



19 ES	11 21	NUMERO 452290	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 9 OCT. 1976	

(Case 1-10139+)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 51 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
13213/75	10 Octubre de 1.975	SUIZA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//D06L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,4-bis- $\overline{\text{AZOLIL}}-(2')$ -NAFTALINAS"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASELEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Leonardo GUGLIELMETTI

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

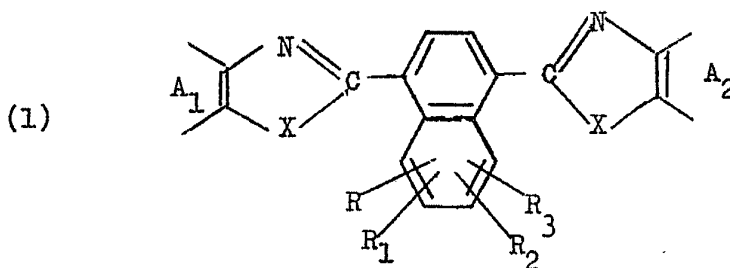
74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevas 1,4-bis- $\bar{\text{azolil}}\text{-}(2')\bar{\text{7}}$ -naftalinas, a un procedimiento para prepararlas, a su empleo para la aclaración óptica de materiales orgánicos y a agentes de lavado que las contienen.

5. Las nuevas 1,4-bis- $\bar{\text{azolil}}\text{-}(2')\bar{\text{7}}$ -naftalinas corresponden a la fórmula



en la que

15. A_1 y A_2 significan, independientemente uno de otro, sistemas cíclicos del benceno, la naftalina o la tetrahidronaftalina insustituídos o no cromofóricamente substituídos, yuxtapondensados al anillo azólico,

20. R significa halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, alquenilo de 3 ó 4 átomos de carbono, ciano, cicloalquilo, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, fenilo, fenoxilo, aril-sulfonilo, alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos

25.

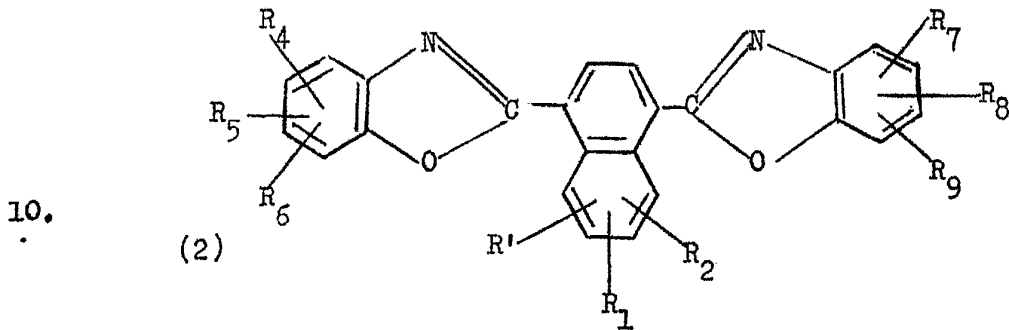
- de carbono, $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo, eventualmente substituído, de 1 a 8 átomos de carbono o bien Y_1 e Y_2 junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un anillo heterocíclico, que eventualmente puede presentar todavía otros heteroátomos en el anillo y que eventualmente puede también estar substituído), $-\text{SO}_3\text{M}$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno) o $-\text{COOY}$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o bien junto con R_1 el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado),
5. R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, alquenilo de 3 ó 4 átomos de carbono o aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica o bien junto con R el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado,
10. R_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono,
15. R_3 significa hidrógeno o halógeno y
20. X significa oxígeno o $=\text{N}-\text{Z}$ (donde Z es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono in-substituído o substituído por hidroxilo o
- 25.

por ciano, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, aralquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica o alcanóilo de 2 a 5 átomos de carbono).

5. Substituyentes no cromofóricos son, por ejemplo, alquilo de 1 a 18, y preferentemente 1 a 4, átomos de carbono, hidroxilo, ciano, cloro, sulfo, carboxilo, alcoxilo de 1 a 18, y preferentemente 1 a 4, átomos de carbono, ariloxilo, aralcoxilo, alqueniloxilo,
10. carboalcoxilo de 2 a 9, y preferentemente 2 a 5, átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 miembros cíclicos (de preferencia, ciclohexilo), aralquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono.
15. En calidad de substituyentes de los grupos alquímicos Y_1 e Y_2 entran en cuenta, entre otros, hidroxilo, ciano, halógeno y alcoxilo.
20. Por "carboxilo" y "sulfo" deben entenderse los radicales $-COOM$ y respectivamente $-SO_3M$, donde M representa hidrógeno o un catión salígeno. En concepto de cationes salígenos M entran generalmente en consideración los de metales alcalinotérreos (por ejemplo, de calcio, bario o magnesio) y en particular los de metales alcalinos (como sodio o potasio), pero también amonio insubstituído
25. o substituído por alquilo o por hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono o iones de sal amínica de aminas cíclicas,

como la piridina, la morfolina y la piperidina. Se prefieren en el significado de M, además de hidrógeno, especialmente el catión sódico y el potásico.

5. En el ámbito de la fórmula (1) se engloban las 1,4-bis-[oxazolil-(2')] -naftalinas de la fórmula



en la que

15. R' significa halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, fenoxilo, alquil-

20. sulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquílica, $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente substituído, o bien Y_1 e Y_2 junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos

25. forman un anillo heterocíclico, que eventual-

- mente puede presentar todavía otros hetero-
átomos en el anillo y que eventualmente
puede también estar substituído), SO_3M
(donde M representa hidrógeno o un catión
salígeno) o $-COOY$ (donde Y representa hidró-
geno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8
átomos de carbono o bien, junto con R_1 , el
complemento de un anillo bencénico yuxtacon-
densado),
- 5.
10. R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a
12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 áto-
mos de carbono, alquenilo de 3 ó 4 átomos de
carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono
en la porción alcofílica o, junto con R' , el
complemento de un anillo bencénico yuxtacon-
densado,
15. R_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo de
1 a 12 átomos de carbono,
20. R_4 y R_7 significan, independientemente uno de otro,
hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 18 átomos
de carbono (insubstituído o substituído por
halógeno, por hidroxilo, por alcoxilo de 1 a 4
átomos de carbono, por $-COOY$, donde Y representa
hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8
átomos de C, o por $-CONY_1Y_2$, donde Y_1 e Y_2
representan, independientemente uno de otro,
hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono),
- 25.

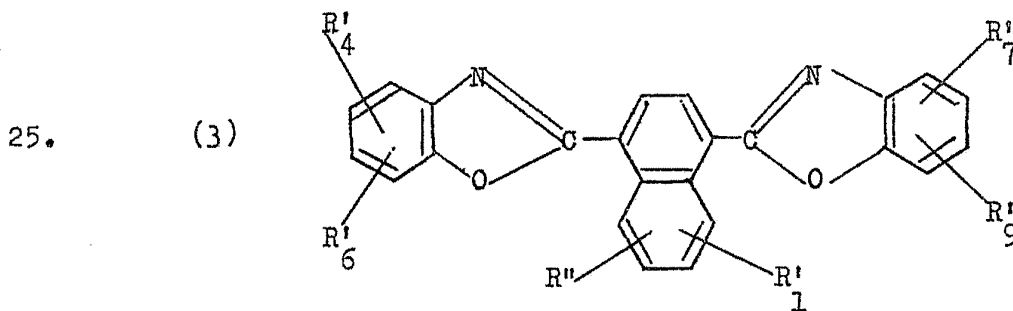
- alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo, fenilo, fenoxilo, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, insustituído o sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo de 3 ó 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, ciano, carboalcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquílica, cianoalquilo con un total de 2 a 5 (preferentemente 4) átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno o un catión salígeno), $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono),
5. $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes), alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono o arilsulfonilo,
10. R_5 y R_8 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, por $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono) o por $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente
15. $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno o un catión salígeno), $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono),
20. $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes), alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono o arilsulfonilo,
25. $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono) o por $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono),

5. uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, insustituído o sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, ciano, carboalcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquímica o cianoalquilo con un total de 2 a 5 (de preferencia 4) átomos de carbono, además de que

10. R_4 y R_5 , y R_7 y R_8 , en posición orto uno respecto a otro significan también el radical tetrametilénico o 1,3-butadienilénico y

15. R_6 y R_9 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

20. Tienen importancia especial las 1,4-bis-[oxazolil-(2')]7-naftalinas de la fórmula

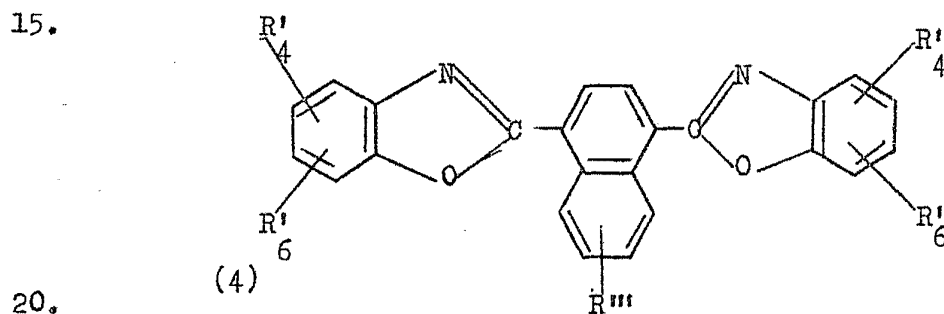


en la que

5. R" significa halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno) o $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente substituído, o bien Y_1 e Y_2 forman, junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, que eventualmente puede contener todavía un átomo de oxígeno u otro átomo más de nitrógeno como miembro cíclico y que eventualmente puede estar substituído con alquilo o hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de carbono en cada caso),
10. R'_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono,
15. R'_4 y R'_7 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y denota hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo
- 20.
- 25.

- de 1 a 8 átomos de carbono), alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono, carboxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica o su éster alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, -SO₃M (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), -SO₂NY₁Y₂ (donde Y₁ e Y₂ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes) o fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y
5. R'₆ y R'₉ significan hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 10.

Tienen interés práctico especial las 1,4-bis-
-[oxazolil-(2')] -naftalinas de la fórmula

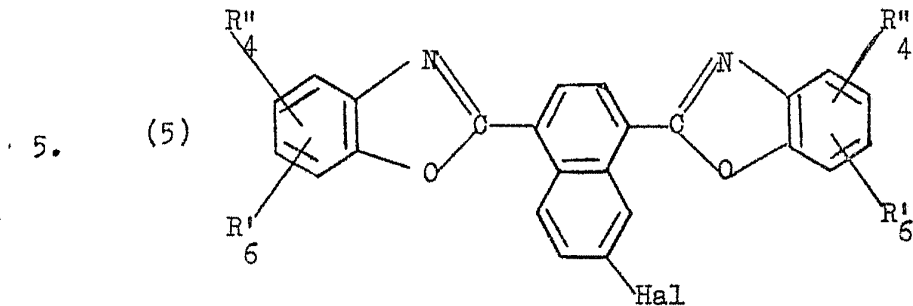


en la que

- R''' significa cloro, bromo, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, -SO₃M (donde M representa hidrógeno o un ión de sal alcalina, alcalinotérrea,
- 25.

- amónica o amínica) o $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituído con hidroxilo o con halógeno, o bien Y_1 e Y_2 junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo morfolínico o un anillo piperacínico eventualmente substituído con alquilo y/o con hidroxialquilo),
- 5.
10. R'_4 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, $-\text{COOY}$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), $-\text{SO}_3\text{M}$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno),
15. $-\text{CONY}_1\text{Y}_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), alquil-sulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono, carboxi-
20. alquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica o su éster alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes) o fenilalquilo de
25. 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y
- R'_6 significa hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

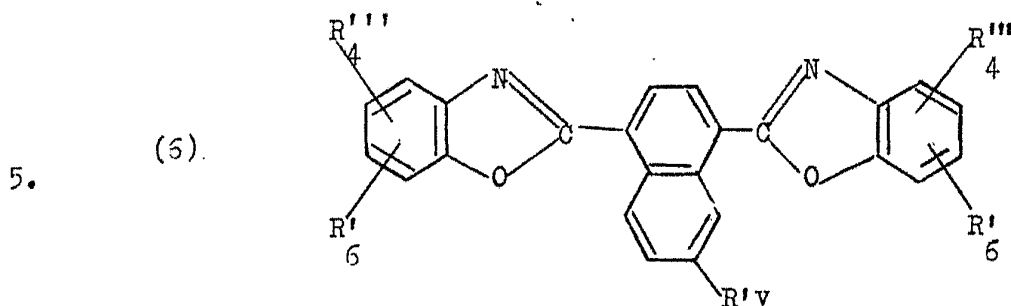
las de la fórmula



en la que

10. Hal significa cloro o bromo,
 R''_4 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, carboxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica o su éster alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, $-SO_2NY_1Y_2$ o $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) y
25. R'_6 significa hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

las de la fórmula



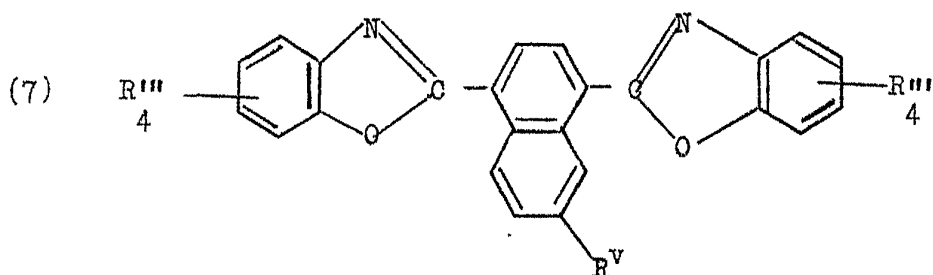
en la que

10. R^V significa cloro, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica) o $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso),

15. R_4''' significa hidrógeno, halógeno situado en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono y

20. R_6^I significa hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

25. y asimismo las de la fórmula



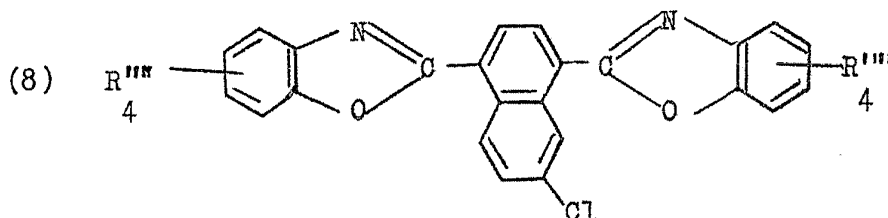
en la que

5. R^V significa cloro, bromo, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un ión de sal alcalina, alcalino-térrea, amónica o amínica) o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono y

10. R_4^{III} significa hidrógeno, halógeno situado en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Se distinguen por propiedades muy sobresalientes los compuestos de la fórmula

15.



