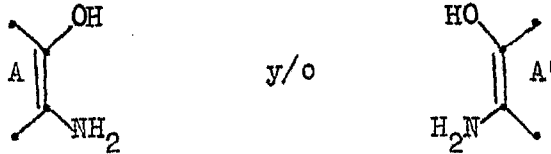
y

A y A' significan un anillo bencénico (que puede contener de 1 a 4 substituyentes no cromóforos), un anillo tetrahidronaftalínico o un anillo naftalínico (que puede llevar funciones de ácido sulfónico o grupos alquílicos o alcoílicos) o un anillo hidrindénico,

20. caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 120 y 350°C y preferentemente en presencia de agentes de condensación, en total alrededor de 2
- 25.

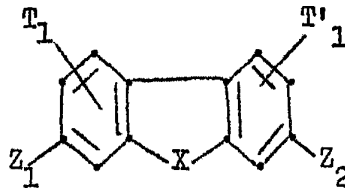


equivalentes molares de aminofenoles de las fórmulas



5. con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula

10.



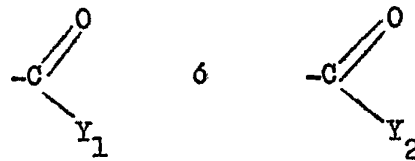
cuyas fórmulas

A, A', T₁, T'₁ y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

mientras que

15.

Z₁ y Z₂ son iguales o diferentes y denotan un grupo -CN o

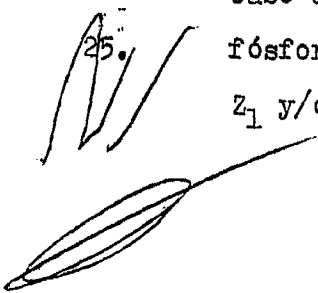


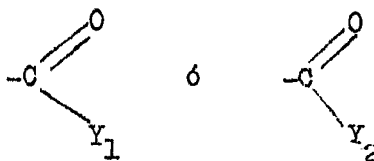
20.

con el significado de grupo hidroxílico, átomo de halógeno o grupo alcoxílico inferior para Y₁ y/o Y₂,

sirviendo aquí como agente de condensación, para el caso de que Z₁ y Z₂ representan -C≡N los oxácidos del fósforo pentavalente, mientras que, para el caso de que Z₁ y/o Z₂ representen un grupo

25.

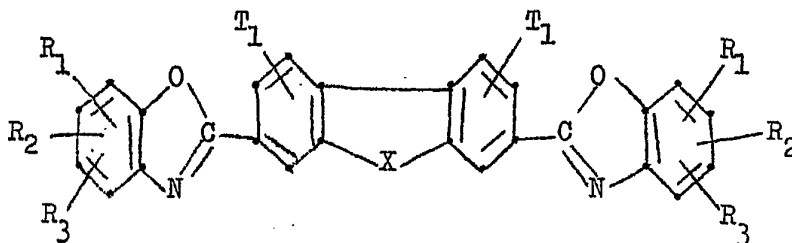




5. sirven en general como agentes de condensación los que tienen acción desdobladora del agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en que particularmente para la preparación de compuestos bis-cariloxiazolídicos de la fórmula general dada en la reivindicación 1, y que presentan la estructura

10.



15.

en la que

T_1 y X tienen el mismo significado dado en la reivindicación 1;

R_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, sulfofenilo, fenilsulfonilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, halógeno (Cl, F)-

25.

-metilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente que contie-



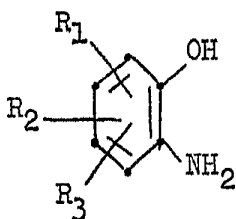
- ne de 1 a 18 átomos de carbono, carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y asimismo carbonamidoalquilo, carbonamidoalquilo substituido y éster carboxílico-
5. alquilo, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, ácido sulfónico, sulfonamida, sulfonamida substituida y asimismo éster sulfónico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o ciano;
10. R_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 12 átomos de carbono, cloro o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono;
- R_3 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono;
15. y además
- R_1 junto con R_2 puede formar un anillo de carbono cicloalifático pentagonal o hexagonal,
20. yuxtaposado, o un anillo bencénico yuxtaposado, y los sistemas cíclicos de hidrindeno, naftalina o tetrahidronaftalina así formados pueden contener todavía como substituyentes grupos de ácido sulfónico, preferentemente 1 ó 2 de ellos, o de sus derivados funcionales;
- 25.

está caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas de 120 a 350°C y en presencia de agentes de



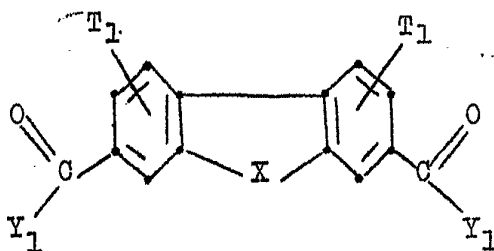
condensación desdobladores de agua, alrededor de 2 equivalentes molares del O-aminofenol de la fórmula

5.



con un equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula

10.



en cuyas fórmulas los símbolos

15.

R_1 , R_2 , R_3 , T_1 y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que

Y_1 representa un grupo hidroxílico, un átomo de halógeno o un grupo alcoxílico inferior,

20.

o bien

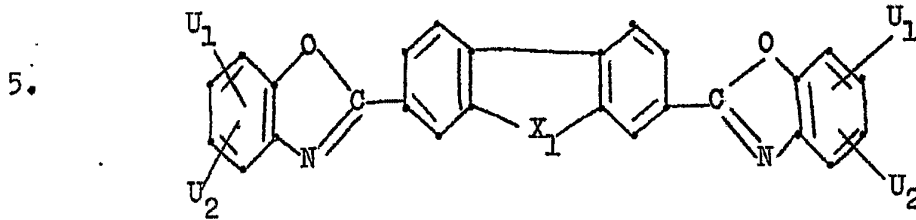
se conduce dicha reacción a temperaturas de 120 a 250°C y en presencia de agentes de condensación aceptores de amoníaco de preferencia, oxácidos del fósforo pentavalente, cuando el derivado de ácido carboxílico $-COY$ se sustituye por $-CN$.

25.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en que así mismo, particularmente para la preparación de nue-



vos compuestos bis-aroxazolíficos simétricos de acuerdo con la fórmula general de la reivindicación 1 y que presentan la estructura



en la que

10. X_1 representa un miembro puente $-O-$ o $-SO_2-$
 U_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, cianoetilo,
15. fenilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente:
20. que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y asimismo carbonamido-alquilo, carbonamidoalquilo substituido y éster carboxílico-alquilo,
25. en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o ciano;
- U_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 5 átomos de carbono o cloro;
y además

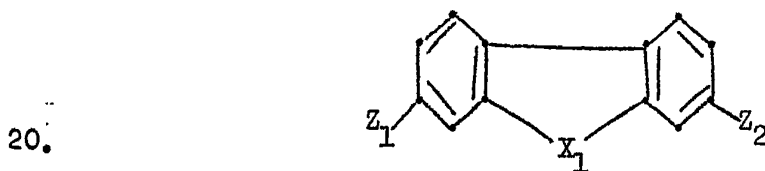


U₁ junto con U₂ pueden formar un anillo de carbono cicloalifático pentagonal o hexagonal, yuxtacondensado, o un anillo bencénico yuxtacondensado,

5. está caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 120 y 350°C y preferentemente en presencia de agentes de condensación, alrededor de 2 equivalentes molares del aminofenol de la fórmula



15. con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula



en cuyas fórmulas:

U₁, U₂ y X₁ tienen el mismo significado que antes, mientras que

Z₁ y Z₂ son iguales o diferentes y denotan un grupo -CN o

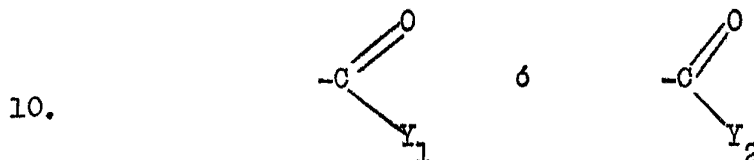
Handwritten scribble with the number 25 written inside it.