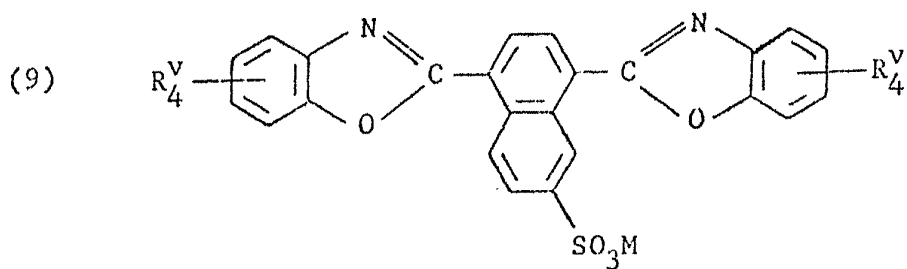
20.

en la que

R_4^{III} significa hidrógeno o, en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o $-COOY$ (donde Y representa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono)

25.

y los de la fórmula



5. en la que

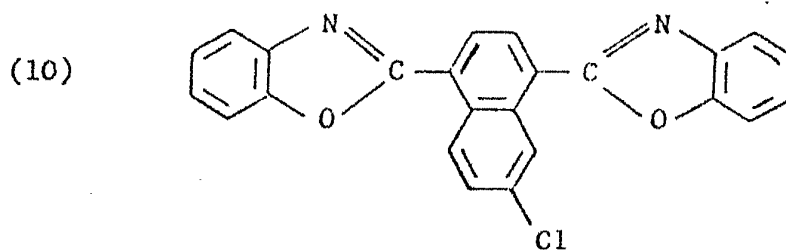
R_4^V significa hidrógeno o, en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) y

10.

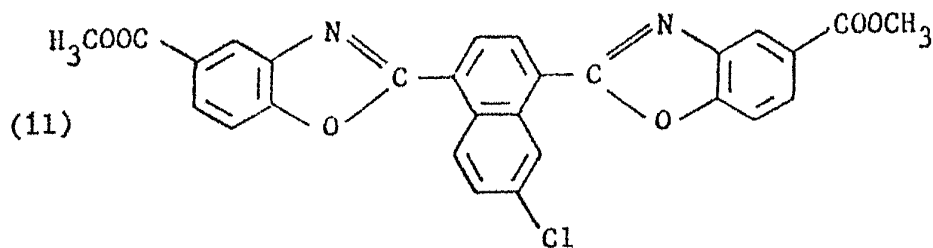
M significa un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica,

de los cuales cabe destacar todavía los compuestos de las fórmulas

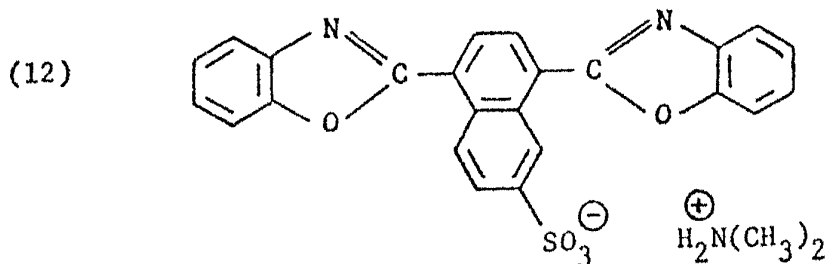
15.



20.



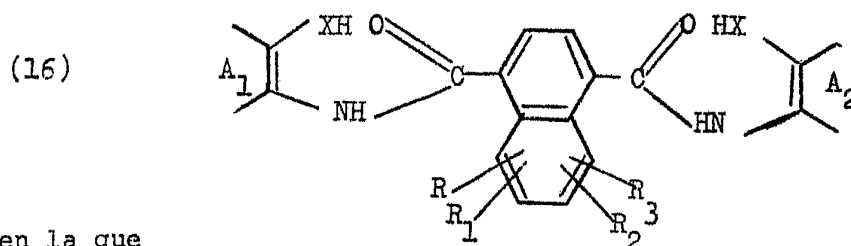
25.



o bien con un equivalente molar de cada uno de estos compuestos amínicos.

5. Según si se persigue la preparación de tipos asimétricos o simétricos, se elige $Z_1 \neq Z_2$ o $Z_1 = Z_2$, y de conveniencia para el caso de $Z_1 \neq Z_2$ se prefieren funciones con reactividad claramente diferente (por ejemplo, el cloruro de éster de ácido), mientras para el caso de $Z_1 = Z_2$ se prefieren compuestos de naturaleza lo más francamente reactiva que sea posible (o sea, por ejemplo, el cloruro de ácido dicarboxílico).
- 10.

15. Para la síntesis de compuestos simétricos se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (13) en que Z_1 y Z_2 sean iguales con 2 equivalentes molares de un compuesto de la fórmula (14) o (15) y el compuesto acílico resultante, de la fórmula

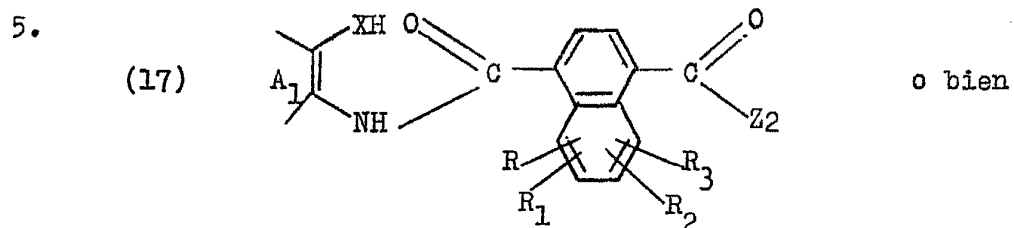


20. en la que

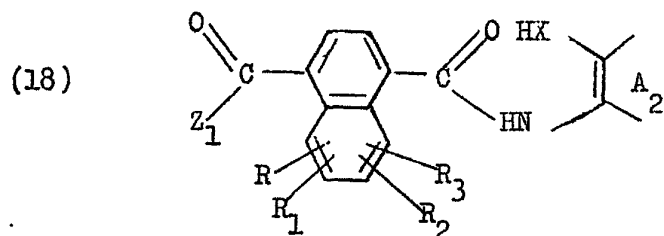
A_1 y A_2 son idénticos,

25. se somete al cierre del anillo por calentamiento a temperaturas por encima de $100^\circ C$, en presencia o ausencia de un catalizador.

Si se desea sintetizar tipos asimétricos, es conveniente suscitar en el producto de condensación primario de la fórmula



10.



15.

donde

A_1 , A_2 , R , R_1 , R_2 , R_3 , Z_1 , Z_2 Y X

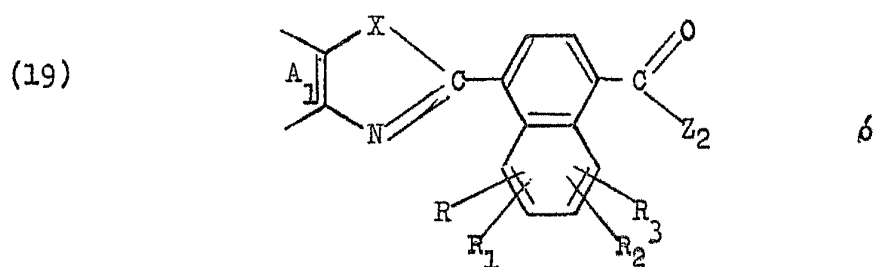
tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, pero

20.

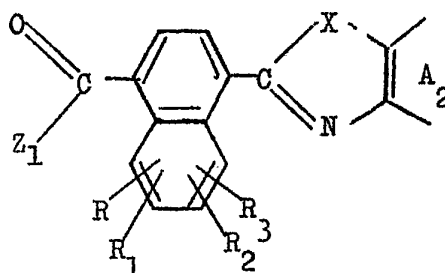
A_1 es distinto de A_2 ,

en analogía con el método indicado antes, primeramente un cierre unilateral del anillo, para formar compuestos de las fórmulas

25.



(20)



5.

y luego repetir análoga sucesión reaccional con uno de los compuestos amínicos diferentes empleados en la primera etapa, de la fórmula (15) o respectivamente (14), en la función carboxílica $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Z}_1 \end{matrix}$ o respectivamente $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Z}_2 \end{matrix}$ que queda.

10.

La preparación de compuestos de las fórmulas (1) a (12) puede en principio realizarse también en procedimiento de una sola etapa, partiendo de o-aminofenoles o de o-fenilendiaminas de las fórmulas (14) y (15) y derivados de ácido naftalín-1,4-dicarboxílico de la fórmula (13), para lo cual se calientan estos componentes juntos a temperaturas altas, de conveniencia entre 120 y 350° C, en un gas inerte (por ejemplo, en corriente de nitrógeno). Esta reacción se realiza preferentemente del mismo modo en presencia de agentes disociadores de agua, como se ha descrito antes para la etapa final.

15.

20.

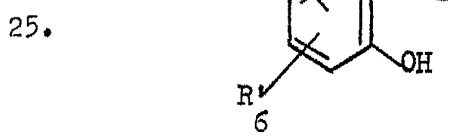
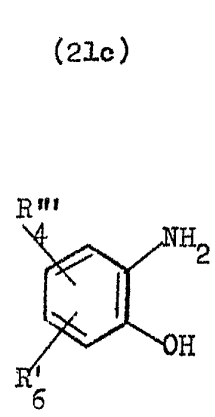
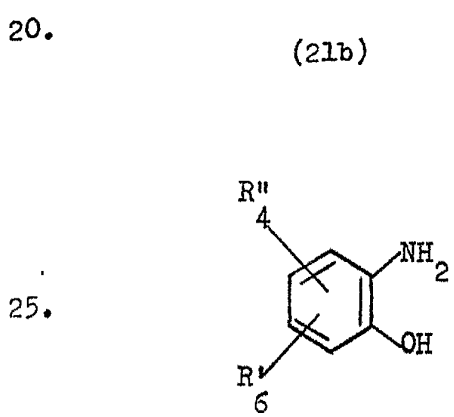
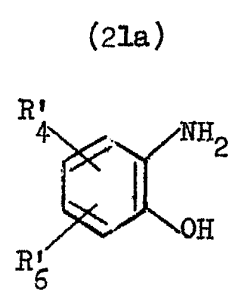
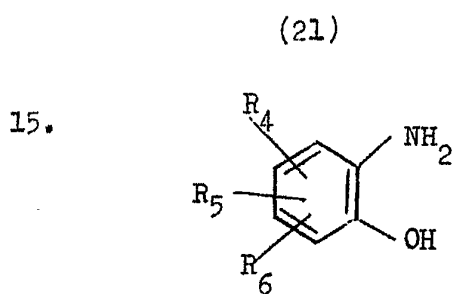
Para preparar tipos simétricos se actúa de preferencia en dos etapas, condensando primeramente o-aminofenoles o respectivamente o-fenilendiaminas de las fórmulas (14) y (15) y compuestos de ácido naftalín-dicarboxílico de la fórmula (13) (en que $\text{Z}_1 = \text{Z}_2$) para formar compuestos acílicos de la fórmula (16). De con-

25.

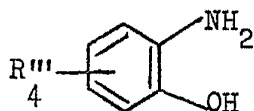
- veniencia se emplean aquí los cloruros de ácido naftalín-
dicarboxílico, los cuales se condensan a temperaturas
entre 100 y 220° C con los o-aminofenoles o respectiva-
mente las o-fenilendiaminas en presencia de un disolvente
5. orgánico (como tolueno, xileno, clorobenceno, dicloro-
benceno, triclorobenceno o nitrobenceno) o en una amina
inerte (como piridina, picolinas, trietilamina, quinolina,
N,N-dimetilanilina, etc.), que ligan el haluro de hidró-
geno liberado, y luego se transforman los compuestos
10. acílicos obtenidos, de la fórmula (16), en los derivados
azólicos, a temperaturas entre 120 y 350° C y en presencia
o ausencia de un catalizador. Si se emplean como materias
de partida los cloruros de ácido carboxílico, éstos pueden
prepararse inmediatamente antes de la condensación con el
15. o-aminofenol o respectivamente la o-fenilendiamina y sin
segregación a partir del ácido carboxílico libre y cloruro
de tionilo, eventualmente con adición de un catalizador,
como la piridina, en el disolvente en que se desarrolla
luego la condensación.
20. Agentes desdobladores de agua apropiados
(incluyendo los catalizadores con acción disociadora de
agua) son, por ejemplo, el ácido bórico, el anhídrido
bórico, el cloruro de zinc, el ácido p-toluensulfónico,
el oxiclорuro de fósforo, el cloruro de tionilo y asimismo
25. los ácidos polifosfóricos, incluido el ácido pirofosfórico.
También pueden emplearse conjuntamente disolventes orgá-
nicos polares, de punto de ebullición alto, como, por

- ejemplo, la dimetilformamida, el diclorobenceno, el trichlorobenceno, el bifenilo clorado y oxicompu-
estros alifáticos, eventualmente eterificados, como el propi-
lenglicol y el éter monoetílico de etilenglicol, y
5. ésteres de punto de ebullición alto del ácido ftálico,
como el éster dibutílico de ácido ftálico.

- Un procedimiento especialmente ventajoso para
la preparación de compuestos simétricos de las fórmulas
(2) a (12) consiste, por ejemplo, en someter los compuestos
10. acílicos obtenidos por la condensación de 2 moles de
o-aminofenoles de las fórmulas

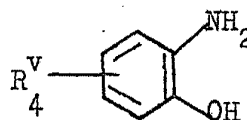


(21d)



ó

(21e)



5.

donde

R_4 hasta R_6 , R_4' , R_4'' , R_4''' , R_4^V y R_6'

tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

10.

con el dicloruro respectivo de ácido naftalin-1,4-dicarboxílico en presencia de agentes desdobladores de agua, sin aislamiento a una reacción azólica de cierre de anillo por tratamiento con el mismo agente desdoblador de agua que se ha utilizado en la etapa previa, a temperaturas entre 120 y 350° C.

15.

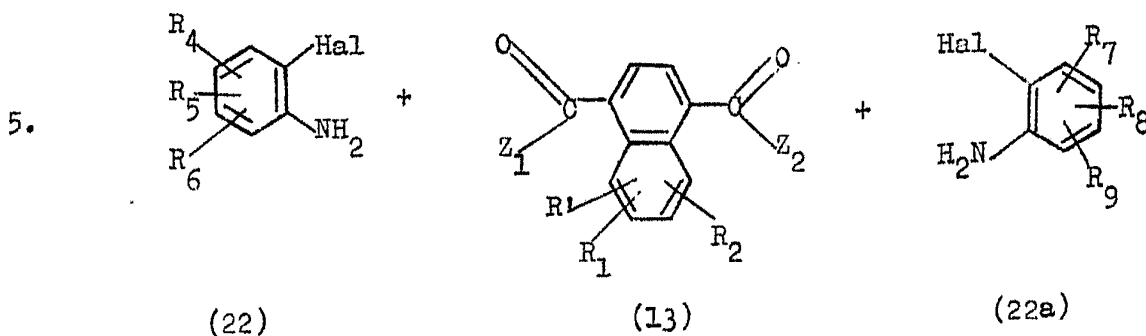
De otros posibles procedimientos de preparación cabe citar la reacción de 1,4-dicianonaftalinas, correspondientemente substituídas, con o-aminofenoles o respectivamente o-fenilendiaminas de las fórmulas (14) y (15) a temperaturas elevadas, preferentemente de 160 a 260° C. Esta reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de agentes ligadores de amoníaco, como, por ejemplo, el ácido fosfórico, el ácido polifosfórico o el pentóxido de fósforo, bajo gas inerte.

20.

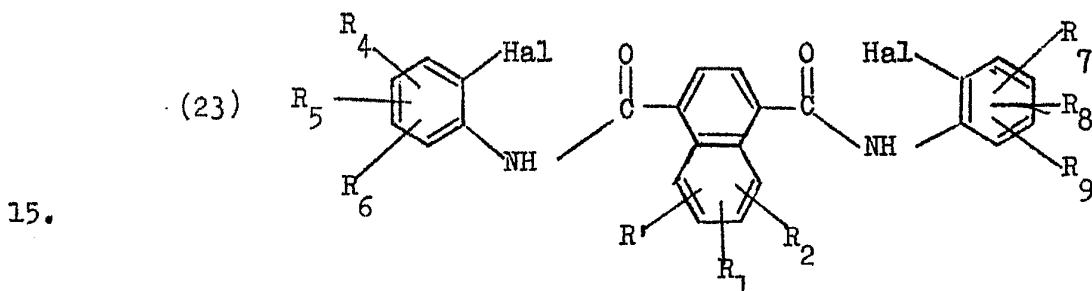
25.

Otro procedimiento de preparación favorable en muchos casos para los compuestos de las fórmulas (2) a (12), por ejemplo el de la fórmula (2), consiste en la

condensación de o-halogenanilinas con un compuesto de la fórmula (13) según el esquema



10. por métodos ya de sí conocidos, para formar la amida de ácido correspondiente de la fórmula



20. y cierre consecutivo del anillo para formar el derivado bis-benzoxazolílico correspondiente. La reacción de cierre del anillo se realiza aquí en presencia de disolventes polares que sean químicamente inertes frente a los participantes de la reacción y además en presencia de agentes ligadores de haluro de hidrógeno y en presencia de catalizadores de cobre. En las fórmulas expuestas aquí "Hal" significa cloro o bromo, mientras que todos los demás símbolos tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

25.

Este procedimiento de preparación resulta especialmente conveniente para la síntesis de compuestos simétricos de las fórmulas (2) a (12).

- En calidad de disolventes polares químicamente inertes frente a los partícipes de la reacción
5. cabe citar la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona o el nitrobenzeno como ejemplos. En calidad de agentes ligadores de haluro de hidrógeno cabe citar: acetato alcalino, óxido de magnesio, bases orgánicas como la piridina, etc. Ejemplos de catalizadores
10. de cobre son el cloruro de cobre I, el cloruro de cobre II, el acetato cúprico, los óxidos de cobre, el cobre elemental finamente dividido, etc.

- Los compuestos de las fórmulas (2) a (12) obtenidos pueden también ser convertidos posteriormente
15. unos en otros por métodos conocidos, como, por ejemplo, por salificación, esterificación, amidación, saponificación, etc.

- Los productos de partida de las fórmulas (14) y (15) son conocidos o se preparan en analogía con procedimientos ya de sí conocidos.
- 20.

- Una parte de los productos de partida de la fórmula (13) son conocidos y se preparan igualmente en analogía con procedimientos ya de sí conocidos. Sin embargo, estos productos y los nuevos compuestos de la
25. fórmula (13) pueden prepararse también condensando o-xili-

lencianuros, correspondientemente substituídos, con glioxal en medio alcalino, saponificando ácida o alcalinamente las 1,4-dicianonaftalinas obtenidas, para formar los ácidos naftalín-1,4-dicarboxílicos correspondientemente substituídos, y convirtiendo éstos eventualmente, de manera ya de sí conocida, en los haluros de ácido respectivos (véase la declaración de patente alemana n° 2.550.521).

Los arilsulfonil-aminofenoles se obtienen, por ejemplo, según los ejemplos de la patente británica n° 743.907, mientras que la preparación de algunos 4-alquilsulfonil-2-aminofenoles ha sido descrita por D. Simov (C.A. 66 -1967-, 115,401m). Los 5-alquilsulfonil-2-aminofenoles pueden prepararse en analogía con el 5-metilsulfonil-2-aminofenol. Las 1,3-benzoxazolonas utilizables en lugar de estos aminofenoles se obtienen como etapa previa en esta vía de síntesis.

Los nuevos compuestos que aquí se han definido manifiestan en estado disuelto o finamente dividido una fluorescencia más o menos marcada. Se los emplea para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos sintéticos, semisintéticos o naturales o de substancias que contengan tales materiales orgánicos.

A título de ejemplos y sin que la reseña que sigue implique ninguna limitación al respecto, cabe señalar aquí los grupos siguientes de materiales orgánicos, en cuanto atañe a la aclaración óptica de éstos:

I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto:

5. a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contienen a lo menos un enlace doble polimerizable de carbono-carbono, o sea sus homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de desintegración, encabezamientos de polimerizado,
10. productos obtenidos por modificación de grupos reactivos, por ejemplo: polimerizados a base de ácidos carboxílicos α, β -insaturados o derivados de tales ácidos carboxílicos, en particular de compuestos acrílicos (como, por ejemplo, ésteres acrílicos, ácido acrílico, acrilonitrilo, amidas acrílicas y sus derivados o sus análogos metacrílicos), o de hidrocarburos olefínicos (como, por ejemplo, etileno, propileno, estirenos o dienos y
15. asimismo los llamados polimerizados ABS) y polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo, cloruro de vinilo, alcohol
20. vínlico o cloruro de vinilideno).
- b) Productos de polimerización asequibles por abertura del anillo, como poliamidas del tipo de
25. la policaprolactama; y asimismo polímeros que son asequibles lo mismo mediante poliadición que mediante policondensación, como los poliéteres y los poliace-tales.

5. c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y de condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, por ejemplo poliésteres, en particular saturados (como el poliéster de etilenglicol y ácido tereftálico) o insaturados (por ejemplo, policondensados de ácido maleico y dialcohol, lo mismo que sus productos de reticulación con monómeros vinílicos yuxtapolimerezables), poliésteres no ramificados o ramificados (también a base de alcoholes de valencia alta, como por ejemplo las resinas alquídicas), poliamidas (como el adipato de hexametildiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, sus precondensados y análogos, policarbonatos y siliconas.
- 10.
15. d) Productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y no reticulados) y resinas epoxídicas.
20. II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres de celulosa de diverso grado de esterificación (el llamado 2 1/2-acetato y el triacetato) o ésteres de celulosa, celulosa regenerada (viscosa y celulosa cuproamoniaca) o sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.
- 25.

III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal; por ejemplo, a base de celulosa o de proteínas, como algodón, lana, lino, seda, resinas naturales para barnices, almidón y caseína.

5. Los materiales orgánicos preferidos son los de poliéster, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilo, polimetano, cloruro de polivinilo y acetilcelulosa.

10. Los materiales orgánicos para aclarar ópticamente pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración (materias primas, semifabricados o productos acabados). Por otra parte, pueden hallarse en forma de los más diversos artículos de moldeo, o sea, por ejemplo, en forma de cuerpos de extensión predominantemente tridimensional, como placas, perfiles, piezas de fundición
15. inyectada, piezas de trabajo de diversa índole, recortes, granulados o materias de espuma; en forma de cuerpos de configuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices o lacas, revestimientos,
20. impregnaciones y estratificaciones; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos y alambres. Por otra parte, dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las más diversas formas de división, homogéneas o no
25. homogéneas, como, por ejemplo, en forma de polvos, de soluciones, de emulsiones, de dispersiones, de látices, de pastas o de ceras.

Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin (estirados o sin estirar), fibras de hebra o cortadas, copos, cinta de extrusión o veta, filamentos textiles, hilos, torcidos, vellón de fibra, fieltros, guatas y artículos de floculación; o en forma de tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo como papeles, cartones o pastas para papel.

10. Los compuestos utilizables según este invento tienen importancia, entre otros aspectos, para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, particularmente tejidos textiles. Siempre que se hayan de aclarar ópticamente según este invento fibras, las cuales pueden hallarse en forma de fibras cortadas (hebra) o de filamentos sin fin, de madejas, tejidos, géneros de punto, vellones, substratos floculados o vendajes, ello se realiza con ventaja en medio acuoso en el que los compuestos respectivos se hallen en forma finamente dividida (suspensiones, las llamadas "microdispersiones" y, eventualmente, soluciones). Si es preciso pueden agregarse durante el tratamiento agentes dispersantes, estabilizadores, humectantes y otros coadyuvantes.
- 15.
- 20.

Según el tipo de compuesto aclarador que se emplee, puede resultar ventajoso actuar en baño neutro, en baño alcalino o en baño ácido. El tratamiento se lleva a cabo de ordinario a temperaturas desde unos 20° C hasta

25.

140° C; por ejemplo, a la temperatura de ebullición del baño o alrededor de ella (unos 90° C). Para mejorar de acuerdo con este invento los substratos textiles entran también en cuenta soluciones o emulsiones en disolventes orgánicos, como las que son corrientes en la práctica tintórea para la llamada "tinción con disolventes" (termofijación en fular, método de extracción en máquinas para teñir).