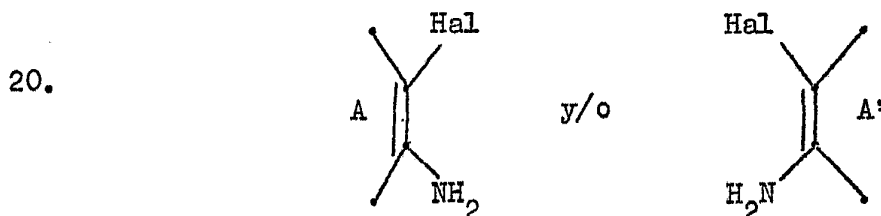
con el significado de grupo hidroxílico, átomo de halógeno o grupo alcoxílico inferior para Y_1 y/o Y_2 ,

5. en cuya reacción, como agentes de condensación, para el caso de que Z_1 y/o Z_2 representen $-C\equiv N$, se utilizan los oxácidos del fósforo pentavalente, mientras que para el caso de que Z_1 y/o Z_2 represente un grupo



se utilizan en general, como agentes de condensación, los que tienen acción desdobladora del agua.

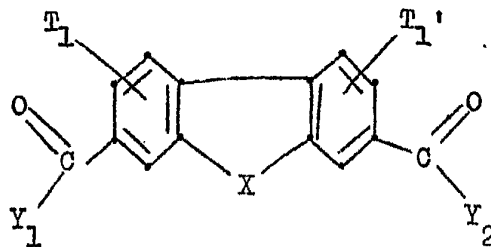
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que, en una variante del mismo se condensa, de manera ya conocida, en una primera etapa un total alrededor de 2 equivalentes molares de o-halogenfenoles de las fórmulas



con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula

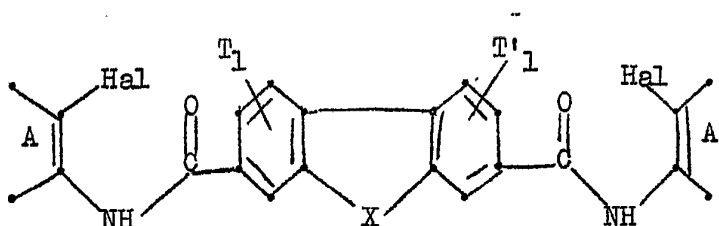


5.



para formar la amida de ácido

10.



en cuyas fórmulas

Hal representa los halógenos cloro y bromo,

mientras que

15.

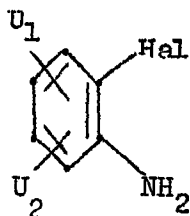
Y_1 e Y_2 denotan hidroxilo, halógeno o un grupo alcoxílico inferior

y en una segunda etapa, en presencia de disolventes polares, de agentes aceptores de haluro de hidrógeno y de catalizadores de cobre, se efectúa el cierre del anillo para formar los respectivos compuestos benzoxazólicos.

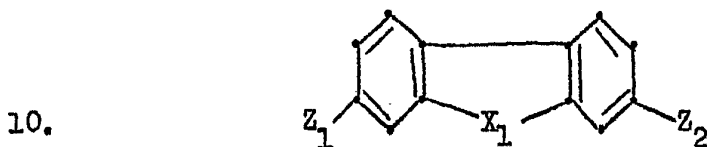
20.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4 en que particularmente para la preparación de compuestos bis-oxazolílicos simétricos que corresponden a la fórmula estructural definida en la reivindicación 3, está caracterizado por condensarse, de manera ya conocida, alrededor de 2 equivalentes molares de un compuesto de la fórmula

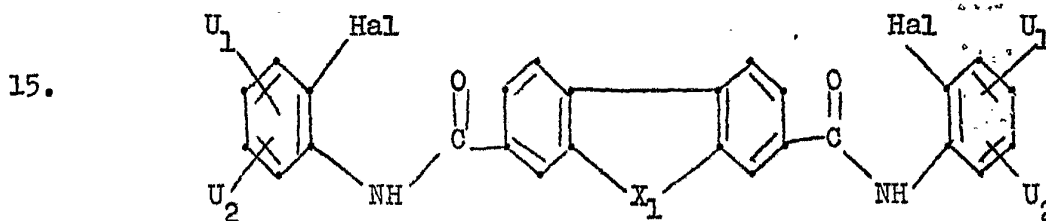
25.