5. Los nuevos aclaradores ópticos conformes a este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de la deformación de éstos o durante su deformación. Así, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas (por ejemplo, introduciéndolos por laminación en caliente en el cloruro de polivinilo) o cuerpos de moldeo, se los puede añadir a la masa para la prensa o a la masa para la fundición inyectada.

10. Siempre que la deformación de los materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos se realice por el método de hilatura o pasando por masas para hilar, los aclaradores ópticos pueden aplicarse por los procedimientos siguientes:

15. - adición a las sustancias de partida (por ejemplo, monómeros) o a los productos intermedios (por ejemplo, precondensados y prepolímeros), es decir, antes de la polimerización, la policondensación o la poliadición o durante ellas;

20.

25.

- espolvoreo sobre recortes de polimerizados o sobre granulados para masas de hilar;
- tinción en baño de recortes de polimerizado o de granulados para masas de hilar;
- 5. - adición dosificada a fusiones para hilar o a soluciones para hilar;
- aplicación a cable revestido, antes del estiramiento.

Los nuevos aclaradores ópticos conformes a este invento pueden utilizarse también, por ejemplo, en las modalidades de empleo siguientes:

- 15. a) En mezclas con colorantes (matización) o con pigmentos (pigmentos colorantes o, en particular, pigmentos blancos, por ejemplo) o como adición a baños tintóreos, pastas para estampar, pastas para mordentar o pastas de reserva. También para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o estampados mordentados.
- 20. b) En mezclas con los llamados "carriers", con humectantes, suavizadores, imbibidores, antioxidantes, antiactínicos, estabilizadores térmicos y blanqueadores químicos (blanqueos de clorito, aditivos para baños de blanqueo).
- 25. c) En mezcla con reticuladores y aprestantes (por ejemplo, almidón o aprestos sintéticos), lo

- mismo que en combinación con los más diversos procedimientos de refinación textil, en especial aprestos de resinas sintéticas (por ejemplo, aprestos contra el arrugamiento, como "wash-and-wear", "permanent-press" y "no-iron"), aprestos ignifugantes, aprestos suavizadores del tacto, aprestos desprendedores de la suciedad ("anti-soiling"), aprestos antiestáticos o aprestos antimicrobianos.
- 5.
10. d) Incorporación de los aclaradores ópticos a materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policondensación o de poliadición) en forma disuelta o dispersa, para usar, por ejemplo, en agentes de estratificación, agentes de impregnación o adhesivos (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero.
15. e) Como aditamentos a las llamadas "master batches".
20. f) Como aditamentos a los más diversos productos industriales con el fin de hacerlos aptos para el mercado (por ejemplo, mejoras en el aspecto de los jabones, los detergentes, los pigmentos, etc.).
- g) En combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica.
- 25.

5. h) En preparaciones para baños de hilatura, es decir, como aditamentos a baños para hilar, como los que se emplean para mejorar la capacidad de deslizamiento en la elaboración ulterior de las fibras sintéticas, o bien a partir de un baño especial antes del estiramiento de las fibras.
10. i) Como escintiladores para diversos fines del arte fotográfico, como, por ejemplo, para la reproducción electrofotográfica o la supersensibilización y para la aclaración óptica de capas fotográficas, eventualmente en combinación con pigmentos blancos (como, por ejemplo, TiO_2).
- k) Según los substituyentes, como colorantes para láser.
15. Si el proceso de aclaración se combina con métodos de tratamiento textil o de refinación, el tratamiento combinado puede efectuarse en muchos casos más ventajosamente utilizando preparados con la estabilidad pertinente que contengan los compuestos de aclaración
20. óptica en concentración tal que se logre el efecto aclarador deseado.
25. En ciertos casos la plena acción de los aclaradores se suscita por medio de un tratamiento ulterior. Este puede consistir, por ejemplo, en un tratamiento químico (por ejemplo, con ácido), en un tratamiento térmico (por ejemplo, con calor) o en un tratamiento

- combinado químico-térmico. Así, por ejemplo, en la aclaración óptica de una serie de substratos de fibra (por ejemplo, de fibras de poliéster) con los aclaradores de este invento se procede convenientemente impregnando estas
5. fibras con las dispersiones (eventualmente también con soluciones) de los aclaradores a temperaturas por debajo de 75° C (por ejemplo, a la temperatura del ambiente) y sometiénolas a un tratamiento de calor seco a temperaturas de más de 100° C, para lo cual se recomienda en general
10. que antes se seque todavía el material de fibra a temperatura moderadamente alta (por ejemplo, de 60° C, por lo menos, a 130° C aproximadamente). El tratamiento térmico en estado seco se realiza entonces ventajosamente a
15. temperaturas entre 120 y 225° C, por ejemplo mediante calentamiento en una cámara secadora, mediante planchado en el intervalo de temperatura que se ha indicado o también mediante tratamiento con vapor de agua seco, recalentado. El secamiento y el tratamiento de calor seco pueden efectuarse también uno a continuación inmediata del otro o
20. juntarse en una sola operación.

- La cantidad que, en relación al material que se haya de aclarar ópticamente, cabe emplear según este invento de los nuevos aclaradores ópticos puede oscilar dentro de amplios límites. Con cantidades muy pequeñas,
25. en ciertos casos de 0,0001 % en peso por ejemplo, ya puede conseguirse un efecto manifiesto y persistente. Pero también pueden emplearse cantidades hasta 0,8 % en peso

aproximadamente, y en ocasiones hasta un 2 % en peso. Para la mayoría de las necesidades prácticas interesan de preferencia cantidades entre 0,0005 y 0,5 % en peso.

- Los aclaradores conformes a este invento pueden
5. utilizarse también en mezcla con otros aclaradores. Dado que algunos de los aclaradores de este invento producen efectos de aclaración con matiz verde, resulta muy ventajoso emplearlos junto con aclaradores que manifiesten efectos de aclaración rojizos. Ejemplos de los últimos
10. son los compuestos de la clase de los α, β - $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2)7}}$ -etilenos y de los 2-estilbenil-naftotriazoles.

- Los nuevos aclaradores ópticos sirven también especialmente como aditamentos para los baños de lavado o para los detergentes industriales y domésticos, a los que
15. pueden añadirse de diversos modos. A los baños de lavado se añaden convenientemente en forma de sus soluciones en agua o en disolventes orgánicos, o también en división fina, como dispersiones acuosas. A los detergentes domésticos o industriales se añaden ventajosamente en cualquier
20. fase del proceso de fabricación de los detergentes; por ejemplo, a la llamada "lechada", antes de la pulverización del polvo detergente o durante la preparación de combinaciones líquidas de detergente. La adición puede llevarse
25. a cabo tanto en forma de una solución o dispersión en agua o en otros disolventes, como sin agente auxiliar, en forma de polvo aclarador seco. Por ejemplo, se pueden mezclar, amasar o moler los aclaradores con las sustancias de

actividad detergente e incorporarse así al polvo detergente acabado. Pero también se los puede rociar, disueltos o dispersos previamente, sobre el detergente acabado.

- En calidad de detergentes entran en cuenta
5. las mezclas conocidas de sustancias de actividad deter- siva, como, por ejemplo, jabones en forma de recortes y de polvo, materias sintéticas, sales solubles de semiésteres de ácido sulfónico y alcoholes grasos superiores, ácidos arilsulfónicos superiores y/o plurisustituídos por alquilo,
 10. ésteres sulfocarboxílicos de alcoholes medianos hasta superiores, acilaminoalquil- o acilaminoaril-glicerinsulfonatos de ácido graso, ésteres fosfóricos de alcoholes grasos, et. En calidad de materias estructurales (o sea las llamadas "builders") entran en cuenta, por ejemplo, los
 15. polifosfatos y polimetafosfatos alcalinos, los pirofosfatos alcalinos, las sales alcalinas de la carboximetilcelulosa y otros inhibidores de la redepositación de la suciedad, los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos, los boratos alcalinos, los perboratos alcalinos, el
 20. ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético y estabilizadores de la espuma como las alcanolamidas de ácidos grasos superiores. Por otra parte, en los agentes para lavado pueden estar contenidos, por ejemplo, agentes antiestáticos, agentes reengrasadores para la
 25. protección de la piel (como la lanolina), enzimas, agentes antimicrobianos, perfumes y colorantes.

Los nuevos aclaradores ópticos tienen la ventaja especial de ser eficaces aún en presencia de desprendedores de cloro activo, como el hipoclorito, y de poderse usar, sin merma importante de los efectos, en baños de lavado con detergentes no ionógenos (por ejemplo, ésteres alquilfenolpoliglicólicos).

Los compuestos de este invento se añaden en cantidad de 0,005 a 1 % o más respecto al peso de detergente listo, líquido o pulverulento. Los baños de lavado que contienen las cantidades indicadas de los aclaradores ópticos aquí reivindicados confieren en el lavado a los géneros textiles de fibras de poliamida, de fibras de celulosa muy refinada, de fibras de poliéster, de lana, etc., un aspecto brillante a la luz del día.

El tratamiento de lavado se realiza así, por ejemplo:

Se tratan los géneros textiles en cuestión, durante 1 a 30 minutos y a temperatura de 20 a 100° C, en un baño de lavado que contiene 1 a 10 g/kg de un detergente compuesto, estructurado, y 0,05 a 1 % (respecto al peso de detergente) de los aclaradores aquí reivindicados. La relación de líquido puede ser de 1:3 a 1:50. Después del lavado, se enjuaga y seca como es costumbre. El baño de lavado puede contener, como aditamento para el blanqueo, 0,2 g/litro de cloro activo (por ejemplo, en forma de hipoclorito) o bien 0,1 a 2 g/litro de perborato sódico.

En los ejemplos, mientras no se haga constar otra cosa, las partes son siempre partes en peso y los porcentajes son siempre porcentajes en peso. Los puntos de fusión y los de ebullición están sin corregir, mientras no se advierta otra cosa.

5.

Ejemplo 1

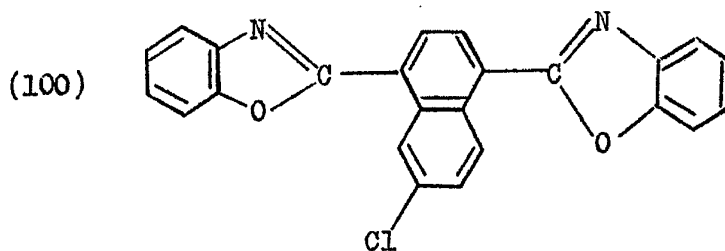
Se calientan en reflujo durante dos horas 12,5 g de ácido 6-cloro-naftalin-1,4-dicarboxílico en 200 cc de tolueno con 18 g de cloruro de tionilo y 0,5 g de dimetilformamida. Mientras se hace afluir nitrógeno, se separan por destilación 75 cc de tolueno y se los reemplaza por tolueno fresco. La solución de cloruro de ácido que se obtiene se añade a temperatura de 70 a 80° C y en un período de 15 minutos a una solución de 10,9 g de 2-aminofenol y 18,2 g de dimetilanilina en 100 cc de tolueno y se agita la mezcla reaccional a dicha temperatura durante dos horas. Luego se separa por destilación la mitad del tolueno mientras se hace afluir nitrógeno, se añaden al residuo 300 cc de 1,2,4-triclorobenceno y 2 g de cloruro de zinc, se separa por destilación el tolueno todavía existente, mientras se hace afluir nitrógeno, y se calienta la mezcla reaccional a 210° C durante dos horas, con lo que se separan por destilación 200 cc de triclorobenceno y agua. La mezcla que queda se concentra en vacío hasta sequedad y se recristaliza de tetracloroetileno con ayuda de carbón activado. Se obtienen 10 g (lo que corresponde al 56 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

10.

15.

20.

25.



5.

en forma de agujas de color amarillo claro y punto de fusión de 205 a 208° C. Después de una recrystalización a partir de tetracloroetileno, el producto funde a temperatura de 210 a 212° C.

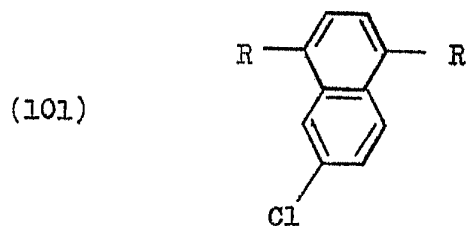
10.

Análisis: $C_{24} H_{13} N_2 O_2 Cl$
calculado: C 72,64 H 3,30 N 7,06 Cl 8,93
hallado: C 72,37 H 3,41 N 7,08 Cl 9,32

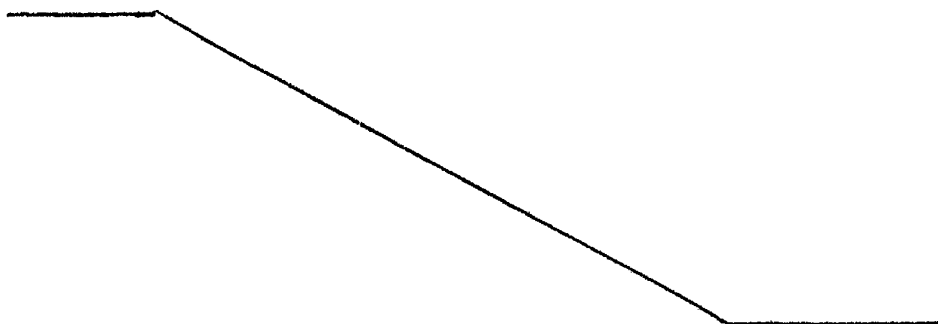
15.

De manera análoga se preparan a partir de ácido 6-cloro-naftalín-1,4-dicarboxílico y 2-aminofenoles correspondientemente substituídos los compuestos de la fórmula

20.



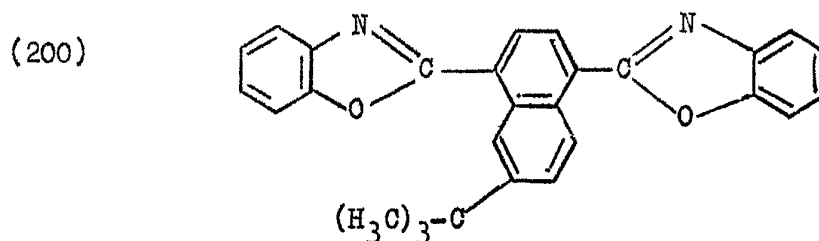
reseñados en la Tabla I.



Ejemplo 2

5. De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1 se convierten 13,6 g de ácido 6-tercibutil-naftalin-1,4-dicarboxílico con cloruro de tionilo en el cloruro de ácido respectivo y se hace luego reaccionar éste con 10,9 g de 2-aminofenol. La mezcla reaccional resultante se concentra en vacío hasta sequedad y se recrystaliza de nonano con ayuda de carbón activado. Se obtienen 16 g (lo que corresponde al 80 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

10.

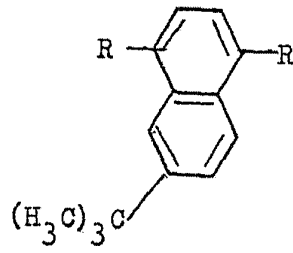


20. en forma de agujas de color amarillo claro y punto de fusión 194-195° C. Después de una recrystalización a partir de nonano, el punto de fusión se mantiene invariable.

Análisis: $\text{C}_{28} \text{H}_{22} \text{N}_2 \text{O}_2$
calculado: C 80,36 H 5,30 N 6,69
hallado: C 80,35 H 5,48 N 6,80

25. De manera análoga se preparan a partir de ácido 6-tercibutil-naftalin-1,4-dicarboxílico y 2-aminofenoles correspondientemente substituídos los compuestos de la fórmula

(201)



5.

reseñados en la tabla II

TABLA II

10.

Com- pues- to Nº	Constitución de R	Punto de fusión $^{\circ}\text{C}$
(202)	<p>Chemical structure (202) shows a benzimidazole ring system with a methyl group (H_3C) at the 5 position.</p>	207 - 208
(203)	<p>Chemical structure (203) shows a benzimidazole ring system with a methyl ester group (H_3COOC) at the 5 position.</p>	275 - 276
(204)	<p>Chemical structure (204) shows a benzimidazole ring system with an ethyl ester group ($\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}$) at the 5 position.</p>	254 - 255

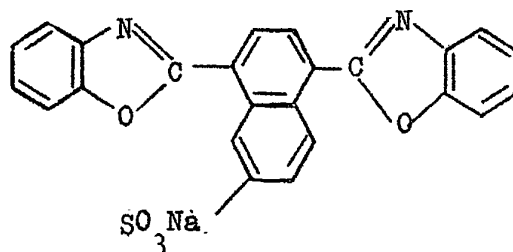
15.

20.

Ejemplo 3

Se suspenden 63,6 g de la sal sódica del ácido 1,4-dicarboxinaftalin-6-sulfónico con 44 g de 2-aminofenol y 12 g de ácido bórico en 250 cc de Aroclor 1221 [®] (bifenilo clorado de la firma Monsanto; contiene 21 % de cloro). Con 5. agitación e introducción de nitrógeno se calienta la mezcla reaccional hasta ebullición (alrededor de 280° C) mientras se va excluyendo continuamente por destilación el agua formada. Después de tres horas de ebullición se deja que 10. la suspensión se enfríe con agitación hasta la temperatura del ambiente y se la diluye con unos 250 cc de clorobenceno. Se filtra entonces por succión la mezcla reaccional, se lava con unos 200 cc de clorobenceno el material filtrado y se le seca en vacío a 130° C. Se obtienen 91 g (lo que 15. corresponde al 98 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

(300)

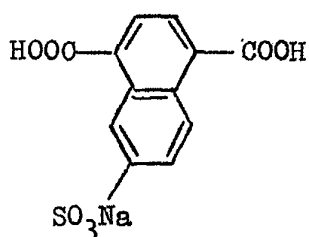


20. en forma de un polvo verdiamarillo que funde por encima de 320° C. Después de una recristalización a partir de una mezcla de agua y alcohol (1:1) con ayuda de carbón 25. activado, se obtienen cristales de color amarillo claro que funden por encima de 320° C.

Análisis: $C_{24} H_{13} O_5 N_2 S, Na$
calculado: C 62,07 H 2,82 N 6,03 S 6,90
hallado: C 62,36 H 3,01 N 5,94 S 6,87

La sal sódica del ácido 1,4-dicarboxi-naftalin-
5. -6-sulfónico de la fórmula

(301)



10.

empleada como material de partida puede prepararse de la
manera siguiente:

15.

Con agitación, se disuelven en 1000 cc de
monohidrato de ácido sulfúrico 216 g de ácido naftalin-
-1,4-dicarboxílico y se mantiene la mezcla reaccional a
110° C durante 1 1/2 horas. A continuación se enfría la
mezcla reaccional hasta 10° C, se la vierte en hielo y
se la trata con cloruro sódico. Se filtra por succión el
producto precipitado, se le lava neutramente con solución
de cloruro sódico y se le recristaliza de agua con ayuda
de carbón activado. Se obtienen 259 g (lo que corresponde
a 81 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (301),
en forma de agujas incoloras de punto de fusión 361 a
365° C. Después de una recristalización a partir de agua,
20. el producto funde a temperatura de 379 a 381° C.
25.

Análisis: C₁₂ H₇ O₇ S Na
calculado: C 45,29 H 2,22 S 10,07 Na 7,22
hallado: C 44,98 H 2,34 S 9,73 Na 6,99

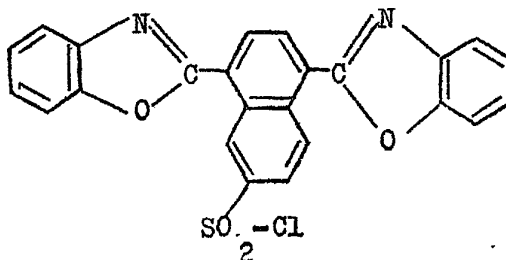
Ejemplo 4

5. Se suspenden en 500 cc de clorobenceno 20 g del sulfonato sódico de la fórmula (300) y agitando se trata la suspensión con 0,5 cc de dimetilformamida y 100 cc de cloruro de tionilo. Se mantiene la mezcla reaccional tres horas en reflujo (110-115° C), con lo que se desprende cloruro de hidrógeno. A continuación se excluye por destilación el cloruro de tionilo sobrante y se elimina de la mezcla reaccional, por filtración, el cloruro sódico que se ha originado. Se concentra entonces la solución reaccional en vacío, hasta sequedad, y se obtienen 17,8 g (lo que corresponde al 91 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

10.

15.

(400)

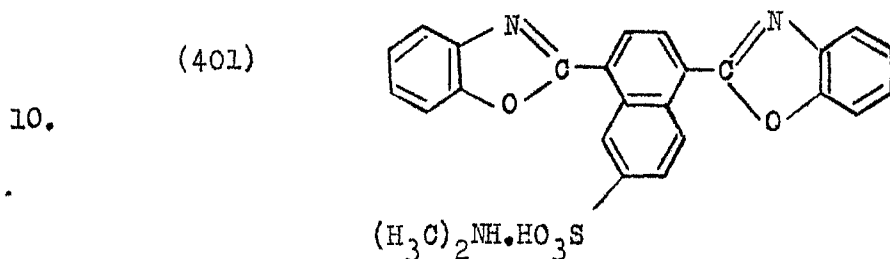


20.

en forma de un polvo verdiamarillo con punto de fusión de 238-242° C.

25. 17,8 g del cloruro bruto de ácido sulfónico así obtenido, de la fórmula (400), se disuelven en 500 cc de dimetilformamida y se mantiene la solución en reflujo durante tres horas. A continuación se separan por destila-

5. ción 300 cc de dimetilformamida y se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente. Se diluye luego despacio la solución reaccional con 200 cc de alcohol, lo que hace que el producto de la reacción se precipite en forma cristalina. Se obtienen 16,5 g (lo que corresponde al 87 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



15. en forma de cristales verdiamarillos que funden por encima de 300° C. Después de una recristalización a partir de dimetilformamida, se obtienen agujetas de color amarillo pálido que funden por encima de 300° C.

Análisis: C₂₆ H₂₁ N₃ O₅ S
calculado: C 64,05 H 4,34 N 8,62 S 6,58
hallado: C 64,14 H 4,38 N 8,69 S 6,67

20. Ejemplo 5

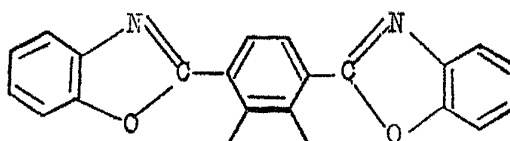
Se recogen en 500 cc de clorobenceno 18 g del cloruro bruto de ácido sulfónico de la fórmula (400) y se calienta la mezcla en reflujo. En un período de 30 minutos se instilan 10 g de n-butilanilina disueltos en 200 cc de clorobenceno. Luego se mantiene la mezcla reaccional una

25.

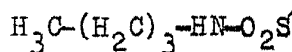
noche en reflujo, se la decolora con carbón activado y se la concentra hasta unos 200 cc. El producto de la reacción cristaliza en agujetas amarillas. Se obtienen 15 g (lo que corresponde al 76,1 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

5.

(500)



10.



en forma de agujetas amarillas de punto de fusión 221-225° C. Después de una recristalización a partir de clorobenceno, el producto funde a temperatura de 225 a 226° C.

Análisis: $\text{C}_{28} \text{H}_{23} \text{O}_4 \text{N}_3 \text{S}$

15.

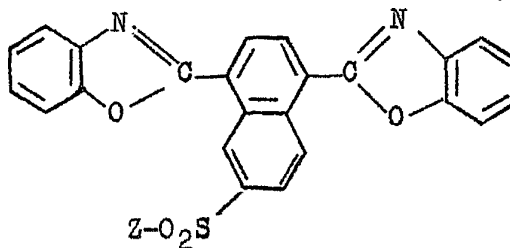
calculado: C 67,59 H 4,66 N 8,45 S 6,44

hallado: C 67,38 H 4,79 N 8,17 S 6,59

De manera análoga se preparan, a partir del cloruro de ácido sulfónico de la fórmula (400) y las aminas respectivas, los compuestos de la fórmula

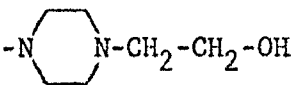
20.

(501)



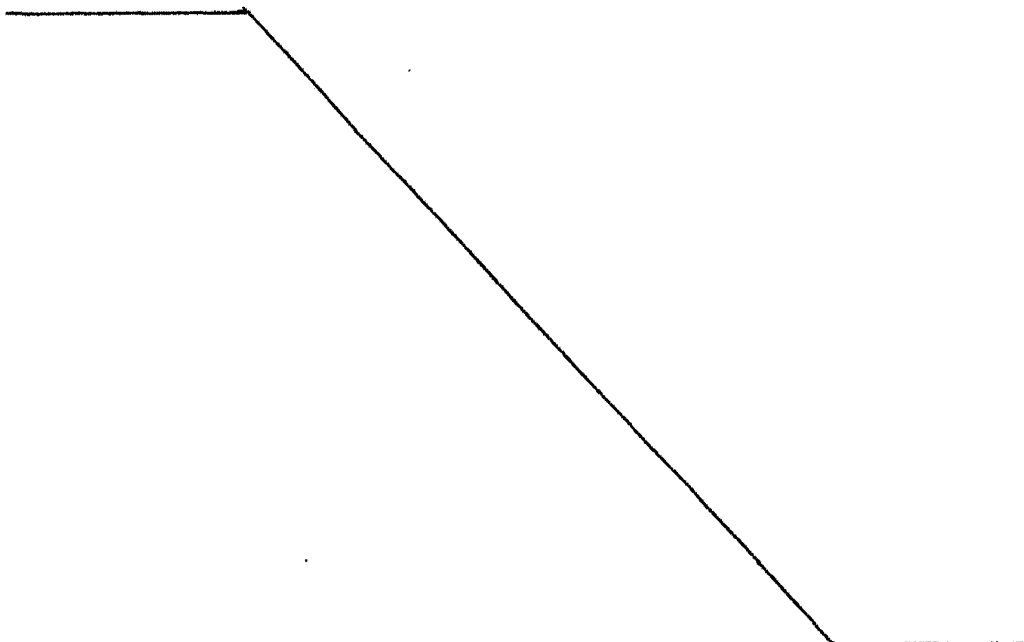
reseñados en la Tabla III.