5. con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un derivado de ácido dicarboxílico de la fórmula



para formar la amida de ácido



en cuyas fórmulas:

20. Hal representa los halógenos cloro o bromo, mientras que

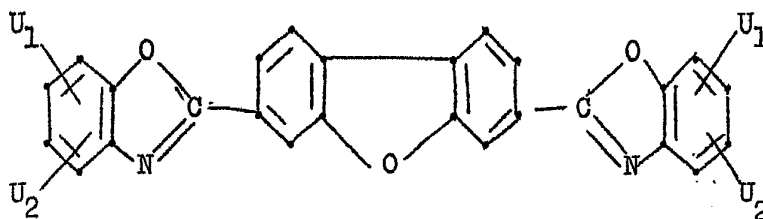
Y₁ e Y₂ representan hidroxilo, halógeno o un grupo alcoxílico inferior,

25. y, en una segunda etapa, efectuarse, en presencia de disolventes polares, de agentes aceptores de haluro de hidrógeno y de catalizadores de cobre, el cierre del anillo para formar los respectivos compuestos benzoxazólicos.



6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5 en que especialmente para la preparación de nuevos compuestos bis-aroxazolílicos simétricos que respondiendo a la fórmula definida en la reivindicación 3, presentan la estructura particular.

10.



en la que

- 15. U₁ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, cianoetilo, fenilo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenoxilo, carboxilo, carbonamida, carbonamida substituida y asimismo éster carboxílico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica lo mismo que éster carboxílico-alquílico, en cada caso con un substituyente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;
- 20. U₂ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o cloro; y
- 25. U₁ junto con U₂ puede formar un anillo de carbo-

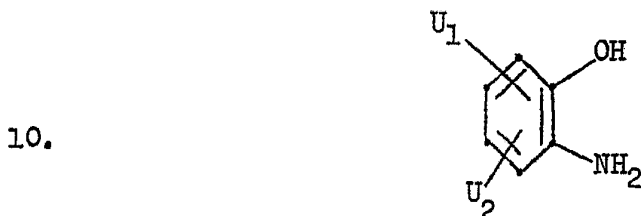
387272



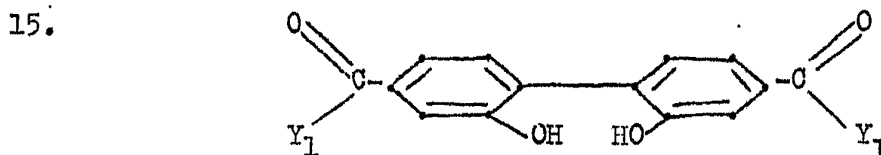
no cicloalifático pentagonal o hexagonal, yuxtacondensado, o un anillo bencénico yuxtacondensado,

está caracterizado por condensarse, en una primera etapa de

- 5. manera ya conocida, alrededor de 2 equivalentes molares de un compuesto de la fórmula



con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula

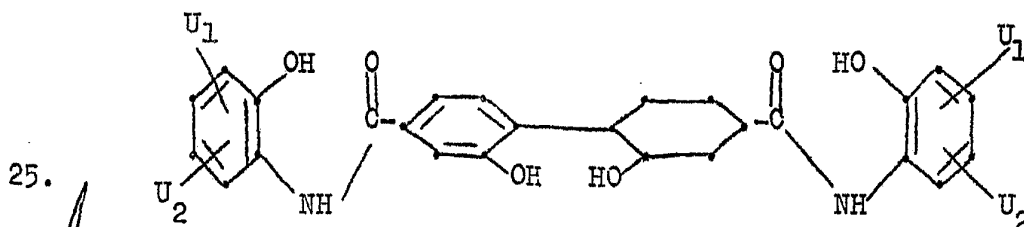


donde

Y₁ representa hidroxilo, halógeno o un grupo alcóxílico inferior,

- 20.

para formar la amida de ácido de la fórmula



y en una segunda etapa, efectuarse por los procedimientos usuales el cierre del anillo para formar los respectivos



derivados benzoxazólicos y simultáneamente con el cierre del anillo benzoxazólico o, en una tercera etapa separada, cerrarse el anillo dibenzofuránico por calentamiento a temperaturas situadas por encima de 250°C, eventualmente con presión reducida y/o con empleo de agentes desdobladores de agua de acción enérgica.

5.

7. Procedimiento para preparar nuevos compuestos bis-aroxazolílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memorias descriptiva que consta de 99 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Barña para Madrid, a 16 Diciembre de 1970

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado por JOSÉ F. NIETO