TABLA III

Compues- to Nº	Constitución de Z	Punto de fusión °C
(502)	-NH ₂	306 - 308
(503)	-NH-CH ₂ -CH ₃	271 - 272
(504)	-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	214 - 215
(505)		226 - 227

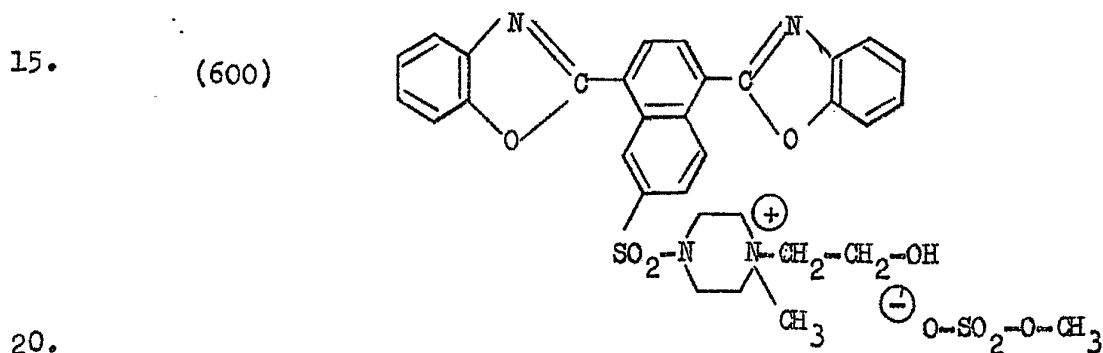
5.

10.



Ejemplo 6

5. Se recogen en 150 cc de clorobenceno 8,2 g de la amida de ácido sulfónico de la fórmula (505) y se calienta la mezcla en reflujo. Se origina una solución límpida. En un período de 10 minutos se instilan 4,2 g de sulfato de dimetilo disueltos en 50 cc de clorobenceno y se mantiene la mezcla reaccional en reflujo durante 30 minutos, con lo cual el producto de la reacción se precipita en forma cristalina. Se le separa filtrando por succión en caliente, se le lava con clorobenceno caliente y se le seca a 100° C en vacío. Se obtienen 9,9 g (lo que corresponde al 98 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



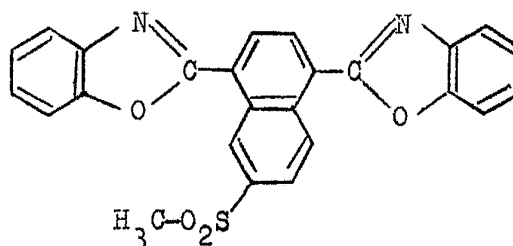
25. en forma de agujetas de color amarillo pálido y punto de fusión 236 a 270° C (descomposición).

Análisis:	C ₃₂	H ₃₂	O ₉	N ₄	S ₂
calculado:	C 56,46	H 4,74		N 8,23	
hallado:	C 56,39	H 4,49		N 8,29	

Ejemplo 7

- Se calientan en reflujo durante dos horas 14,5 g de 1,4-dicarboxi-naftalin-6-metilsulfona en 200 cc de tolueno con 20 cc de cloruro de tionilo y 0,5 cc de dimetilformamida. Mientras se introduce nitrógeno, se separan por destilación 75 cc de tolueno con el cloruro de tionilo sobrante y se los reemplaza por tolueno fresco. La solución de cloruro de ácido que se obtiene se añade a temperatura de 70 a 80° C y en un período de 15 minutos a una solución de 10,9 g de 2-aminofenol y 18,2 g de N,N-dimetilanilina en 100 cc de tolueno y se agita la mezcla reaccional a dicha temperatura durante dos horas. Luego se excluye por destilación la mitad del tolueno, mientras se introduce nitrógeno, y se añaden al residuo 300 cc de 1,2,3-triclorobenceno y 2 g de cloruro de zinc. Se excluye por destilación, mientras se hace pasar nitrógeno, el tolueno todavía existente y se calienta la mezcla reaccional a 210° C durante dos horas, con lo que se destilan 200 cc de triclorobenceno y agua. La mezcla que queda se enfría hasta la temperatura del ambiente y se diluye con alcohol isopropílico. Se filtra por succión para separar el producto de reacción cristalizado, se le lava con alcohol isopropílico y se le seca en vacío a 100° C. Se obtienen 14 g (lo que corresponde al 63,6 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

(700)



5. en forma de un polvo cristalino amarillo, de punto de fusión 290 a 294° C. Después de una recrystalización a partir de diclorobenceno con ayuda de carbón activado, el producto funde a temperatura de 294 a 295° C.

Análisis: $\text{C}_{25} \text{H}_{16} \text{O}_4 \text{N}_2 \text{S}$

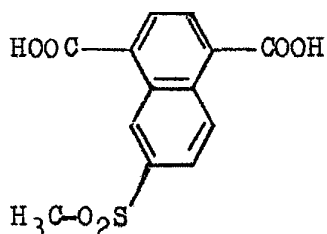
10. calculado: C 68,17 H 3,66 N 6,36 S 7,28

hallado: C 67,91 H 3,70 N 6,22 S 7,42

La 1,4-dicarboxinaftalin-6-metilsulfona empleada como material de partida, de la fórmula

15.

(701)



20.

puede prepararse de la manera siguiente:

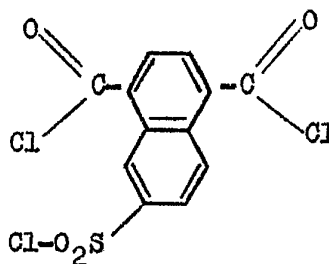
Se suspenden en 600 cc de clorobenceno 96 g de la sal sódica del ácido 1,4-dicarboxi-naftalin-6-sulfónico de la fórmula (301) y se trata la suspensión con 5 cc de dimetilformamida. Se calienta la mezcla reaccional hasta 90° C y a esta temperatura se instilan 150 cc de

25.

cloruro de tionilo en 30 minutos. Se mantiene en reflujo (110-115° C) la mezcla reaccional durante cuatro horas, con lo que se desprende cloruro de hidrógeno, se excluye a continuación por destilación el cloruro de tionilo sobtante y se elimina por filtración el cloruro sódico que se ha originado. Luego se concentra la mezcla reaccional en vacío, hasta sequedad. Se obtienen alrededor de 105 g (lo que corresponde al 100 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

10.

(702)



15.

en forma de un polvo cristalino incoloro, de punto de fusión 123 a 126° C. Después de una recristalización a partir de ciclohexano, el producto funde a temperatura de 127 a 128° C.

Análisis: C₁₂ H₅ Cl₃ O₄ S

20.

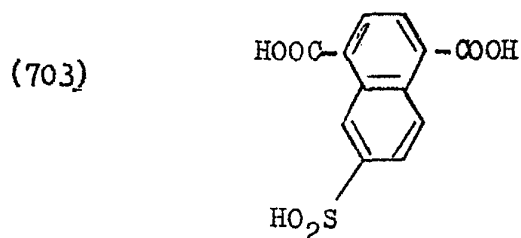
calculado: C 40,99 H 1,43 Cl 30,25 S 9,12

hallado: C 41,00 H 1,32 Cl 30,11 S 9,01

25.

209 g del compuesto de la fórmula (702) así obtenido, disueltos en 1000 cc de dioxano absoluto, se instilan en una solución de 529 g de heptahidrato de sulfito en 1000 cc de agua, calentada a 80° C. Mediante instilación simultánea de una solución acuosa de hidró-

5. xido sódico al 30 % se mantiene el pH entre 8 y 9. A continuación se agita todavía la mezcla reaccional por una noche, a 80° C y con pH 9, se la descarga del dioxano por destilación, se la enfría y se la acidifica con 600 cc de ácido clorhídrico concentrado. La sal sódica precipitada del ácido sulfínico de la fórmula



10.

se separa por succión y se lava neutramente con una solución acuosa de cloruro sódico, saturada.

15.

El producto bruto resultante se disuelve a continuación en 2000 cc de lejía 2 N de sosa cáustica, a 80° C y ajustando el pH a 7. Luego se instilan a dicha temperatura 500 g de sulfato de dimetilo mientras se mantiene el pH entre 6 y 8 por adición simultánea de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. A continuación se ajusta el pH a 7, se diluye la mezcla reaccional con 1000 cc de dioxano y se la sigue agitando a 80° C durante una noche. Luego se instilan 500 cc de lejía al 30 % de sosa cáustica al mismo tiempo que se elimina de la solución reaccional el dioxano por destilación. Después de dos horas de reflujo, se enfría hasta la temperatura del ambiente la solución reaccional y se la acidifica con 1000 cc de ácido clorhídrico concentrado.

20.

25.

Se separa por succión el producto de reacción precipitado, se le lava neutramente con agua y se le seca en vacío a 100°C. Se obtienen 159 g (lo que corresponde al 90 % de la teoría) de la 1,4-dicarboxi-naftalin-6-metilsulfona de la fórmula (701), en forma de un polvo cristalino amarillo con punto de fusión de 265 a 270°C. Después de una recristalización a partir de agua, el producto funde a temperatura de 270-272°C.

5.

Análisis: $C_{13}H_{10}O_6S$
 calculado: C 53,06 H 3,43 S 10,89

10.

hallado: C 53,01 H 3,41 S 10,66

De manera análoga se preparan, a partir de 1,4-dicarboxi-naftalin-6-metilsulfona y 2-aminofenoles correspondientemente substituidos, los compuestos de la fórmula

(704)

15.

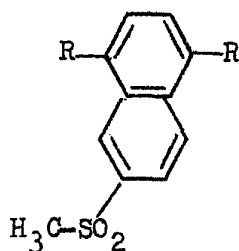


Tabla IV

20.

25.

Compuesto Nº	Constitución de R	Punto fusión °C
(705)		268 - 269
(706)		289 - 291

Ejemplo 8

5. Se mezclan íntimamente 100 partes de granulado de poliéster hecho de éster etilenglicólico de ácido politereftálico con 0,05 partes del compuesto de la fórmula (102) y se funde la mezcla a 285° C, con agitación. Después de hilar la masa por las boquillas de hilatura corrientes se obtienen fibras de poliéster intensamente aclaradas. Si en lugar del compuesto de la fórmula (102) se emplea uno de la fórmula (100), (103), (105), (107), (706) o (707), se obtienen resultados semejantes.
- 10.

Ejemplo 9

15. Se fulardea a la temperatura del ambiente un tejido de poliéster (por ejemplo, "Dacron") con una dispersión acuosa que contiene por litro 2 g del compuesto de la fórmula (100) y 1 g de un producto de adición de unos 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-terciocetilfenol y se seca a unos 100° C. A continuación se somete el material secado a un breve tratamiento térmico de 220° C. El material así tratado tiene un aspecto mucho más blanco que el del material no tratado.
- 20.

Si en lugar del compuesto de la fórmula (100) se incluye uno de la fórmula (103), se obtienen resultados semejantes.

25.



Ejemplo 10

Con la relación de líquido de 1:20 se lava a 55° C durante 15 minutos tejido de fibra de poliamida (por ejemplo, "Perlon-Helanca") con un baño que contiene por litro 0,004 a 0,016 g de un aclarador de la fórmula (401) y 4 g de un detergente de la composición siguiente:

- 15.7 % de sulfonato de alquilarilo
- 3.7 % de sulfonato de alcohol graso
- 2.7 % de monoetanolamida de ácido de coco
- 10. 39.0 % de tripolifosfato sódico
- 4.0 % de silicato sódico
- 2.0 % de silicato magnésico
- 1.0 % de carboximetilcelulosa
- 0.5 % de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA),
- 15. sal sódica,
- 6.7 % de agua y
- hasta 100.0 % de sulfato sódico.

Luego se lava el tejido 1/2 minuto bajo agua corriente y se le seca a 60° C durante 20 minutos en la cámara secadora.

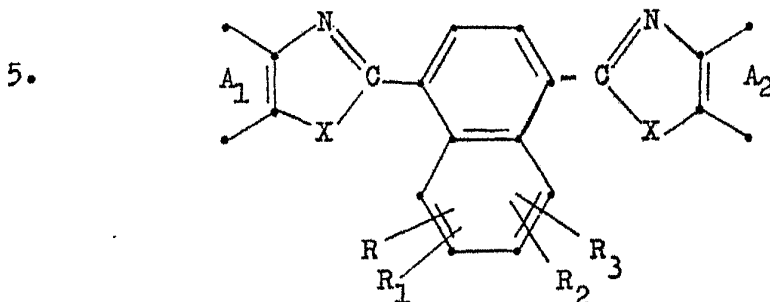
El tejido presenta un intenso efecto de aclaración, de buena solidez a la luz.

El detergente de la composición indicada antes puede también contener el aclarador de la fórmula (401) incorporado directamente.

Se logran también efectos igualmente buenos empleando el compuesto de la fórmula (300).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de 1,4-bis-
-[azolil-(2')] -naftalinas, de la fórmula general



10. en la que

A_1 y A_2 significan, independientemente uno de otro, sistemas cíclicos del benceno, de la naftalina o de la tetrahidronaftalina insustituídos o no cromofóricamente substituídos, yuxtapuestos al anillo azólico,

15.

R significa halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, ciano, cicloalquilo, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica,

20.

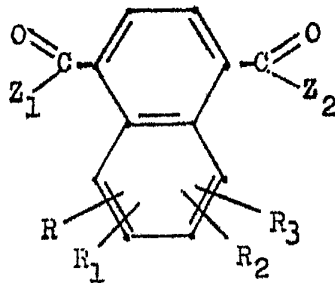
aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, fenilo, fenoxilo, aril-sulfonilo, alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono, $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo, eventualmente substituído, de 1 a 8 átomos de carbono o bien Y_1 e Y_2 junto con el átomo de nitrógeno el cual están unidos forman un anillo heterocíclico, que eventualmente

25.

- puede presentar todavía otros heteroátomos en el anillo y que eventualmente puede también estar substituído; $-SO M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno) o $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o bien junto con R_1 el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado),
5. R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, aloxilo de 1 a 18 átomos de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono o aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica o bien junto con R el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado,
10. R_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono,
15. R_3 significa hidrógeno o halógeno y
- X significa oxígeno o $=N-Z$ (donde Z es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono insubstituído o substituído por hidroxilo o por ciano -, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, aralquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica o alcenólolo de 2 a 5 átomos de carbono),
- 20.
- 25.

caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas entre 120 y 350°C un equivalente molar de un compuesto portador del núcleo naftalínico, de la fórmula general

5.



en la que

R, R₁, R₂ y R₃

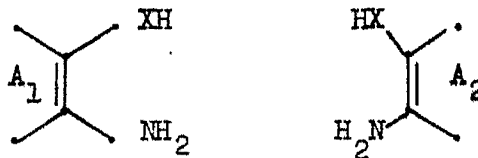
tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

10.

Z₁ y Z₂ significan, independientemente uno de otro, hidroxilo, halógeno o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono,

con dos equivalentes molares de un compuesto amínico formador de los grupos azolídicos, de la fórmula general

15.



20.

donde

A₁, A₂ y X tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

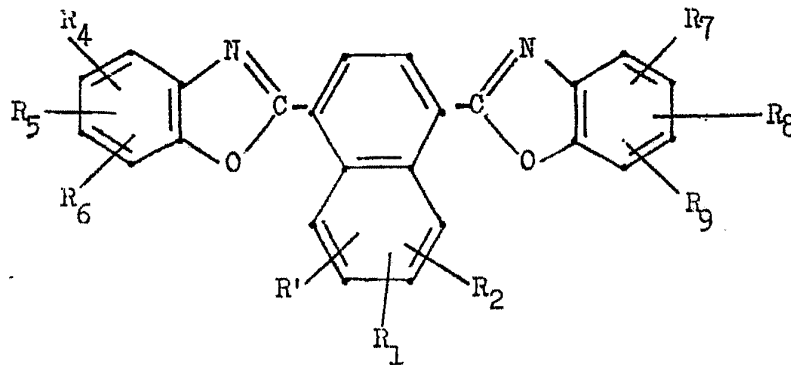
en la consecución de productos de estructura simétrica respecto al núcleo naftalínico, u opcionalmente conduciendo

25.

la reacción y tratamiento térmico con un equivalente molar de cada uno de estos compuestos amínicos en orden sucesivo, en la formación de productos con estructura asimétrica, y eventualmente convertirse unos en otros, por métodos conocidos, los compuestos así obtenidos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una forma mas selectiva de su realización cuando la fórmula general adopta la estructura

5.



10.

en la que

R'

15.

20.

25.

significa halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, alqueniilo de 3 a 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, fenoxilo, alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquílica, $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o bien Y_1 e Y_2 juntos con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico, que eventualmente puede presentar todavía otros heteroátomos en el anillo y que eventualmente puede también estar sustituido), $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión

5. salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o bien, junto con R_1 , el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado),
 R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica o, junto con R' , el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado,
10. R_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono,
15. R_4 y R_7 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono (insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, por $-COOY-$ donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de C - o por $-CONY_1Y_2-$ donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono -), alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo, fenilo, fenoxilo, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, insustituído o sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, ciano, carboalco-
- 20.
- 25.

- 5. xilo de 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquímica, cianoalquilo con un tal de 2 a 5 (preferentemente 4) átomos de carbono, -COOY (donde Y representa hidrógeno o un catión salígeno), -CONY₁Y₂ (donde Y₁ e Y₂ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), -SO₃M (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), -SO₂NY₁Y₂ (donde Y₁ e Y₂ tienen el mismo significado que se les ha asignado antes), alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono o arilsulfonilo,
- 10. significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono (insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, por -COOY - donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono - o por -CONY₁Y₂ - donde Y₁ e Y₂ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono -), alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica (insustituído o sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), alquenilo de 3 ó 4 átomos de carbono, aralcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxímica, ciano, carboalcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquí-
- 15.
- 20.
- 25.

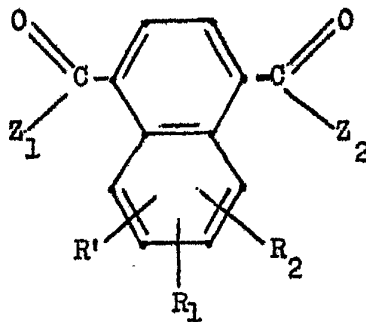
R₅ y R₈

lica o cianoalquilo con un total de 2 a 5 (preferentemente 4) átomos de carbono, además de que

- 5. R_4 y R_5 , y R_7 y R_8 , en posición orto uno respecto a otro, significan también el radical tetrametilénico o 1,3-butadienilénico y R_6 y R_9 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

10. la reacción y tratamiento térmico citados se lleva a cabo entre un equivalente molar del compuesto portador del núcleo naftalínico de la fórmula general especificada en la reivindicación, con la estructura particular

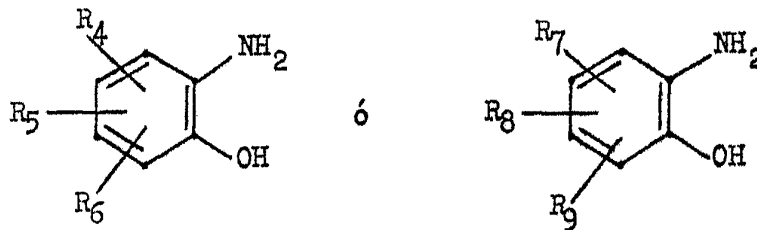
15.



20.

y dos equivalentes molares del compuesto amínico formador de los grupos azolíticos, de la fórmula general citada en la reivindicación 1, con la estructura

25.



donde

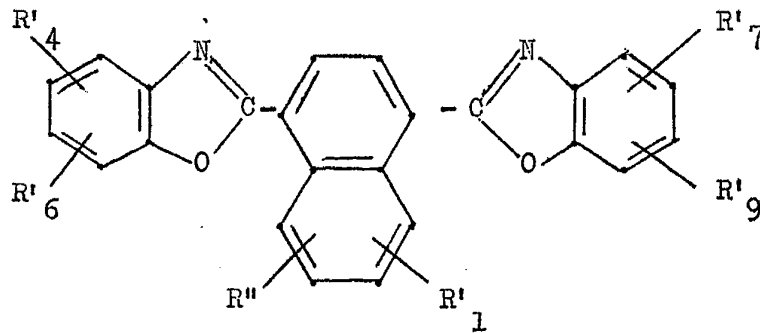
$R^1, R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y R_9

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

5. Z_1 y Z_2 tienen la misma definición que en la reivindicación 1.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que, también particularmente, cuando la fórmula general adopta la estructura

10.



15.

en la que

R'' significa halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-SO M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno) o $-SO N Y_1 Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o bien Y_1 e Y_2 forman, junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, que eventualmente

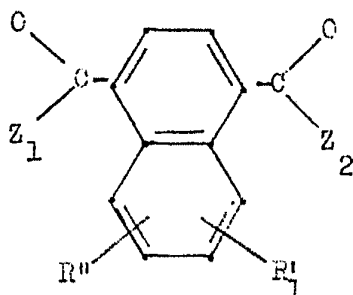
20.

25.

- puede contener todavía un átomo de oxígeno u otro átomo más de nitrógeno como miembro cíclico y que eventualmente puede estar substituído con alquilo o hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de carbono en cada caso),
5. R'_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono l alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono,
10. R'_4 y R'_7 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y denota hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), alquil-
15. sulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono, carboxi-
20. alquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica o su éster alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes) o fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y
25. R'_6 y R'_9 significan hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

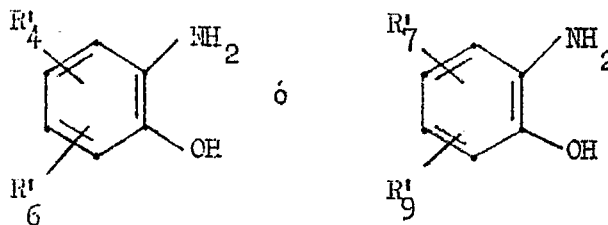
se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula

5.



con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula

10.



15.

cuyos reactivos presentan la misma estructura molecular dada para los componentes de la reivindicación 1, y donde

R'' , $R'1$, $R'4$, $R'6$, $R'7$ y $R'9$

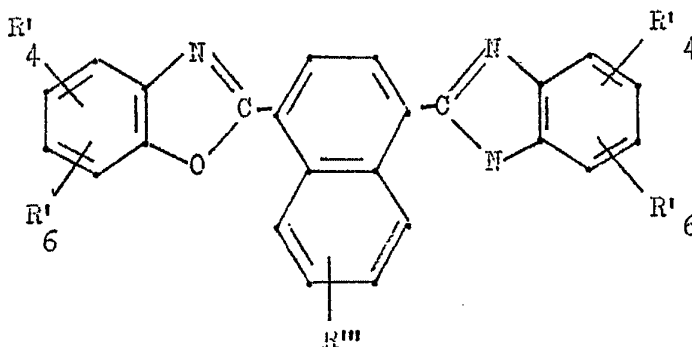
tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

20.

$Z1$ y $Z2$ tienen la misma definición que en la reivindicación 1.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado también particularmente porque cuando la fórmula general presenta la estructura

25.



en la que

5. R''' significa cloro, bromo, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica) o $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituido con hidroxilo o con halógeno, o bien Y_1 e Y_2 forman junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos un anillo morfolínico o un anillo piperacínico, eventualmente substituido con alquilo y/o con hidroxialquilo),
10. R'' significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un catión salígeno), $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono), alquilsulfonilo de 1 a 8 átomos de carbono, carboxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica o su éster alquílico de 1 a 4 átomos de car-
15. R'
4
- 20.
- 25.

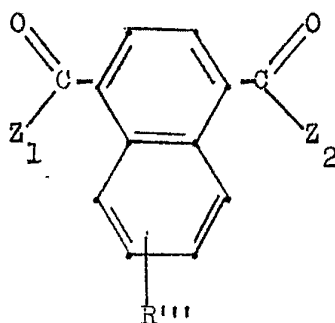
bono, $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes) o fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y significa hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

5.

R'_6

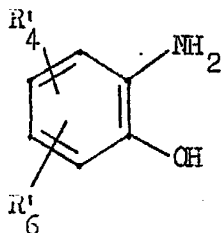
se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula

10.



15.

con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula



20.

cuyos compuestos corresponden a las mismas estructuras moleculares de los anteriores y en los que

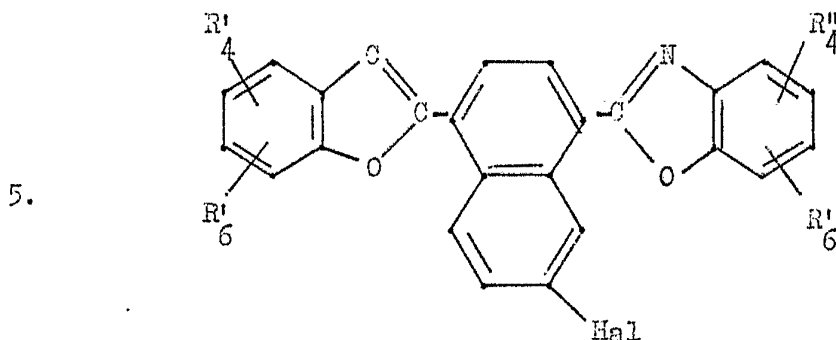
R''' , R'_4 y R'_6 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

25.

Z_1 y Z_2 tienen la misma definición que en la reivindicación 1.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado también particularmente, porque cuando la

fórmula general presenta la estructura

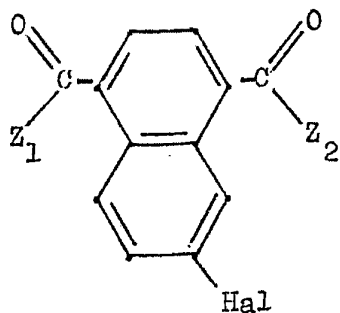


en la que

- Hal significa cloro o bromo,
10. R''_4 significa hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), $-SO_3M$ (donde M denota hidrógeno o un catión salígeno), alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, carboxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica o su éster alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, fenilalquilo de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, $-SO_2NY_1Y_2$ o $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) y
- 15.
- 20.
25. R'_6 significa hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

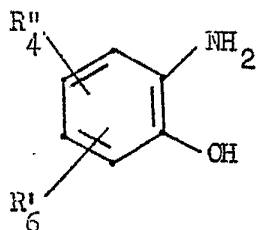
se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula

5.



con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula

10.



cuyos compuestos responden al mismo tipo de reactivos citados, y donde

15.

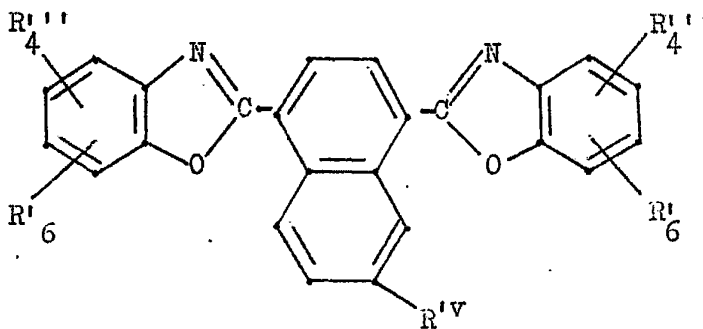
Hal, R₄'' y R₆' tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

Z₁ y Z₂ tienen la misma definición que en la reivindicación 1.

20.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, también particularmente, cuando la fórmula general presenta la estructura

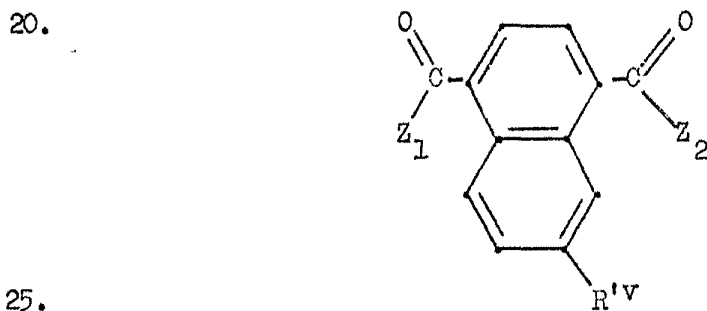
25.



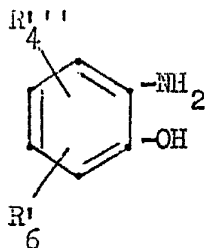
en la que

5. R^{IV} significa cloro, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-SO_3M$ (donde M representa hidrógeno o un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica) o $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso),
10. R^{III} ₄ significa hidrógeno, halógeno situado en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y denota hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono y
15. R^I ₆ significa hidrógeno, cloro o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula



con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula



5.

cuyos compuestos responden al mismo tipo molecular de los reactivos antes citados y donde

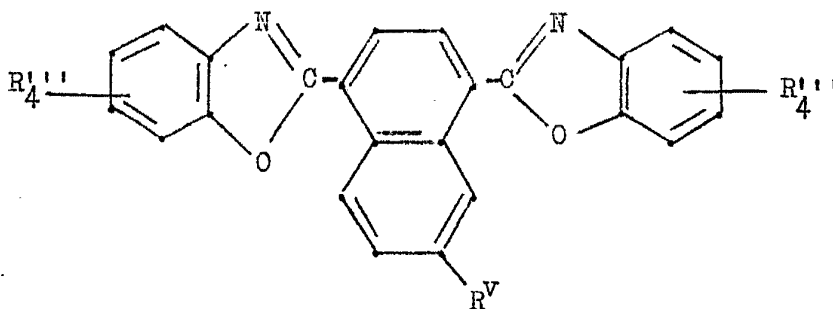
R^v, R₄^{'''} y R₆ tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

10.

Z₁ y Z₂ se definen como en la reivindicación 1.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque también particularmente, cuando la fórmula general presenta la estructura

15.



20.

en la que

R^v

significa cloro, bromo, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, -SO₃M (donde M denota hidrógeno o un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica) o alquilsulfonilo de 1 a

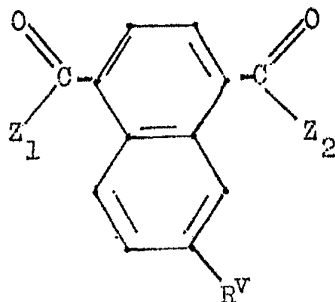
25.

R₄^{'''}

significa hidrógeno, halógeno situado en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, -COOY (donde Y denota hidrógeno, un catión salígeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono,

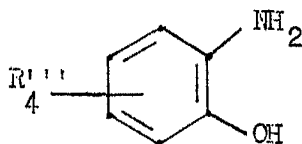
se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula

5.



con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula

10.



15. cuyos compuestos corresponden al mismo tipo molecular de los reactivos antes citados, y donde

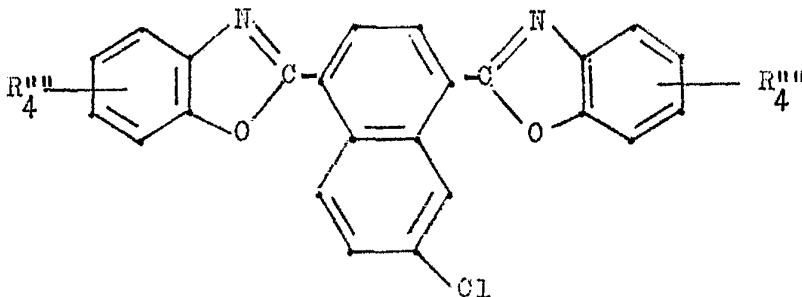
R^V y R_4''' tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

Z_1 y Z_2 se definen como en la reivindicación 1,

20.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también particularmente, cuando la fórmula general presenta la estructura

25.



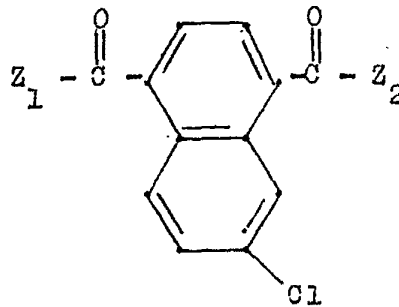
en la que

R''''_4 significa hidrógeno o, en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o $-COOY$ (donde Y denota alquilo de 1 a 4 átomos de carbono),

5.

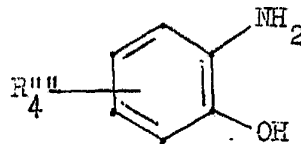
se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula

10.



con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula

15.



cuyos compuestos tienen la misma estructura molecular que los reactivos citados, y donde

20.

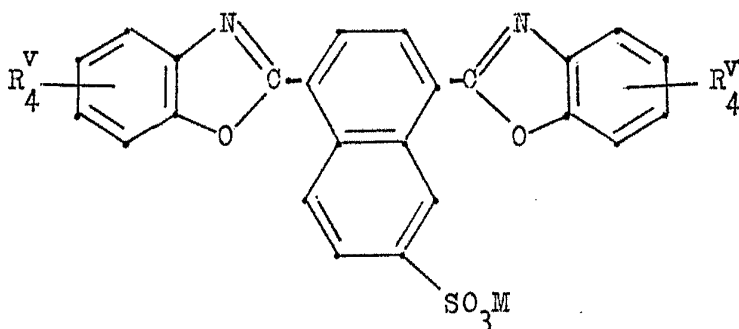
R''''_4 tiene el mismo significado que se le ha asignado antes, mientras que

Z_1 y Z_2 se definen como en la reivindicación 1.

9. Procedimiento según la reivindicación 1,

25.

caracterizado particularmente en que si la fórmula general adopta la estructura

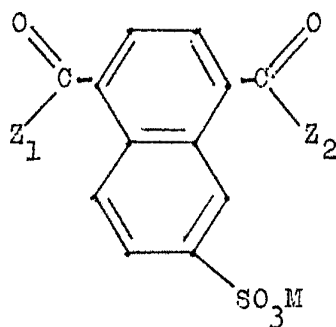


en la que

10. R_4^V significa hidrógeno o, en posición 5 ó 6, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o $-COOY$ (donde Y denota hidrógeno, un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) y

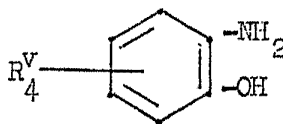
M significa un ión de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica,

15. se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula



con dos equivalentes molares de un compuesto amínico de la fórmula

25.

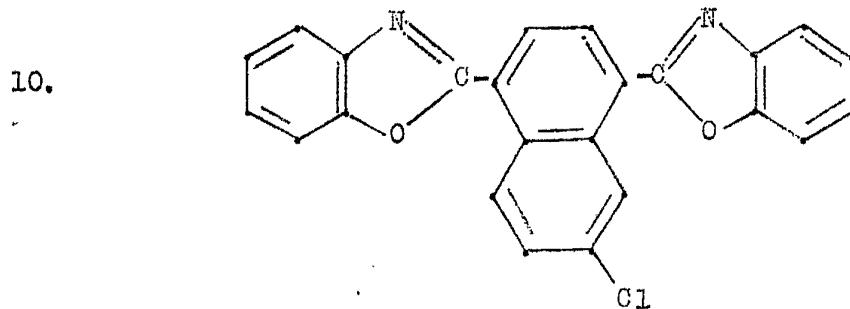


cuyos compuestos son del mismo tipo molecular que los reactivos citados, y donde

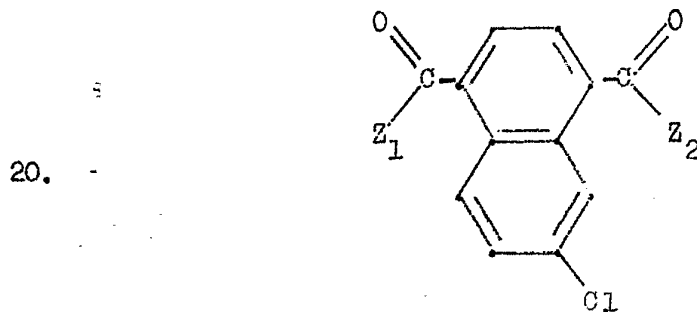
R_4^V y M tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

5. Z_1 y Z_2 se definen como en la reivindicación 1.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, particularmente, si la fórmula general presenta la estructura



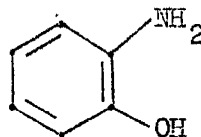
15. se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula



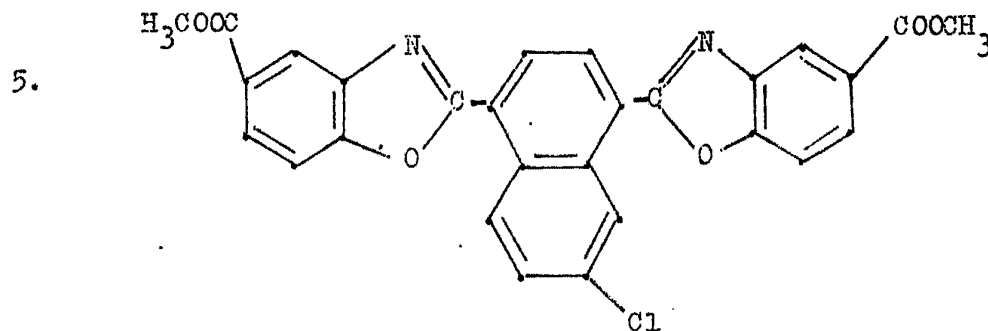
en la que

Z_1 y Z_2 se definen como en la reivindicación 1,

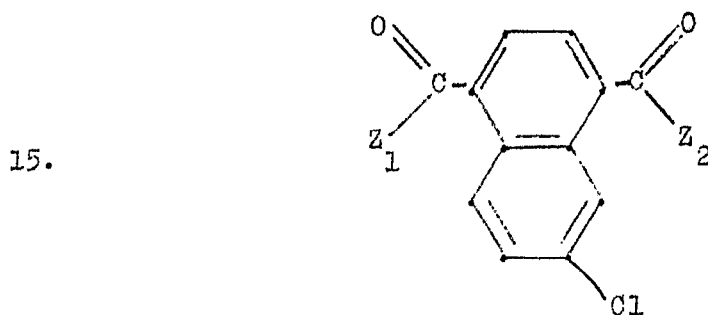
25. con dos equivalentes molares del compuesto de la fórmula



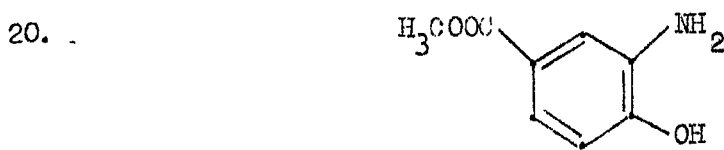
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque también particularmente si la fórmula general presenta la estructura



10. se hace reaccionar un equivalente molar de un compuesto de la fórmula



con dos equivalentes molares del compuesto de la fórmula.



12. Procedimiento para la preparación de 1,4-bi[azolil-(2')] -naftalinas.

Según se describe y reivindica en la presente

memoria descriptiva que consta de 80 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Octubre de 1976

p.a.

JAIME ISERN
p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO