

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20.012.1878

NUMERO	467154
FECHA DE PRESENTACION	

ⓐ A1

Concedido el Registro de ~~Patente~~
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(Case 1-10994/+)

PATENTE DE INVENCION

ⓐ PRIORIDADES: ⓑ NUMERO	ⓓ FECHA	ⓔ PAIS
76819	22 Febrero 1.977	Luxemburgo

ⓕ FECHA DE PUBLICIDAD	ⓖ CLASIFICACION INTERNACIONAL	ⓗ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	

ⓓ TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES ORGANICOS ACLARA-
DOS OPTICAMENTE".

ⓓ SOLICITANTE (ES)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

ⓓ INVENTOR (ES)

Dr. Hans Rudolf Meyer - Dr. Kurt Weber

ⓓ TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

ⓓ REPRESENTANTE

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

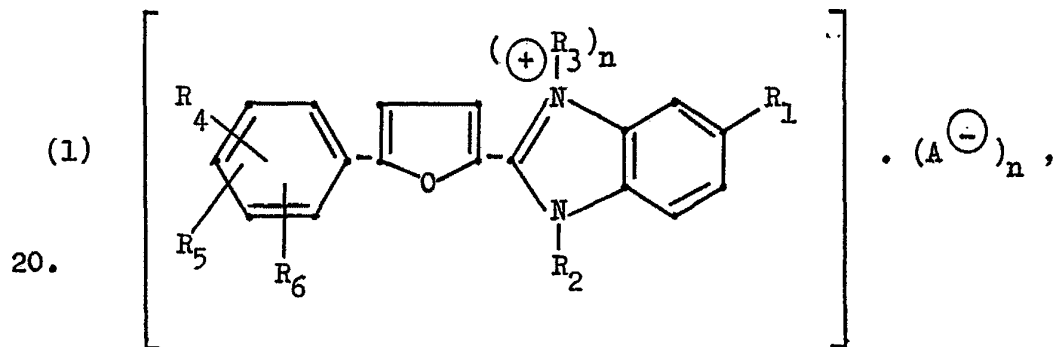
DESCRIPCIÓN

5. Este invento se refiere a nuevos fenil-bencimidazolil-furanos, al procedimiento para su síntesis y al empleo de ellos para la aclaración óptica de materiales orgánicos.

10. Por las memorias de patente alemanas 1.469.227, 1.545.846, 1.594.841 y 2.346.316, lo mismo que por Coll. Czech. Chem. Commens 38, 1700-1704 (1973), se conocen 2-aril-5-bencimidazol-(2')-il-furanos y su empleo como aclaradores.

15. Ahora se ha descubierto que 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos substituídos de cierto modo tienen sorprendentemente mejores propiedades y producen mejores efectos.

Los nuevos 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos corresponden a la fórmula



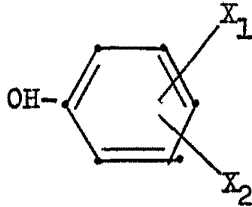
en la que

25. R₁ significa un grupo de ácido sulfónico, sus ésteres y amidas, un grupo de ácido

- carboxílico, sus ésteres y amidas, un grupo ciano, un grupo de trifluorometilo o un grupo de alquil- o aril-sulfonilo,
5. R_2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxi- alquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, ciano- alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, carbamoilalquilo con 1 a 6 átomos de carbono en la porción alquílica, insubs- tituído o substituído junto al átomo de nitrógeno por 1 ó 2 alquilos con 1 a 3 átomos de carbono, bencilo insubstituído o substituído por cloro, metilo o metoxilo,
10. dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono o fenetilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,
15. R_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, carboxi- alquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, carbamoilmetilo insubstituído o substi-
20. 25.

- magnesio) y en particular de metales alcalinos (por ejemplo, del sodio o del potasio), pero también los de amonio, eventualmente substituído por alquilo o por hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono o los iones de sal amínica de aminas cíclicas como la piridina, la morfolina y la piperidina.
5. En el significado de M se prefieren en particular, además del hidrógeno, el catión de potasio y el de sodio.
10. En los compuestos de la fórmula (1) en que R_1 o R_4 significa el grupo $-SO_3H$, el grupo sulfónico, fuertemente ácido, puede formar con el anillo imidazólico básico una sal interna.
15. Por "ésteres de ácido sulfónico" y "ésteres de ácido carboxílico" R_1 se entienden los que se forman de alcoholes alifáticos o de alcoholes alicíclicos mononucleares, lo mismo que de fenoles, preferentemente del fenol. Los alcoholes preferidos son los alcoholes saturados, ramificados y no ramificados, con 1 a 8 átomos de carbono, los éteres glicolmonoalquílicos con 3 a 8 átomos de carbono, los éteres glicolmonofenílicos, los alcoholes fenilalquílicos con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica, los haloalcanoles (de preferencia cloroalcanoles) con 1 a 4 átomos de carbono, el ciclohexanol, los alcoholes insaturados con 3 a 6 átomos de carbono, el ácido glicólico, los ésteres de ácido glicólico con 3 a 8 átomos de carbono y el nitrilo de ácido glicólico.
20. los éteres glicolmonoalquílicos con 3 a 8 átomos de carbono, los éteres glicolmonofenílicos, los alcoholes fenilalquílicos con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica, los haloalcanoles (de preferencia cloroalcanoles) con 1 a 4 átomos de carbono, el ciclohexanol, los alcoholes insaturados con 3 a 6 átomos de carbono, el ácido glicólico, los ésteres de ácido glicólico con 3 a 8 átomos de carbono y el nitrilo de ácido glicólico.
25. el ácido glicólico, los ésteres de ácido glicólico con 3 a 8 átomos de carbono y el nitrilo de ácido glicólico.

Los fenoles preferidos son los de la fórmula



5.

en la que

- X_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno. (de preferencia, cloro), alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, fenilo o cianoetilo,
- 10.
- X_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o metoxilo y
15. X_1 y X_2 juntos significan el radical de un anillo bencénico o piridínico yuxtacondensado.

- Ejemplos de tales fenoles son, por ejemplo, el fenol, el o-, m- y p-cresol, el o-, m- y p-clorofenol, el o-, m- y p-metoxi-fenol, el 2-etoxi-fenol,
20. el 2,4-dimetilfenol, el 2-secubutilfenol, el 4-secubutilfenol, el 2-tercibutilfenol, el 4-tercibutilfenol, el 4-etilfenol, el 2-isopropilfenol, el 5-isopropil-2-metilfenol, el 4-terciocetilfenol, el 2,4-diclorofenol, el 4-cloro-o-cresol, el 4-cloro-
25. -5-metoxifenol, el ácido salicílico, el éster metílico de ácido salicílico, el ácido 4-hidroxibenzoico, el éster etílico de ácido 4-hidroxibenzoico, el éster butílico de ácido 4-hidroxibenzoico, el éster

5. metílico de ácido 3-hidroxibenzoico, el 4-hidroxibenzonitrilo, el 2-hidroxibifenilo, el 4-hidroxibifenilo, el ácido vainílico, el ácido o-creosotínico, el ácido m-creosotínico, el 3-(4-hidroxifenil)-propionitrilo, el ácido 3-(4-hidroxifenil)-propiónico, el nafteno y la 8-hidroxiquinolina.

10. Por alquilsulfonilo se entienden preferentemente grupos con 1 a 4 átomos de carbono, que pueden estar substituídos todavía con fenilo, clorofenilo, cloro o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos de arilsulfonilo son preferentemente grupos de fenilsulfonilo, que pueden estar insubstituídos o substituídos por halógeno (en particular, cloro) o por alquilo con 1 a 4 (de preferencia 1) átomos de carbono.

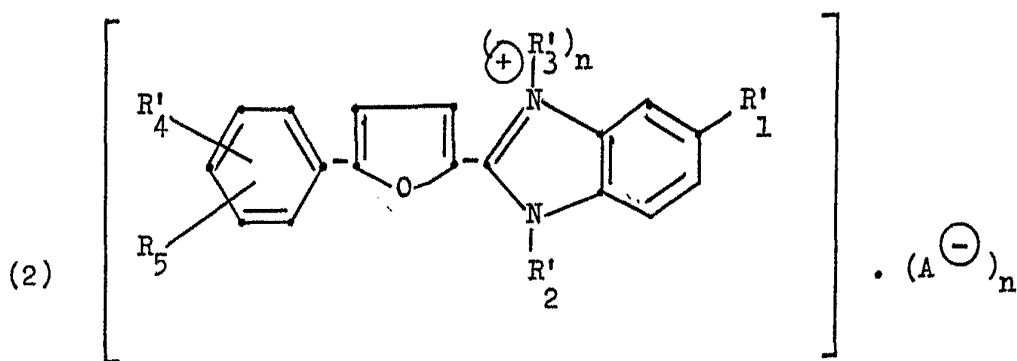
15. En concepto de aniones incoloros A^{\ominus} se consideran los de ácidos orgánicos o inorgánicos, que a tenor de su valencia son capaces de formar con el bencimidazol básico sales monovalentes o polivalentes. A título de ejemplos cabe citar: los ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 18 átomos de carbono, que pueden estar substituídos todavía con 1 a 5 grupos de hidroxilo o grupos ceto (por ejemplo, ácidos ónicos y urónicos); los ácidos carboxílicos aromáticos (ácidos benzoicos, eventualmente substituídos); los ácidos di-, tri- y tetra-carboxílicos alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono, que

- preferentemente pueden estar substituídos con 1 a 4 grupos de hidroxilo (como, por ejemplo, el ácido sacárico), el ácido carbónico, los ácidos halohídricos, el ácido sulfúrico, el éster monoalquílico del ácido sulfúrico con 1 a 4 átomos de carbono, los ácidos arilsulfónicos (ácido bencensulfónico, eventualmente substituído), los ácidos alquilsulfónicos (por ejemplo, el ácido metansulfónico), el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido nítrico, etc.

- El anión se introduce normalmente por cuaternización. Se prefieren pues en primer término los aniones de los agentes de cuaternización que se utilicen, como monoésteres de ácido sulfúrico, alcoholes de C₁-C₄, ácido bencensulfónico, ácido toluensulfónico, ácido clorobencensulfónico, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico.

- Pero sí se quiere el anión puede ser cambiado por otro según métodos conocidos (véase, por ejemplo, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XI/2, páginas 620-626). Aniones preferidos son en este caso los del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido propiónico, del ácido glicólico, del ácido láctico, del ácido málico, del ácido tartárico, del ácido mícico, del ácido glucónico, del ácido cítrico y del ácido levulínico.

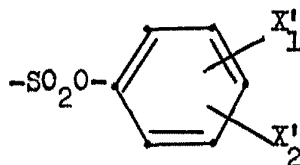
Tienen interés especial los 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos de la fórmula



5. en la que
- R'_1 significa un grupo de ácido sulfónico, éster alquílico de ácido sulfónico con 1 a 8 átomos de carbono, éster ciclohexílico de ácido sulfónico, éster alcoxi-
 10. alquílico de ácido sulfónico con un total de 2 a 8 átomos de carbono, éster fenoxi-
 alquílico o fenilalquílico de ácido sulfónico con 1 a 3 átomos de carbono en la
 15. porción alquílica, éster cloroalquílico de ácido sulfónico con 1 a 4 átomos de
 carbono, éster alquénílico de ácido sulfónico con 3 ó 4 átomos de carbono, al-
 quilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilsulfonilo, fenilsulfonilo insub-
 20. tituído o substituído por metilo o por cloro, ciano, trifluorometilo, $-COOY_1$,
 $-SO_2NY_1Y_2$ o $-CONY_1Y_2$. (donde Y_1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de

- carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono,
5. carbono, carboxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, bencilo insustituído o sustituido por
10. cloro, por metilo o por metoxilo, fenilo insustituído o sustituido por cloro, por metilo o por metoxilo, dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono, N-cianoetil-N-alkuilaminoalquilo con un total de 7 a 10 átomos de carbono,
15. N-morfolino-, N-piperidino- o N-pirrolidinoalquilo con 2 ó 3 átomos de carbono en la porción alquílica, los cuales pueden estar cuaternizados o protonizados por
20. R_3 , o fenetilo; Y_2 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono o hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono; e Y_1 e Y_2 junto con el átomo de
25. nitrógeno representan un anillo piperidínico, pirrolidínico o N-alkuilpiperidínico con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica o un anillo morfolínico

insustituído o sustituido por 1 ó 2 grupos metílicos) o la agrupación



5.

en la que X'₁ representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono o fenilo y X'₂ representa hidrógeno, metilo, metoxilo o cloro,

10.

R'₂

significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, carbamoilalquilo con un total de 2 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, bencilo insustituído o sustituido por cloro, por metilo o por metoxilo, dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono o fenilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,

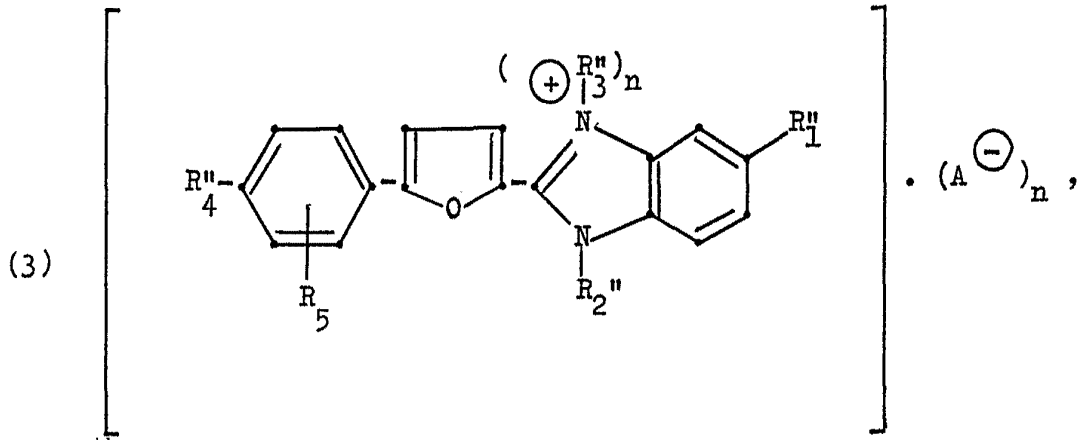
15.

20.

25.

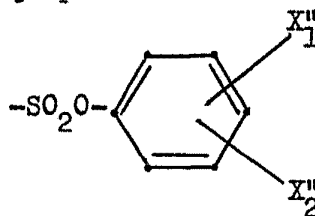
5. R'_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, carboximetilo, carbamoilmetilo, alcoxicarbonilmetilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, alquenoilo con 3 ó 4 átomos de carbono o bencilo insustituído o sustituido por cloro o por metilo,
10. R'_4 significa hidrógeno, cloro, bromo, flúor, carboxilo, carboalcoxilo con un total de 2 a 5 átomos de carbono, alcoxialcoxicarbonilo con un total de 4 a 6 átomos de carbono, benciloxicarbonilo, ciano, sulfo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, carbamoilo o sulfamoilo insustituídos o sustituidos por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, éster fenílico de ácido sulfónico o trifluorometilo,
15. R_5 significa hidrógeno, cloro o metilo,
20. n significa el número 0 ó 1 y ..
- A^{\ominus} significa un anión incoloro equivalente al catión de aclarador.

25. Del cuadro de los 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos de la fórmula (2) cabe destacar los de la fórmula



5. en la que
- R_1'' significa alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, trifluorometilo, ciano, $-\text{CONY}_1^1\text{Y}_2^1$ o $-\text{SO}_2\text{NY}_1^1\text{Y}_2^1$ (donde Y_1^1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, bencilo o dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono, el cual puede estar cuaternizado o protonizado por R_3'' ; Y_2^1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono;
- 10.
- 15.
- 20.
- e Y_1^1 e Y_2^1 junto con el átomo de nitrógeno representan un anillo piperidínico, un anillo N-alquilpiperacínico con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica o un anillo morfolínico), éster alquílico de ácido

sulfónico, insustituído o sustituido con alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, o la agrupación



5.

en la cual X₁'' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, metoxilo, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono o fenilo y X₂'' representa hidrógeno, metilo o cloro,

10.

R₂''

significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, carbamoilmetilo, carboximetilo o bencilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,

15.

R₃''

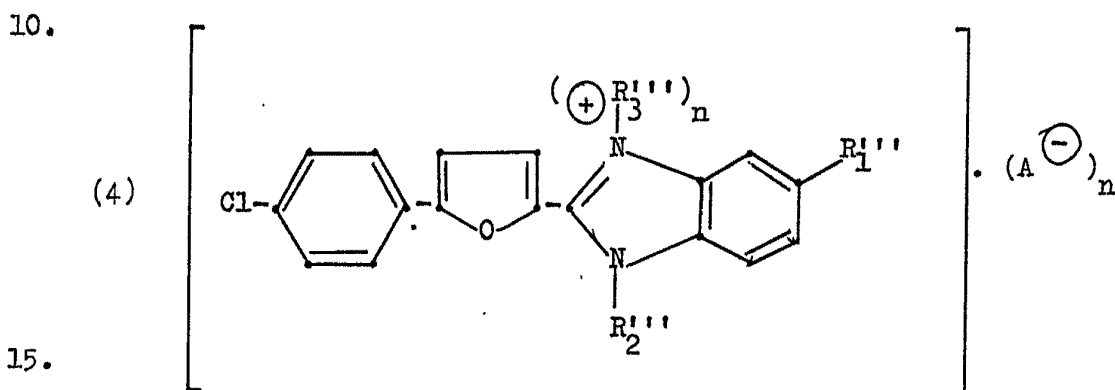
significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilalquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, carbamoilmetilo o bencilo,

20.

25.

5. R_4 significa hidrógeno, cloro, carboalco-
xilo con 2 a 5 átomos de carbono o car-
bamoilo insustituído o sustituido con
alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_5 significa hidrógeno, cloro o metilo,
n significa el número 0 ó 1 y
 A^{\ominus} significa un anión incoloro equivalente
al catión de aclarador,

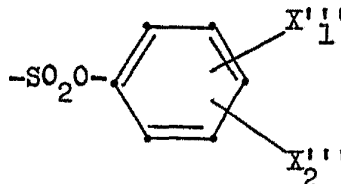
y los de la fórmula



en la que

20. R_1''' significa éster alcoxialquílico de ácido
sulfónico con un total de 2 a 6 átomos de
carbono, éster alquílico de ácido sulfónico
con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfo-
nilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenil-
sulfonilo, ciano, $-CONY_1''Y_2''$ o $-SO_2NY_1''Y_2''$
(donde Y_1'' representa hidrógeno, alquilo
25. con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo
con 3 ó 4 átomos de carbono, hidroxialquilo

5. con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxi-
alquilo con un total de 3 a 6 átomos de
carbono, bencilo o dialquilaminoalquilo
con un total de 3 a 7 átomos de carbono,
el cual puede estar cuaternizado o proto-
nizado por $R_3^{'''}$; Y_2'' representa hidrógeno
o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; e
 Y_1'' e Y_2'' junto con el átomo de nitrógeno
representan un anillo morfolínico) o la
agrupación
- 10.



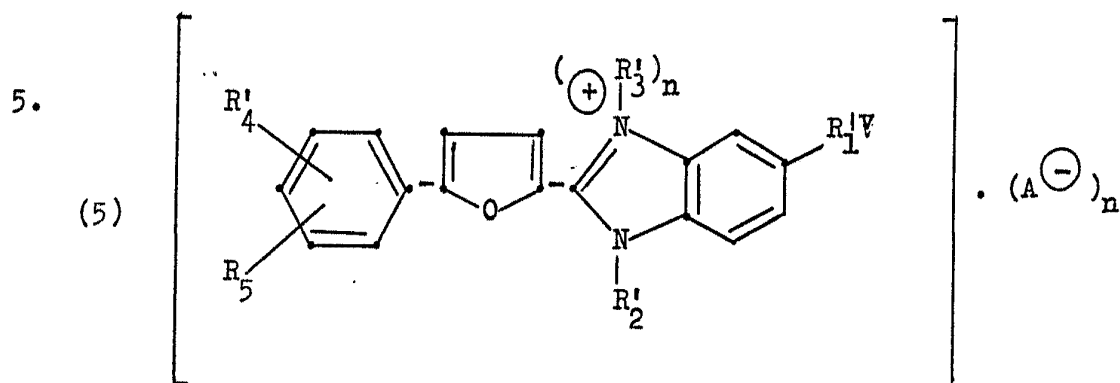
15. en la que $X_1^{'''}$ representa hidrógeno,
alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
cloro o metoxilo y $X_2^{'''}$ representa hidró-
geno, metilo o cloro,

- $R_2^{'''}$ y $R_3^{'''}$ significan, independientemente uno de
otro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
20. cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono,
alcoxicarbonilmetilo con 1 a 3 átomos de
carbono en la porción alquílica o bencilo,
n significa el número 0 ó 1 y
 A^{\ominus} significa un anión incoloro equivalente
del catión de aclarador.
- 25.

En los compuestos de las fórmulas (1),
(3) y (4) Y_2 , Y_2' y respectivamente Y_2'' son hidrógeno,
de preferencia.

En los compuestos de la fórmula (3) R_5 es de preferencia hidrógeno o metilo.

Merecen mención especial dentro del cuadro de los compuestos de la fórmula (2) los de la fórmula



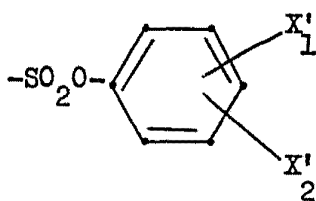
10. en la que



significa éster alquílico de ácido sulfónico con 1 a 8 átomos de carbono, éster ciclohexílico de ácido sulfónico, éster alcoxialquílico de ácido sulfónico con un total de 2 a 8 átomos de carbono, éster fenoxialquílico o fenilalquílico de ácido sulfónico con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica, éster cloroalquílico de ácido sulfónico con 1 a 4 átomos de carbono, éster alquénfilico de ácido sulfónico con 3 ó 4 átomos de carbono, trifluorometilo o la agrupación

15.

20.

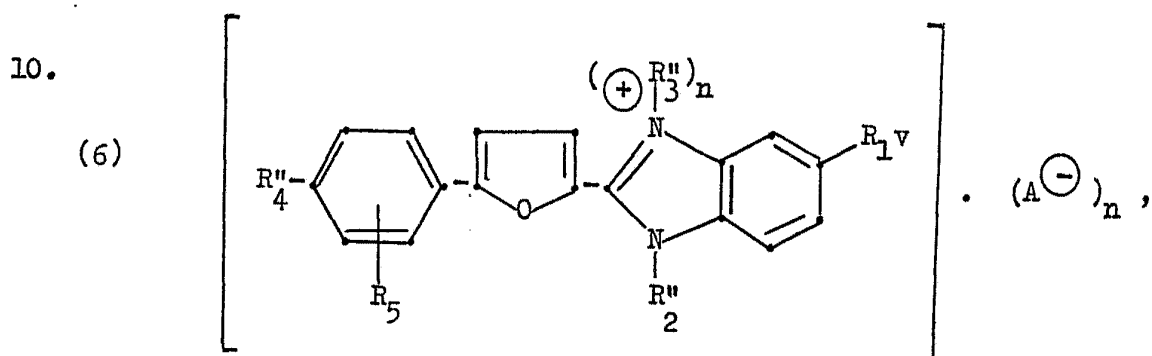


y $R_2^I, R_3^I, R_4^I, R_5, X_1^I, X_2^I, n$ y A^\ominus

5.

tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula (2).

Son de interés particular los compuestos de la fórmula



15.

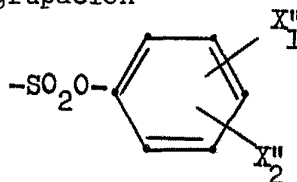
en la que

R_1^V

significa éster alquílico de ácido sulfónico con 1 a 4 átomos de carbono, insustituído o sustituido con alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo

20.

o la agrupación

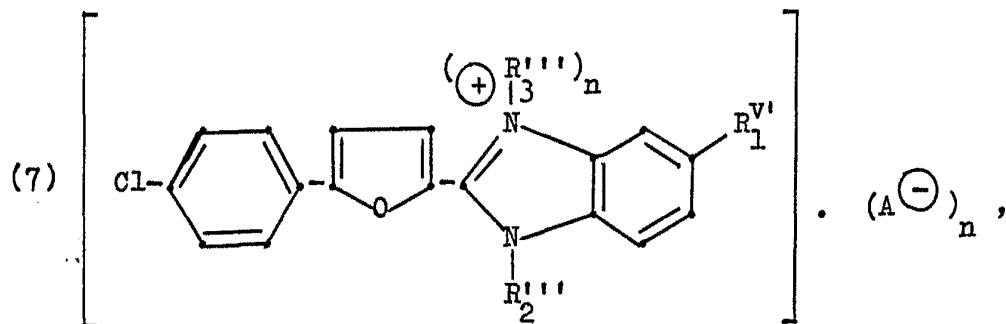


y $R_2^II, R_3^II, R_4^II, R_5, X_1^II, X_2^II, n$ y A^\ominus

tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula (3),

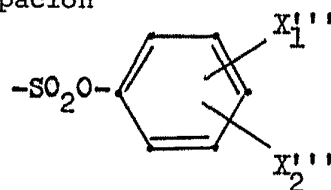
25.

y especialmente los compuestos de la fórmula



en la que

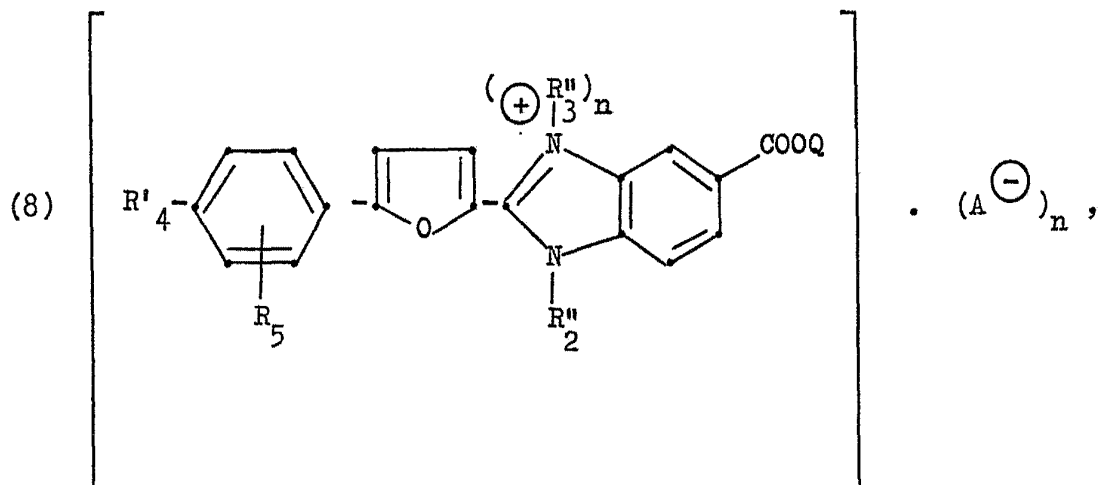
R_1^{VI} significa éster alquílico de ácido sulfónico con 1 a 4 átomos de carbono, insustituído o sustituido con alcoxilo de 1 ó 2 átomos de carbono, trifluorometilo o la agrupación



y $R_2^{'''}$, $R_3^{'''}$, $X_1^{'''}$, $X_2^{'''}$, n y A^{\ominus}

15. tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula (4).

Del cuadro de los 2-fenil-5-benzimidazol-(2')-il-furanos de la fórmula (2) destacan por el interés especial los de la fórmula



5. en la que

Q significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, alcóxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono,

10.

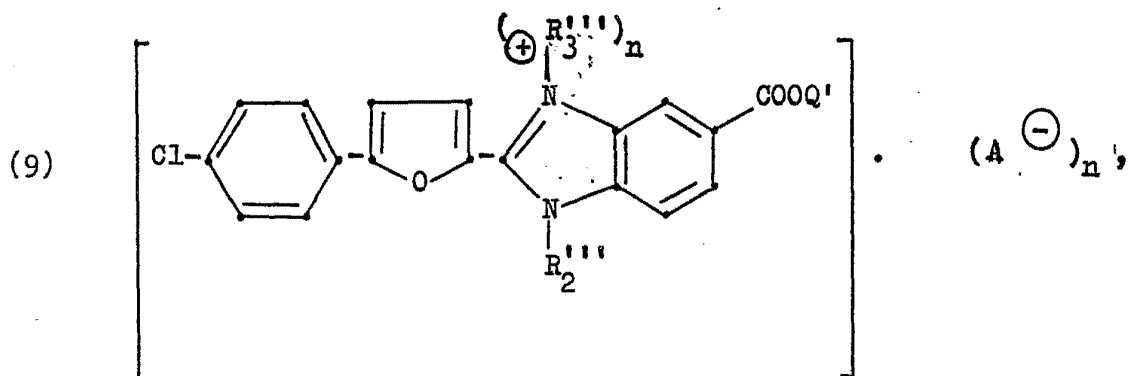
bencilo o dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono, el cual puede estar cuaternizado, o respectivamente protonizado, por R₃⁺, y

R₂⁺, R₃⁺, R₄⁺, R₅⁺, n y A⁻

15.

tiene el mismo significado que se les ha asignado antes,

lo mismo que los compuestos de la fórmula



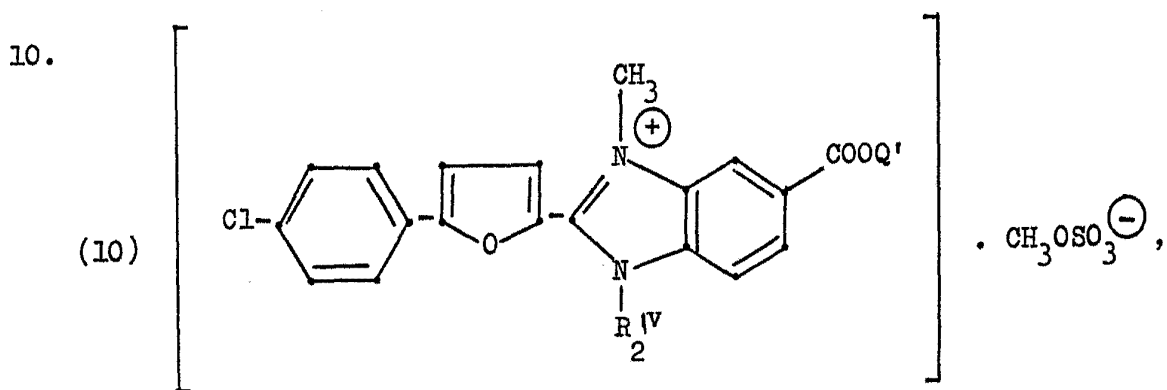
en la que

Q' significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R₂^{'''}, R₃^{'''}, n y A[⊖]

5. tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula (4).

Se prefieren los compuestos de las fórmulas (1) a (9) en los que n significa el número 1, y especialmente los compuestos de las fórmulas

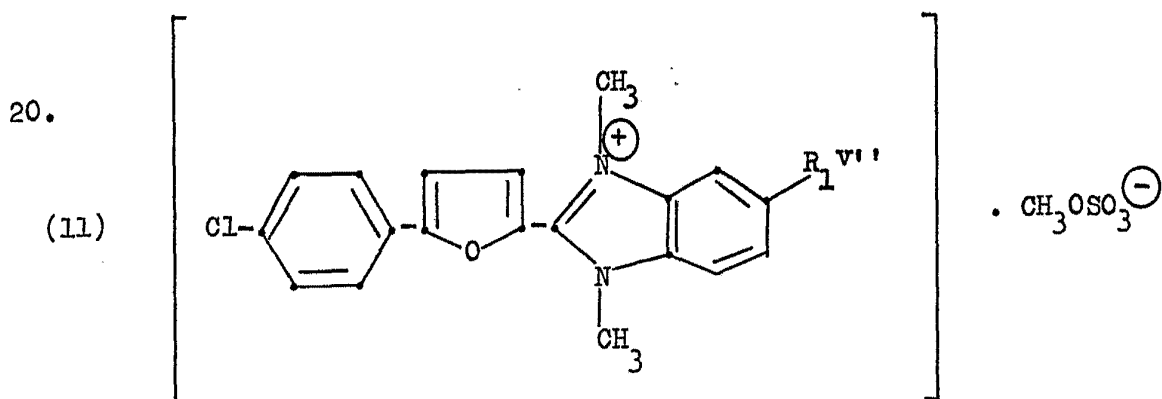


15.

donde

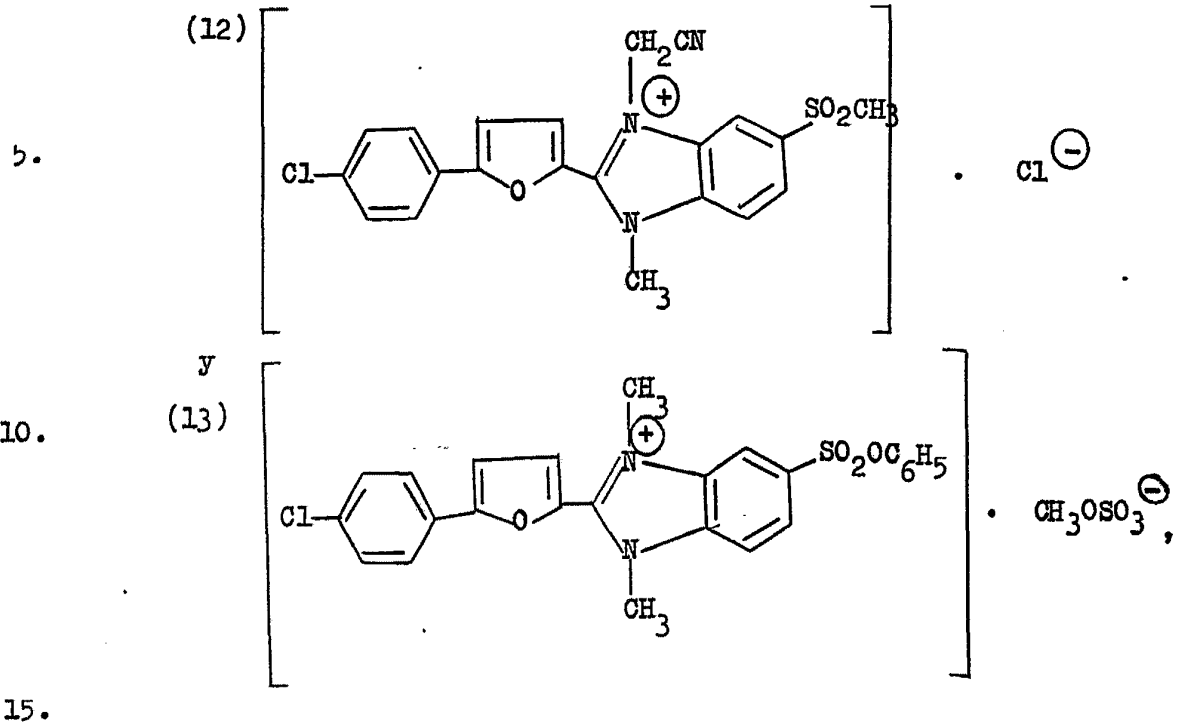
Q' significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R₂^V significa metilo o bencilo,

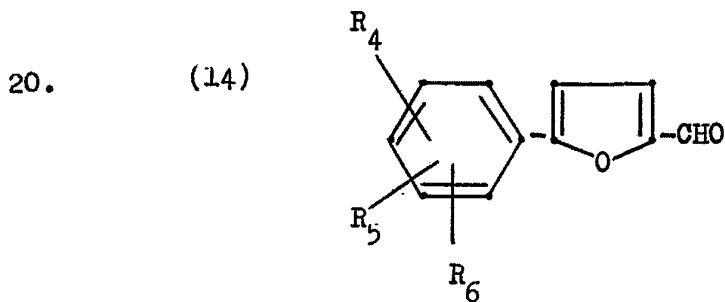


donde

R_1^V significa metilsulfonilo, fenilsulfonilo o ciano,



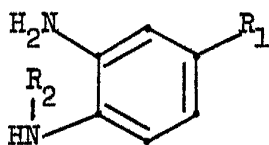
Los compuestos de la fórmula (1) son asequibles por procedimientos diversos; así, por ejemplo, condensando un compuesto de la fórmula



25. en la que

R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se indica en la fórmula (1),

con una o-fenilendiamina de la fórmula

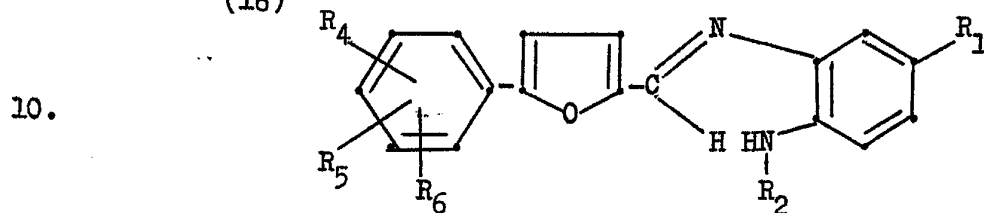


donde

5. R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se indica en la fórmula (1),

para formar azometinas de la fórmula

(16)



y oxidando o deshidrogenando éstas luego, para formar los 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos respectivos

15. de la fórmula (1) en los que \underline{n} es el número 0; y, si se quiere, cuaternizando éstos con un agente de alquilación, para formar compuestos de la fórmula (1) en los que \underline{n} es el número 1.

20. La condensación de compuestos de la fórmula (14) con los de la fórmula (15) para formar compuestos de la fórmula (16) se efectúa convenientemente a temperatura entre 0 y 60° C, de preferencia entre 10 y 30° C. Por lo general es recomendable efectuar la condensación en un disolvente y diluyente,
25. como el metanol, el etanol, la acetona, el acetonitrilo, el ácido acético glacial, el acetato de etilo, el dioxano, el tetrahydrofurano, la dimetilformamida, el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, el o-diclorobenceno, el cloroformo o el tetracloruro de carbono.

- La transformación de las azometinas de la fórmula (16) en los compuestos bencimidazólicos respectivos de la fórmula (1) se realiza por métodos ya de sí conocidos, con agentes de acción oxidante (por ejemplo, oxígeno; de preferencia, oxígeno del aire), en presencia de catalizadores transmisores de oxígeno como los naftenatos de cobalto o catalizadores complejos de metal pesado corrientes, como los que se describen en la DT-OS
5. 2.138.931, dióxido de manganeso, acetato de cobre
10. II, tetraacetato de plomo, hipoclorito sódico, cloranilo o nitrobenceno, eventualmente en un disolvente inerte para el agente de oxidación respectivo, como metanol, etanol, acetona, ácido acético glacial,
15. dioxano, tetrahidrofurano, dimetilformamida, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, cloroformo, tetracloruro de carbono o piridina. La reacción se desarrolla a temperatura entre 15° y la temperatura de ebullición del disolvente empleado,
20. de preferencia entre 20 y 30° C.

- Se pueden obtener también compuestos de la fórmula (1), según una variante de este procedimiento, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (14) con los de la fórmula (15) en presencia, o bien de sales de cobre II como agentes de oxidación (véase
25. Elderfield, Heterocyclic Compounds, vol. 5, 283), o bien, de preferencia, en presencia de ditionitos o

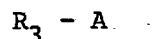
especialmente bisulfitos o sus anhídridos, como los ditionitos, bisulfitos o metabisulfitos de metal alcalino.

- Se actúa entonces ventajosamente con
5. una solución acuosa concentrada de 1 mol, a lo menos, de bisulfito sódico o respectivamente 1/2 mol, a lo
10. menos, de ditionito sódico, de preferencia 1 a 3 moles de bisulfito sódico, por cada mol del producto de partida (14) y (15), así como eventualmente un disolvente orgánico inerte, a temperaturas entre 60 y 120° C, de preferencia a la temperatura de reflujo. En calidad de disolventes orgánicos inertes son aptos los que se han reseñado antes y en particular los que se mezclan con el agua total o parcialmente,
15. como por ejemplo el etanol, el n-propanol, el n-butanol, el dioxano, el acetato de etilo, la dimetilformamida, el éter monometílico de etilenglicol o la ciclohexanona.

- Los compuestos de la fórmula (1) en los
20. que n es el número 0 pueden obtenerse también haciendo reaccionar por métodos conocidos compuestos de dicha índole en los que R_2 represente hidrógeno con agentes de alquilación en presencia de compuestos de acción básica.

25. La formación de los productos de adición de ácido o de las sales amónicas cuaternizadas, y en particular la reacción de compuestos de la fórmula (1)

en los que n es el número 0 con un agente de protonización, o respectivamente de cuaternización, de la fórmula



5. donde

R_3 tiene el mismo significado que antes y
 A significa el radical que con la cuaternización es convertido en el anión A^{\ominus} ,

10. puede efectuarse por la vía ordinaria, de preferencia en un disolvente, y entonces es conveniente utilizar un equivalente molar, a lo menos, del agente de protonización o cuaternización.

15. Siempre que se desea sintetizar compuestos de la fórmula (1) en los que R_2 no sea hidrógeno y que estén cuaternizados con radicales alquílicos, se usan de preferencia como agente de alquilación sulfatos de dialquilo, como el sulfato de dimetilo o de dietilo, haluros de alquilo, como el cloruro de metilo y el yoduro o bromuro de etilo, de propilo o de butilo,

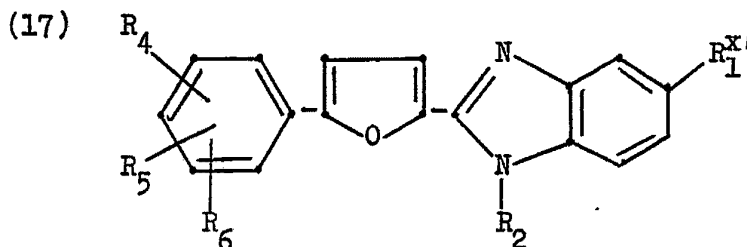
20. el cloruro o bromuro de alilo, el cloruro de crotilo o el bromuro de crotilo, lo mismo que sulfonatos de alquilbenceno como el sulfonato de p-metil- o -etilbenceno. Si se desea sintetizar compuestos de la fórmula (1) en los que R_2 no sea hidrógeno y que estén

25. cuaternizados con un radical bencílico, se emplean de preferencia para la bencilación haluros de bencilo,

- como el cloruro de bencilo. Otros agentes de cuaternización son, por ejemplo, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{BrCH}_2\text{CHOHCH}_3$ y en particular los derivados de ácido haloacético, como $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, BrCH_2COOH , $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$, ClCH_2CN , $\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CONHCH}_3$ y $\text{ClCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, lo mismo que el óxido de etileno o el óxido de propileno en presencia de aniones apropiados, como por ejemplo los del ácido fórmico, del ácido acético o del ácido láctico.
- 5.
10. Si se desean compuestos de la fórmula (1) protonizados, es decir, las sales de adición de ácido de ellos, se usan en particular como agente de protonización los ácidos minerales. Son apropiados en principio todos los ácidos orgánicos o ácidos minerales fuertes hasta medianamente fuertes y en tales casos los aniones pueden ser cambiados por reacción doble.
- 15.
20. En calidad de disolventes en los que puede realizarse la protonización o respectivamente la cuaternización son aptos por lo general todos los disolventes inertes. Se prefieren los que disuelven el producto de partida y de los cuales el producto final se precipita en seguida. A título de ejemplos cabe citar: hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno y el xileno; halohidrocarburos como el tricloroetano, el tetracloroetileno, el clorobenceno o el diclorobenceno; y también nitrocompuestos como el nitrometano, el nitropropano y el nitrobenceno,
- 25.

- alcanoles y éteres abiertos o cíclicos como el butanol, el éter dibutílico, el etilenglicol, el éter monometílico de etilenglicol, el éter mono-
 5. etílico de etilenglicol, el anisol o el dioxano; cetonas como la ciclohexanona o la metiletilcetona; amidas de ácido graso como la dimetilformamida o la dimetilacetamida; sulfóxidos como el sulfóxido de dimetilo y ésteres de ácido carbo-
 10. xílico como el acetato de etilo o el éster butílico de ácido acético. Se actúa entonces, por ejemplo, a temperaturas de 60 a 180° C, preferentemente de 90 a 140° C. A veces es también ventajoso usar como disolvente exceso del agente de alquilación.

- Los compuestos de la fórmula (1) en
 15. los que \underline{n} significa el número 0 y que presentan en el radical R_1 un átomo de nitrógeno suficientemente básico pueden ser cuaternizados junto a este átomo de nitrógeno en la cadena lateral sin que se proto-
 20. nice al mismo tiempo el anillo bencimidazólico. Tales compuestos corresponden a la fórmula



25.

en la que

$R_1^{X'}$ representa $SO_2NZ_1Z_2$, $CONZ_1Z_2$ o $COOZ_1$
 (donde Z_1 representa N,N'-dialquilamino-

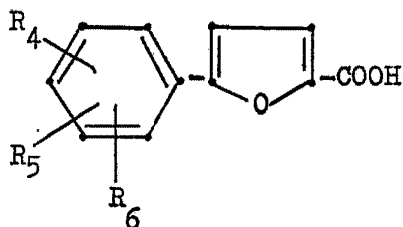
- alquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono o un radical de N-morfolinoalquilo, N-piperidinoalquilo o N-pirrolidinoalquilo con 2 a 3 átomos de carbono en cada caso en la porción alquílica; Z_2 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono o cianoalquilo con 2 a 3 átomos de carbono; y Z_1 y Z_2 junto con el átomo de nitrógeno representan un anillo N-alquilpiperacínico o N-hidroxialquilpiperacínico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica)
- 5.
- 10.
15. R_2, R_4, R_5 y R_6
tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.
Se prefieren los compuestos en los que Z_2 representa hidrógeno.
- 20.
- 25.

En cambio, si se desea llegar a compuestos doblemente cuaternizados, se hacen reaccionar por lo menos 2 moles del agente de alquilación $R_3 - A$ por mol del compuesto de la fórmula (17), mientras en lo demás se actúa con las mismas condiciones de reacción en las que se cuaterniza el anillo bencimidazólico.

Los compuestos de la fórmula (1) pueden sintetizarse también condensando un ácido furan-5-carboxílico de la fórmula

10.

(18)



en la que

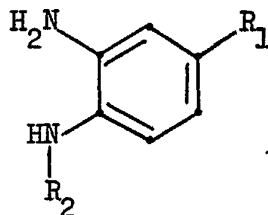
15.

R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

o un derivado funcional suyo, con una o-fenilendiamina de la fórmula

20.

(15)



en la que

25.

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

- más ventajosamente en presencia de catalizadores (por ejemplo, ácido acético, cloruro de hidrógeno, ácido bórico, cloruro de zinc, ácido polifosfórico o ácido p-toluensulfónico), y cuaternizando por
5. reacción con un agente de alquilación, de la manera indicada antes, los compuestos de la fórmula (1) así obtenidos en los que n es el número 0. Por derivados funcionales del ácido carboxílico se entienden sus sales, haluros, ésteres, amidas, iminoéteres y
10. asimismo nitrilos.

- Los compuestos de la fórmula (1) pueden sintetizarse asimismo acilando con ácido 2-fenil-furan-5-carboxílico correspondientemente substituído, o con un derivado funcional de éste, una o-nitroanilina correspondientemente substituída, reduciendo el
15. grupo nitro (de preferencia en medio ácido) con cloruro estánnico, por ejemplo, y suscitando al mismo tiempo el cierre del anillo para formar el anillo imidazólico.

- Los productos de partida de la fórmula
20. (15) se sintetizan por lo general de manera ya de sí conocida mediante reacción de derivados de 4-cloro-3-nitrobenceno con aminas primarias o con amoníaco, para formar las o-nitroanilinas correspondientemente
25. substituídas, y reducción de estas últimas, por ejemplo mediante hidrogenación catalítica (véase BE-PS 595.327, DT-OS 2.239.614 y DT-OS 1.522.412).

Las o-nitroanilinas con substituyentes fáciles de hidrogenar catalíticamente, como por ejemplo los grupos alílicos, se reducen mejor con sulfhidrato sódico o con hierro (método de Béchamp).

5. En concepto de compuestos de la fórmula (15) entran en consideración, por ejemplo, aquellos en los que R_1 y R_2 tienen los significados que a continuación se reseñan:

- R_1 carbamoílo, sulfamoílo, metil-, etil-,
10. n-propil-, isopropil-, n-butil-, isobutil-,
secubutil-, octil-, hidroxietil-, γ -hidroxi-
propil-, metoxietil-, isopropoxipropil-,
 β -hidroxipropil-, 3-butiloxi-1-propil-,
3-metoxipropil-, 3-etoxipropil-, α, α -dimetil-
15. $-\beta$ -hidroxietil-, α, α -(dihidroximetil)-etil-,
carboximetil-, β -carboxietil-, ω -carboxipen-
til-, etoxicarbonilmetil-, β -cianoetil-,
fenil-, o- y p-metoxifenil-, o-clorofenil-,
bencil-, fenetil-, p-metilbencil-, ciclo-
20. hexil-, alil-, dimetilaminopropil-, dietil-
aminoetil-, 2-(N-morfolinoetil)-, 2-(N-pirro-
lidinoetil)-, 2-(N-piperidinoetil)-, dietil-
aminopropil-carbamoílo o respectivamente -sul-
famoílo; dimetil-, dietil-, dihidroxietil-,
25. N-metil-N-fenil-, N-etil-N-fenil-, N-metil-
-N-(β -hidroxietil)-, N-etil-N-(β -hidroxietil)-,
N-n-propil-N-hidroximetil-, dialil-carbamoílo

- o respectivamente -sulfamóilo; morfolino-,
3,5-dimetilmorfolino-, pirrolidino-, piperi-
dino-, 2-etilpiperidino-, N-metilpiperacino-,
N-(β -hidroxialquil)-piperacino-carbonilo o
5. respectivamente -sulfonilo; sulfo, sulfonato
sódico, fenilsulfonato, o-metilfenilsulfonato,
m-metilfenilsulfonato, p-tolilsulfonato, o-
y p-clorofenilsulfonato, o-metoxifenilsulfo-
nato, 2,4-dimetilfenilsulfonato, p-tercibu-
tilfenilsulfonato, 2-isopropil-5-metilfenil-
sulfonato, metilsulfonilo, etilsulfonilo,
propilsulfonilo, butilsulfonilo, bencilsul-
fonilo, tosilo, p-clorofenilsulfonilo, ciano
o trifluorometilo.
- 10.
15. R_2 hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-pro-
pilo, n-butilo, secubutilo, isobutilo, octilo,
hidroxietilo, γ -hidroxipropilo, β -hidroxipro-
pilo, metoxietilo, isopropoxipropilo, α, α -di-
metil- β -hidroxietilo, α, α -(dihidroximetil)-
20. -etilo, carboximetilo, β -carboxietilo, ω -car-
boxipentilo, etoxicarbonilmetilo, cianoetilo,
bencilo, fenetilo, p-metilbencilo, ciclo-
hexilo, alilo, dimetilaminopropilo, dietil-
aminoetilo, dietilaminopropilo o carbamoil-
metilo.
- 25.

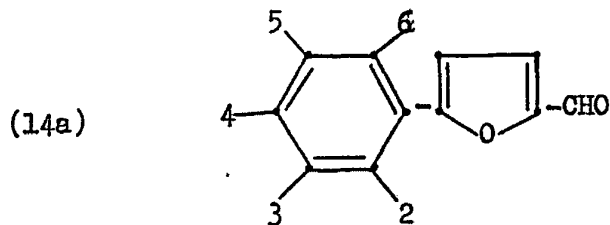
Los compuestos de la fórmula (14) se
obtienen por reacción de anilinas, diazoadas, con
furfurol en presencia de cloruro de cobre I (CA 48

-1954- 1935, patente norteamericana 3.856.825). De manera análoga se obtienen los compuestos de la fórmula (18) a partir de anilinas diazoadas y ácido furan-2-carboxílico (Collect. Czech. Chem. Commun. 39 -1974- 767-72, 1892-97) o por oxidación de los 2-fenilfuran-5-aldehídos.

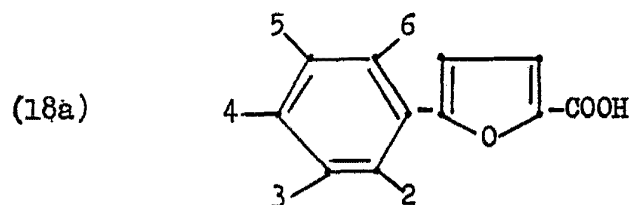
5.

Como representantes de las fórmulas (14) y (18) entran en cuenta por ejemplo los compuestos de las fórmulas

10.



15.



y

20.

los cuales pueden estar substituídos de la manera siguiente: 2-cloro, 3-cloro, 4-cloro, 2,4-dicloro, 2,5-dicloro, 2,3-dicloro, 3-cloro-4,6-disulfonamido, 3-cloro-4,6-disulfo, 2-bromo, 4-bromo, 2-carboxilo, 3-carboxilo, 4-carboxilo, 4-éster metílico de ácido carboxílico, 4-éster etílico de ácido carboxílico, 4-éster bencílico de ácido carboxílico, 4-éster metoxietílico de ácido carboxílico, 4-éster butílico de ácido carboxílico, 2-ciano, 3-ciano, 4-ciano,

25.

- 2-éster metílico de ácido carboxílico, 2-carbonamido, 3-carbonamido, 4-carbonamido, 2-sulfo, 3-sulfo, 4-sulfo, 3-sulfonamido, 4-etilsulfonamido, 4-cloro-2-ciano, 4-sulfonamido, 4-dimetilsulfonamido,
5. 2-éster fenílico de ácido sulfónico, 4-éster fenílico de ácido sulfónico, 2-metilsulfonilo, 4-metilsulfonilo, 2-fenilsulfonilo, 4-fenilsulfonilo, 2,4-di-(metilsulfonilo), 2-carboxi-5-sulfonamido, 2-sulfo-4-metilo, 2-carboxi-4-metilo, 2-carboxi-5-metilo,
10. 3-carboxi-5-sulfo, 2-metil-4-sulfo, 4-cloro-3-carboxilo, 2-cloro-4-metilsulfonilo, 2-metil-3-cloro, 2-metil-5-cloro, 3-cloro-4-metilo, 2-metil-4-cloro, 2-metil-3-carbometoxilo, 3-sulfo-4-cloro, 2-cloro-5-sulfo, 2-sulfo-4-cloro, 3,4-dicloro-6-sulfo,
15. 2,5-dicloro-4-sulfo, 4-cloro-3-carboxilo, 5-cloro-2-carboxilo, 2-cloro-5-carboxilo, 2-fluoro, 3-fluoro, 3,5-dicarboxilo, 3,5-dicarbometoxilo, 2-metil-4,5-dicloro, 2,4,5-tricloro, 2,4-difluoro, éster difenílico de ácido 2,4-disulfónico y éster fenílico de ácido
20. 2-cloro-4-sulfónico.

Los nuevos compuestos que se han definido hasta aquí manifiestan en estado disuelto o finamente dividido una fluorescencia más o menos marcada. Se los puede utilizar para la aclaración óptica de los

25. más diversos materiales orgánicos, sintéticos, semi-sintéticos o naturales, o de substancias que contengan tales materiales orgánicos.

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, 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 asimismo los polimerizados llamados ABS) y polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico o cloruro de vinilideno).
- 10.
- 15.
- 20.
25. b) Productos de polimerización asequibles por abertura del anillo, como poliamidas del tipo de la policaprolactama; y asimismo polímeros que son asequibles lo mismo mediante poliadición que mediante policondensación, como los poliéteres y los poliacetales.

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 yuxtapolimerizables), poliésteres no ramificados o ramificados (también a base de alcoholes de valencia elevada, como por ejemplo las resinas alquídicas), poliamidas (como el adipato de hexametilendiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, sus precondensados y análogos, policarbonatos y siliconas.
- 10.
- 15.
20. d) Productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y no reticulados) y resinas epoxídicas.
25. 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 éteres de celulosa, celulosa regenerada (viscosa y celulosa cuproamoniacal) o sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.

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 por 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

10.

moldeados, o sea, por ejemplo, en forma de cuerpos de extensión predominantemente tridimensional, como placas, perfiles, piezas de fundición inyectada,

15.

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, impregnaciones y estratificaciones; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente

20.

unidimensional, como hilos, fibras, copos y alambres. Por otro lado, dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las diversas formas de división, homogéneas o no homogéneas, como, por ejemplo, en forma de polvos, de soluciones, de emulsiones, de dispersiones, de látices, de pastas o de ceras.

25.

Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin (estirados

- o sin estirar), fibras de hebra o cortadas, copos, veta de extrusión, 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.
- 5.

- Los compuestos utilizables en virtud de este invento tienen importancia, entre otros aspectos, para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, particularmente tejidos textiles. Siempre que se hayan de aclarar ópticamente de acuerdo con este invento fibras, las cuales pueden hallarse en forma de fibras cortadas o 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 se pueden agregar durante el tratamiento agentes dispersantes, estabilizadores, humectantes y otros coadyuvantes.
- 10.
- 15.
- 20.

- Según sea el tipo del 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 140° C; por ejemplo, a la temperatura de ebullición del baño o alrededor de ella
- 25.

(unos 90° C). Para mejorar en el sentido de 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.
- 10.
- 15.
- 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 fabricación de películas, láminas (por ejemplo, introduciéndolos por laminación en caliente en el cloruro de polivinilo) o cuerpos moldeados, se los puede añadir a la masa para la prensa o a la masa para la fundición inyectada.

- 20.
- 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:

- 25.
- 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 bien durante ellas,

- espolvoreo sobre retazos de polimerizados o sobre granulados para masas de hilar,
- tinción en baño de retazos 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.

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

- a) En mezclas con colorantes matización) o pigmentos (pigmentos colorantes o, en especial, 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.
- 15. 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).
- 20. c) En mezcla con reticuladores y aprestantes (por ejemplo, almidón o aprestos sintéticos),
- 25.

- 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 ignífugantes, 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.).
25. g) En combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica.

5. h) En preparaciones para baños de hilatura, es decir, como aditamentos a baños para hilar, como los que se usan para mejorar la capacidad de deslizamiento en la elaboración ulterior de las fibras sintéticas, o 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 reproducción electrofotográfica o supersensibilización.
- j) Según la substitución, como colorantes para láser.
15. Si el proceso de aclaración se combina con métodos de tratamiento textil o de refinación, el tratamiento combinado puede en muchos casos efectuarse más ventajosamente utilizando preparados con la estabilidad pertinente que contengan los compuestos de aclaración óptica en concentración tal que se logre el efecto aclarador deseado.
20. 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
25. 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 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 que previamente se seque todavía el material de fibra a temperatura moderadamente alta (por ejemplo, de 60° C, a lo menos, a unos 130° C). El tratamiento térmico en estado seco se realiza entonces ventajosamente a 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 secado y el tratamiento de calor seco pueden efectuarse también uno a continuación inmediata de otro o juntarse en una sola operación.

- La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos que cabe emplear según este invento, referida al material que se ha de aclarar ópticamente, puede oscilar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo de 0,0001 % en peso, puede conseguirse un efecto manifiesto y persistente. Pero también es posible emplear cantidades hasta un 0,8 % en peso y en ocasiones hasta un 2 % en

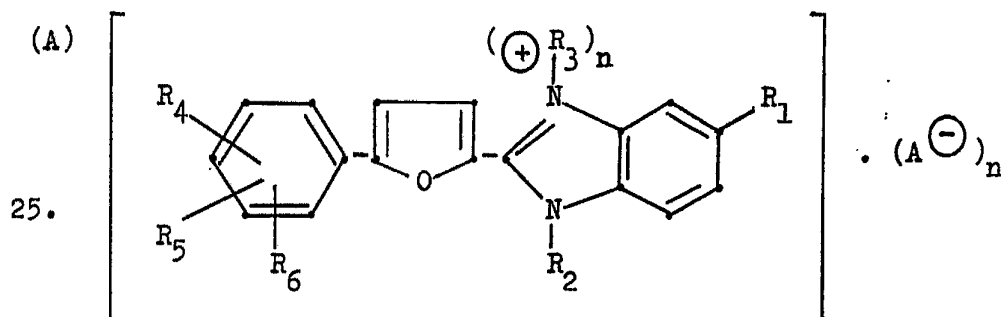
peso. Para la mayoría de las necesidades prácticas interesan preferentemente cantidades entre 0,0005 % y 0,5 % en peso.

5. Por diversos motivos suele ser conveniente no emplear los aclaradores tales como son, es decir, puros, sino mezclados con los más diversos agentes auxiliares y de encabezamiento, como por ejemplo sulfato sódico anhidro, decahidrato de sulfato sódico, cloruro sódico, carbonato sódico, fosfatos de metales alcalinos, como el ortofosfato sódico o el potásico, pirofosfato sódico o potásico y tripolifosfatos sódicos o potásicos o silicatos de metales alcalinos.
- 10.

15. Se prefieren los compuestos de la fórmula (1) en los que n es el número 1, los cuales, además del poliacrilonitrilo, aclaran intensamente el poli-acrilonitrilo modificado especialmente ("Courtelle^(R)") y la poliamida.

Los compuestos de la fórmula (1) cuaternizados son por lo general resistentes al clorito.

20. En otro aspecto, este invento atañe a los 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos de las fórmulas

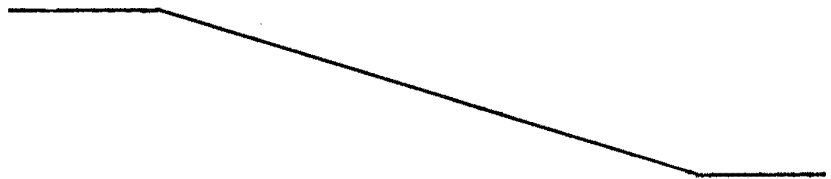


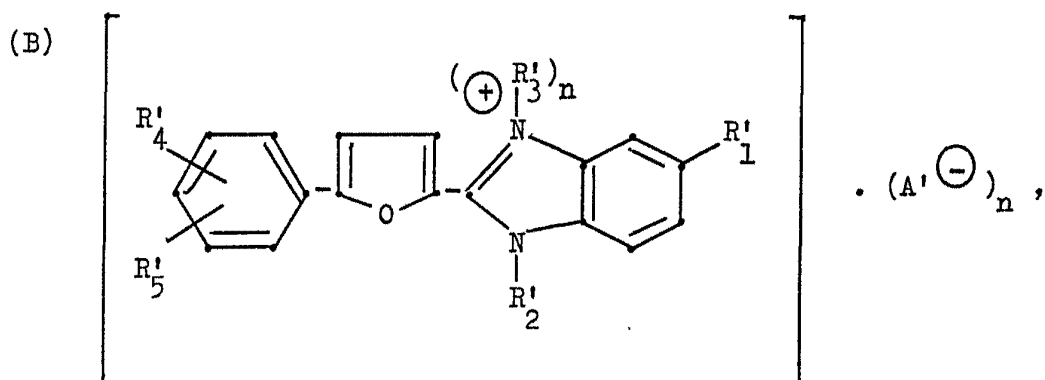
en la que

- R_1 significa sulfo, éster fenílico de ácido sulfónico insustituído o sustituido no cromofóricamente, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilsulfonilo, fenilsulfonilo insustituído o sustituido por metilo o por cloro, ciano, trifluorometilo, $-SO_2NY_1Y_2$ o $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo insustituído o sustituido por metilo o metoxilo, fenilo insustituído o sustituido por cloro, por metilo o por metoxilo, dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono o fenetilo; Y_2 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono o hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono; e Y_1 e Y_2 junto con el átomo de nitrógeno representan un anillo heterocíclico
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.


- alifático pentagonal o hexagonal, insubstituído o substituído no cromofóricamente, que eventualmente puede contener todavía otro heteroátomo más),
5. R_2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono,
10. carbono, carboalcoxilo con 2 a 6 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo insubstituído o substituído por cloro, por metilo o por metoxilo, dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono o fenetilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,
- 15.
20. R_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono,
25. carbamoilalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilalquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono o

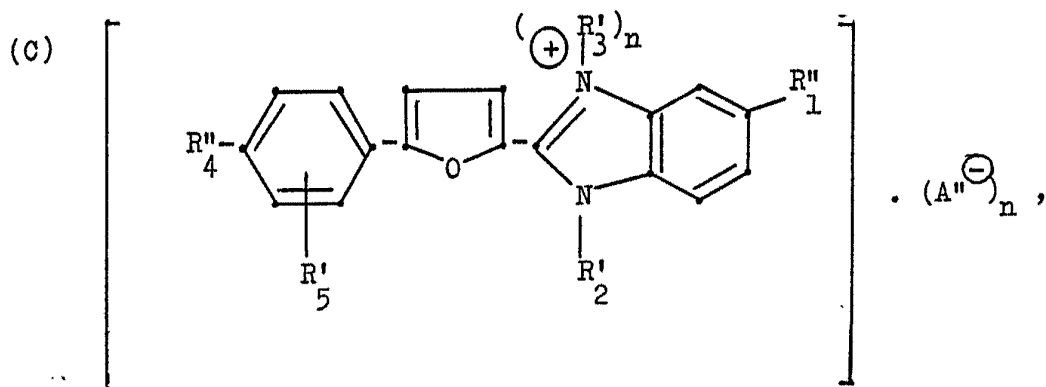
- bencilo insustituído o sustituido
por cloro o por metilo,
5. R_4 significa cloro, bromo, flúor, carboxilo,
carboalcoxilo con un total de 2 a 5 átomos
de carbono, alcoxialcoxicarbonilo con un
total de 4 a 6 átomos de carbono, ben-
ciloxicarbonilo, ciano, sulfo, alquil-
sulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono,
fenilsulfonilo insustituído o substi-
tuido por cloro o por metilo, bencilsul-
fonilo, éster fenílico de ácido sulfónico
insustituído o sustituido no cromofóri-
camente, $-SO_2NY_1Y_2$ o $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1
e Y_2 tienen el mismo significado que se
les ha atribuido antes),
10. R_5 significa hidrógeno, cloro, alquilsulfo-
nilo con 1 a 4 átomos de carbono, sulfo,
metilo, éster fenílico de ácido sulfónico
insustituído o sustituido no cromofóri-
camente o $-SO_2NY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen
el mismo significado que se les ha atri-
buído antes),
15. R_6 significa hidrógeno o cloro,
 n significa el número 0 ó 1 y
25. A^{\ominus} significa un anión incoloro;





5. en la que
- R'₁ significa sulfo, éster fenílico de ácido sulfónico, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, trifluorometilo, ciano o
10. -SO₂NY'₁Y'₂ (donde Y'₁ representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono o bencilo; Y'₂
15. representa hidrógeno, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono; e Y'₁ e Y'₂ junto con el átomo de nitrógeno representan un anillo piperidínico, un anillo pirrolidínico o un anillo morfolínico insubstituído o substituído por dos grupos de
20. metilo),

5. R'_2 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono o bencilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,
10. R'_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono o bencilo,
15. R'_4 significa cloro, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, ciano, sulfo, alquil-sulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, éster fenílico de ácido sulfónico, $-SO_2NY'_1Y'_2$ o $-CONY'_1Y'_2$ (donde Y'_1 e Y'_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes),
20. R'_5 significa hidrógeno o cloro,
 n significa el número 0 ó 1 y
 A'^{\ominus} significa haluro, formiato, acetato, lactato, $CH_3SO_4^{\ominus}$, $C_2H_5SO_4^{\ominus}$, $C_6H_5SO_3^{\ominus}$, $p-CH_3-C_6H_4SO_3^{\ominus}$, $p-Cl-C_6H_4SO_3^{\ominus}$, carbonato o bicarbonato;
- 



5. en la que

R''₁ significa éster fenílico de ácido sulfónico, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, ciano o -SO₂NY'₁Y'₂ (donde Y'₁ representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono o bencilo; Y'₂ representa hidrógeno,

10.

15.

alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono; e Y'₁ e Y'₂ junto con el átomo de nitrógeno representan un anillo piperidínico, un anillo pirrolidínico o un anillo morfolínico insustituído o sustituido por dos grupos de metilo),

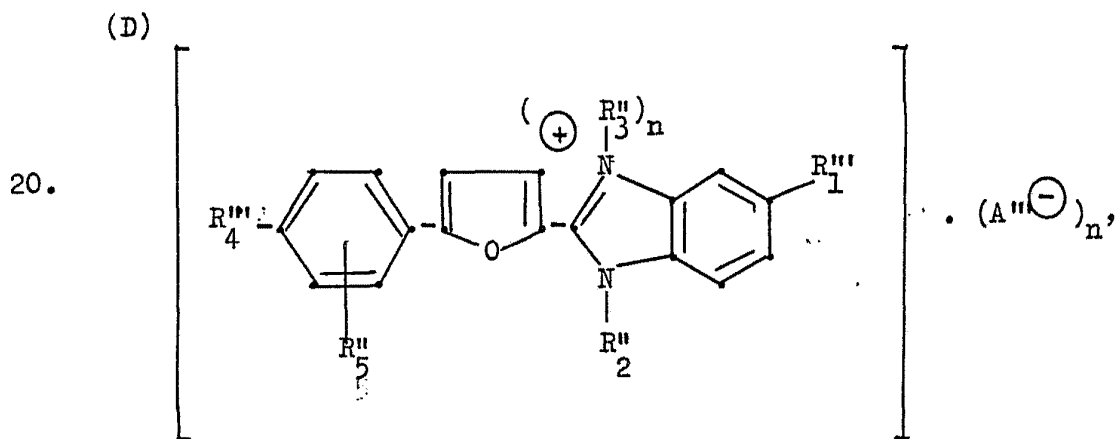
20.

R'₂ tiene el mismo significado que se le ha asignado antes,

R'₃ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con

25.

- 2 ó 3 átomos de carbono, alquenoilo con
 3 ó 4 átomos de carbono o bencilo,
 R_4'' significa cloro, carboalcoxilo con 2 a
 5 átomos de carbono, ciano, alquilsulfonilo
 5. con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfo-
 nilo, bencilulfonilo, éster fenílico
 de ácido sulfónico, $-SO_2NY_1'Y_2'$ o $-CONY_1'Y_2'$
 (donde Y_1' e Y_2' tienen el mismo significado
 que se les ha atribuído antes),
 10. R_5' significa hidrógeno o cloro,
 n significa el número 0 ó 1 y
 A''^{\ominus} significa cloruro, bromuro, yoduro,
 formiato, acetato, lactato, $CH_3SO_4^{\ominus}$,
 $C_2H_5SO_4^{\ominus}$, $C_6H_5SO_3^{\ominus}$, $p-CH_3-C_6H_4SO_3^{\ominus}$ o
 15. $p-Cl-C_6H_4SO_3^{\ominus}$, carbonato o bicarbonato;



25. en la que
 R_1''' significa éster fenílico de ácido sulfó-
 nico, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos

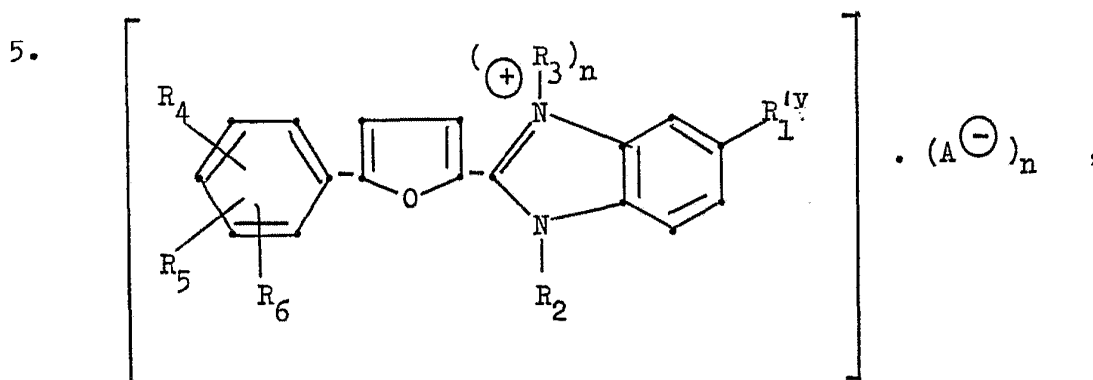
- de carbono, ciano, trifluorometilo o $-\text{SO}_2\text{NY}_1''\text{Y}_2''$ (donde Y_1'' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexilo; Y_2'' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono; e Y_1'' e Y_2'' junto con el átomo de nitrógeno representan el anillo morfolínico),
5. R_2'' significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, bencilo o ciclohexilo,
10. R_3'' significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcóxicarbonilalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o bencilo,
15. R_4''' significa cloro, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, sulfo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, ciano, éster fenílico de ácido sulfónico, carbamóilo o $-\text{SO}_2\text{NHY}_1'''$ (donde Y_1''' representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono),
20. R_5'' significa hidrógeno, cloro o metilo,
- 25.

$A^{III \ominus}$ significa cloruro, bromuro, yoduro,
 $CH_3OSO_3^{\ominus}$, $C_2H_5OSO_3^{\ominus}$ o $p-CH_3-C_6H_4-SO_2O^{\ominus}$

Y

n significa el número 0 ó 1;

(E)



10. en la que

R_1^V significa trifluorometilo o representa
 éster fenílico de ácido sulfónico insub-
 tituído o substituído de una a tres veces
 por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

15. por cloro o por metoxilo,

R_2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de
 carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de
 carbono, ciclohexilo, hidroxialquilo

20. con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxial-
 quilo con un total de 3 a 6 átomos de
 carbono, carboalcoxilo con 2 a 6 átomos
 de carbono, carboalcoxialquilo con un
 total de 3 a 6 átomos de carbono, ciano-

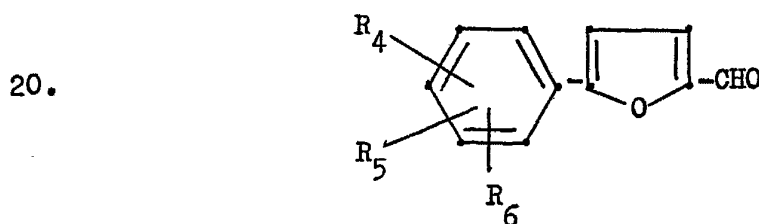
- alquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo insustituído o sustituido por cloro, por metilo o por metoxilo, dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7 átomos de carbono o fenetilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,
5. R_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, carbamoilalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxycarbonilalquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono o bencilo insustituído o sustituido por cloro o por metilo,
10. R_4 significa cloro, bromo, flúor, carboxilo, carboalcoxilo con un total de 2 a 5 átomos de carbono, alcoxialcoxycarbonilo con un total de 4 a 6 átomos de carbono, benciloxycarbonilo, ciano, sulfo, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo insustituído o sustituido por cloro o por metilo, bencilsulfonilo, éster fenílico de ácido sulfónico insustituído o sustituido no cromofóricamente
- 15.
- 20.
- 25.

o $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ o $-\text{CONY}_1\text{Y}_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes),

5. R_5 significa hidrógeno, cloro, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, sulfo, metilo, éster fenílico de ácido sulfónico insustituído o sustituido no cromofóricamente o $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$ (donde Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes),
10. R_6 significa hidrógeno o cloro,
 n significa el número 0 ó 1 y
 A^\ominus significa un anión incoloro,

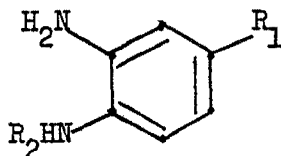
15. así como a un procedimiento para la síntesis de 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos de la fórmula (A) definida antes

a) condensando un compuesto de la fórmula



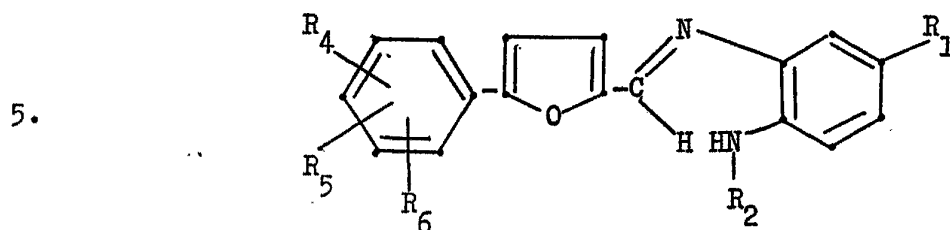
en la que

- R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que antes,
25. con una o-fenilendiamina de la fórmula



en la que

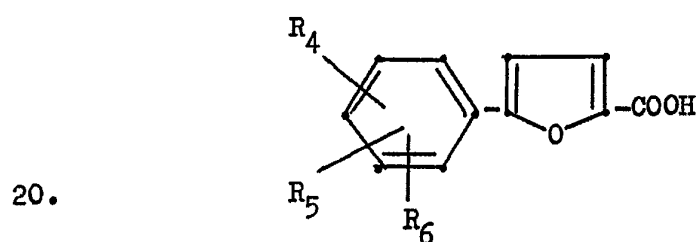
R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes,
para formar azometinas de la fórmula



oxidando o deshidrogenando luego éstas, para formar
los 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos respec-
tivos de la fórmula (A) en que n es el número 0, y,
si se quiere, cuaternizando éstos con un agente de
alquilación, para formar compuestos de la fórmula (A)
en los que n es el número 1;

y

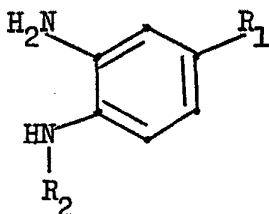
15. b) condensando un ácido furan-5-carbo-
xílico de la fórmula



en la que

R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que antes,
o de un derivado funcional de éste, con un compuesto
de la fórmula

25.



5. en la que
 R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes,
y, si se quiere, cuaternizando con un agente de al-
quilación los compuestos de la fórmula (A) obtenidos
en los que n sea el número 0, para formar compuestos
10. de la fórmula (A) en los que n sea el número 1.

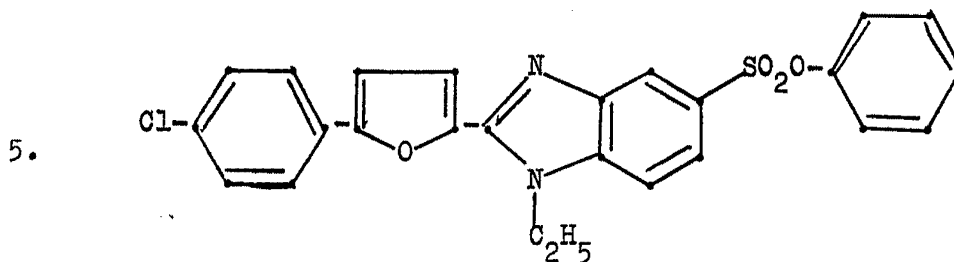
En los ejemplos que siguen, los porcen-
tajes son siempre porcentajes en peso. Los puntos
de fusión no están corregidos y en los compuestos
cuaternarios son la mayoría de las veces imprecisos.

15. Ejemplo 1

- A una solución caliente de 26,7 g de
2-(4'-clorofenil)-furan-5-aldehído (contenido: 77,4
%) y 29,25 g de éster fenílico de ácido 3-amino-4-
-etilaminobencensulfónico en 200 cc de éter monome-
20. tílico de etilenglicol, se añaden 21,3 cc de una
solución acuosa de bisulfito sódico al 40 %. Se
remueve la mezcla durante dos horas a la temperatura
de reflujo, se la diluye con 40 cc de agua y se la
deja enfriar. El producto precipitado se separa por
25. succión, se lava repetidamente con metanol y agua y

se seca en vacío a 100° C. Se obtienen 40,4 g (84 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

(101)



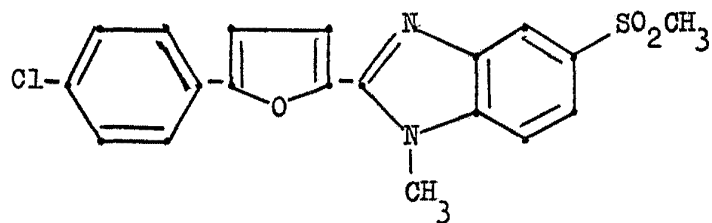
10. que después de recristalización a partir de perclo-roetileno y éter monometílico de etilenglicol se aísla en cristales casi incoloros, de punto de fusión 171° C.

Ejemplo 2

15. Se calientan en reflujo durante 20 minutos, hasta ebullición, 20,7 g de 2-(4'-clorofenil)-furan-5-aldehído y 20,1 g de 2-metilamino-4-metilsulfonil-anilina en 60 cc de etanol. Se añaden 40 cc de nitrobencono, se separa por destilación el etanol y se aumenta la temperatura hasta el punto de ebullición del nitrobencono. Después de 5 minutos a la

20. temperatura de reflujo, se deja enfriar, se trata con 40 cc de metanol, se separa por succión el precipitado formado, se le lava con metanol y se le seca en vacío. Se obtienen 22,3 g del compuesto de la fórmula

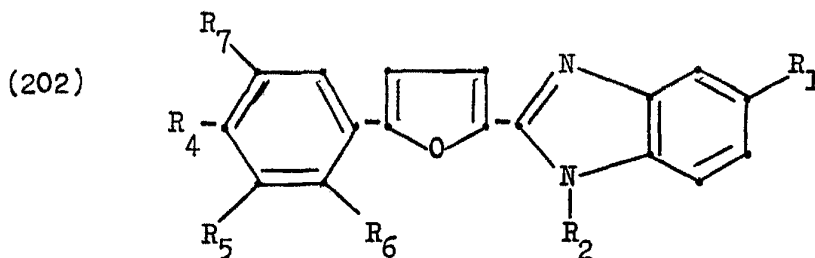
(201)



5. que después de recristalización a partir de o-diclorobenceno y éter monometílico de etilenglicol se aísla en cristales casi incoloros, de punto de fusión 235° C.

Procediendo según los Ejemplos 1 ó 2 se obtienen a partir de los 2-fenil-furan-5-aldehídos y o-fenilendiaminas de las fórmulas (14a) y respectivamente (15) correspondientes compuestos de la fórmula

10.



15.

20. cuyos substituyentes R₁, R₂, R₄, R₅, R₆ y R₇ tienen el significado que se les asigna en la Tabla I que sigue.

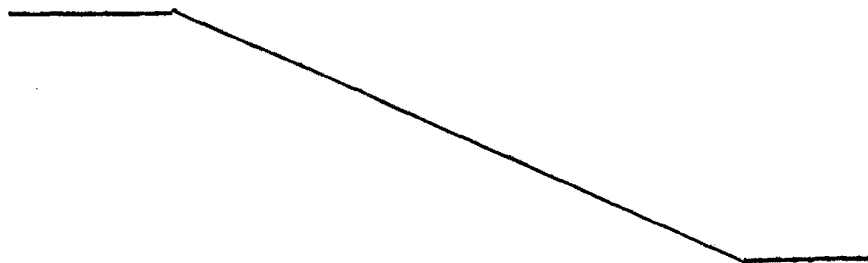


TABLA I

	Comp. de la fórmula nº	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₂	R ₁	Punto de fusión °C
5.	(203)	Cl	H	Cl	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	233
	(204)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	191
	(205)	COOC ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	241
	(206)	CN	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	307
	(207)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	243
10.	(208)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ NHCH ₃	241
	(209)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ N(CH ₃) ₂	216
	(210)	Cl	H	H	H	CH ₃	CONHCH ₃	239
	(211)	Cl	H	H	H	CH ₃	CN	212
	(212)	SO ₂ NH ₂	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	342
15.	(213)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ N(C ₆ H ₅)(C ₂ H ₅)	189
	(214)	SO ₃ H	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	> 360
	(215)	Cl	H	H	H	CH ₃	CF ₃	184
	(216)	Cl	H	Cl	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	221
	20.	(217)	SO ₂ OC ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃
(218)		SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	301
(219)		Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	208
(220)		H	H	Cl	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	205
(221)		SO ₂ NHCH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	299
(222)		Cl	H	H	H	CH ₃	COOCH ₃	271
(223)		Cl	H	H	H	CH ₃	COOH	329

Tabla I
(Continuación)

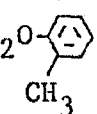
	Comp. de la fórmula N ^o	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₂	R ₁	Punto de fusión °C
5.	(224)	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃	SO ₂ CH ₃	255
	(225)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CF ₃	204
	(226)	COOH	H	H	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	294
	(227)	Cl	CF ₃	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	283
	(228)	Cl	H	H	H	H	SO ₂ CH ₃	223
10.	(229)	Cl	H	H	H	CH ₃	SC ₂ C ₆ H ₅	252
	(230)	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	189
	(231)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃	207
	(232)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ OC ₆ H ₅	177
	(233)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ O-  CH ₃	199
15.	(234)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ N(CH ₃) ₂	232
	(235)	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	COOH	330
	(236)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ NH ₂	272
	(237)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	231
	(238)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CONH ₂	283
20.	(239)	CONH ₂	H	H	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	226
	(240)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	213
	(241)	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	SC ₂ CH ₃	200
	(242)	H	Cl	H	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	177

TABLA I
(continuación)

Comp. de la fórmula nº	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₂	R ₁	Punto de fusión °C
(243)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	232
(244)	Cl	H	H	H	CH ₃	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	207
(245)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	COOCH ₃	227
(246)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CN	217
(247)	Cl	H	H	H	n-C ₄ H ₉	SO ₃ H *	> 360
(248)	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃	237
(249)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	COOH	312
(250)	Cl	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	SO ₂ NHCH ₂ CH=CH ₂	208
(251)	Cl	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ NH-CH ₂ C ₆ H ₅	210
(252)	Cl	H	H	H	CH ₂ COOCH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	255
(253)	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	200
(254)	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	203
(255)	Cl	H	H	H	CH ₂ CN	SO ₂ OC ₆ H ₅	171
(256)	Cl	H	H	H	CH ₂ COOH	SO ₂ OC ₆ H ₅	271 (Descomposición)

TABLA II
(Continuación)

Nº	R ₁	R ₂	Punto de fusión (°C) para el compuesto		
			A	B	
5.	7	SO ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	157	195
	8	CF ₃	CH ₃	74	50
	9	COOH	CH ₃	310	197
					(Descomp.)
	10	COOCH ₃	CH ₃	145	102
	11	SO ₂ -N(CH ₃) ₂	CH ₃	152	159
	12	COOH	C ₂ H ₅	234	194
					(Descomp.)
10.	13	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	101	110 *
	14	SO ₂ -NH(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂	CH ₃	115	99
	15	SO ₃ Na	n-C ₄ H ₉	300	296
					(Descomposición)
	16	SO ₂ NH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	190	154
	17	SO ₂ NH-CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	86	75
15.	18	SO ₂ NH ₂	n-C ₄ H ₉	178	116
	19	COOH	CH ₂ -C ₆ H ₅	208	204
	20	SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃	CH ₃	103	líquido (bruto)
	21	CONH ₂	CH ₂ -C ₆ H ₅	200	186
	22	SO ₂ NHCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	135	141
20.	23	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	125	139
	24	CF ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	80	94
	25	SO ₂ OC ₆ H ₄ -o-CH ₃	CH ₃	101	110
	26	SO ₂ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	104	114
	27	SO ₂ CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	135	171
25.	28	SO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	125	102

TABLA II

(continuación)

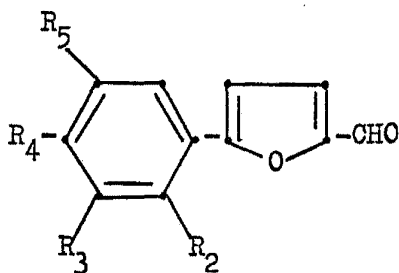
Nº	R ₁	R ₂	Punto de fusión (°C) para el compuesto		
			A	B	
5.	29	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	162	131
	30	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	145	120
	31	COOCH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	101	129
	32	CN	CH ₂ -C ₆ H ₅	128	no aislado
	33	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	122	id.
10.	34	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ CN	133	id.
	35	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ COOH	175	id.

* Punto de fusión del clorhidrato: 185° C

15. (descomposición).

Los derivados todavía no conocidos de 2-fenilfuran-5-aldehído que se obtienen por reacción de furfurol con anilinas diazoadas correspondientes en solución acuosa, en presencia de cloruro de cobre I, se describen en la Tabla III.

20.



25.

TABLA III

Compuesto Nº	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Punto de fusión °C
1	H	H	-SO ₂ OC ₆ H ₅	H	112
2	CH ₃	H	-Cl	H	114
3	H	H	-SO ₂ NHCH ₃	H	153
4	Cl	H	-Cl	Cl	133
5	H	CF ₃	-Cl	H	90
6	H	H	-CONH ₂	H	180

5.

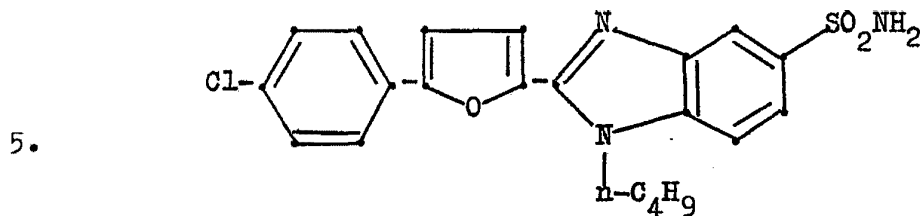
Ejemplo 3

10. Se calientan en reflujo durante una hora 22,3 g de ácido 2-(4'-clorofenil)-furan-5-carboxílico en 9,7 cc de cloruro de tionilo, 60 cc de tolueno y 0,8 cc de dimetilformamida y se evapora la solución por completo en vacío. El residuo sólido (cloruro de ácido) se aporta en porciones a una solución de 24,3 g de 3-amino-4-n-butilaminobencen-sulfonamida en 150 cc de ácido acético glacial, se añaden todavía 9,0 g de acetato sódico anhidro y se agita durante una hora a la temperatura del ambiente. Se calienta luego la mezcla durante 3 horas a temperatura de reflujo, se la deja enfriar y se la trata con 150 cc de agua. El producto segregado se separa por succión,

15.

20.

se lava repetidamente con agua y se seca. Se obtienen 39,7 g (92 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (301)



de punto de fusión 260° C, después de recristalización a partir de o-diclorobenceno y éter monometílico de etilenglicol.

10.

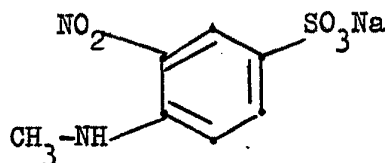
Ejemplo 4

Se remueven a 60° C durante una hora en 90 cc de solución acuosa de metilamina al 20 % y 15 cc de dioxano 49,9 g de ácido 4-cloro-3-nitrobenzen-sulfónico, sal sódica (contenido: 55,3 % respecto al ácido sulfónico libre). Se calienta aún por dos horas a la temperatura de reflujo, se deja enfriar la solución hasta unos 5° C y se separa por succión el producto cristalizado en forma voluminosa. Después de lavar el residuo por dos veces con acetona y secar en vacío a 100° C, se obtienen 21,8 g del compuesto de la fórmula

15.

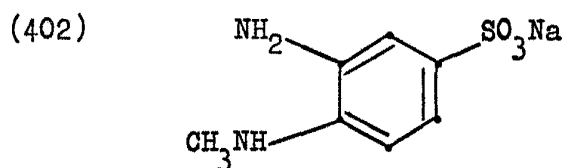
20.

(401)



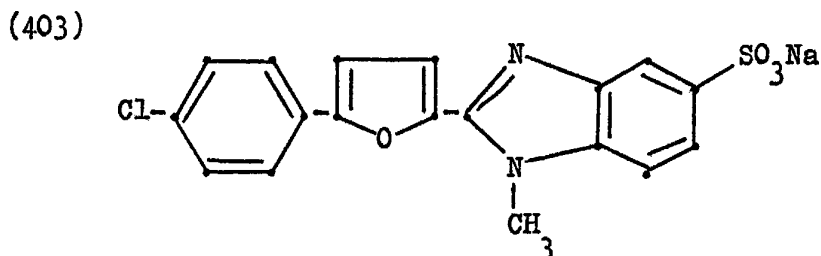
Este producto se puede recrystalizar de n-propanol/agua 8:2.

5. Se hidrogena con presión normal y a 50° C, en presencia de 40,5 g de níquel de Raney, una solución de 405,4 g del producto bruto de la fórmula (401) en 2500 cc de agua. Se separa por filtración el catalizador y se concentra hasta sequedad la solución acuosa en el evaporador giratorio, en vacío. Se obtienen 351,6 g de un producto bruto de color obscuro, de la fórmula
- 10.



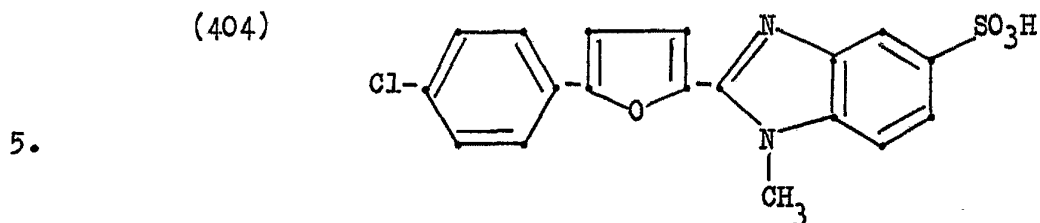
15. Mediante recrystalización de una muestra a partir de ácido clorhídrico al 20 % se obtiene el compuesto en forma del ácido sulfónico libre.

20. 22,5 g del compuesto bruto de la fórmula (402) se hacen reaccionar como en el Ejemplo 2 con 20,7 g de 2-(4'-clorofenil)-furan-5-aldehído. El producto resultante (23,4 g), de la fórmula

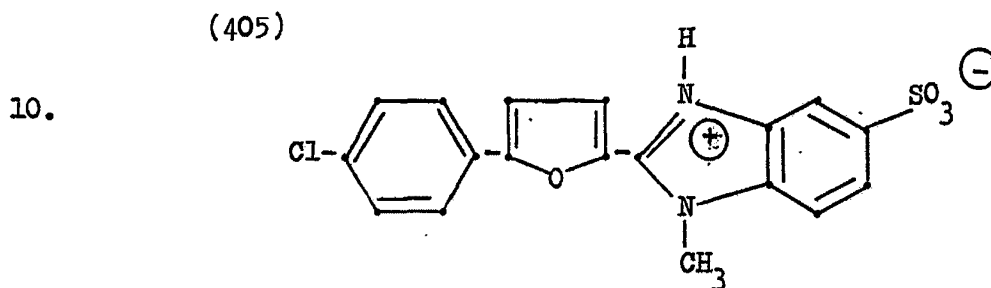


25. se recrystaliza de n-propanol/agua 8:2 y se disuelve en agua. Agitando, se instilan 6 cc de ácido clorhí-

drico concentrado y se obtiene el compuesto de la fórmula



en forma de su sal interna, de la fórmula



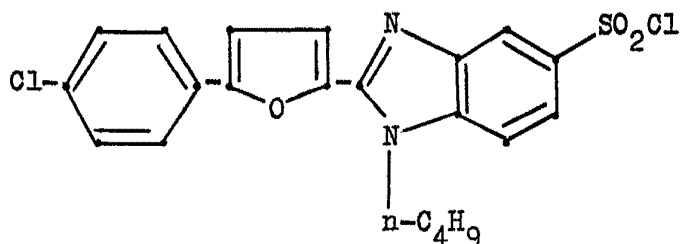
15. Se lava ésta con ácido acético glacial, con agua y con alcohol y se seca en vacío a 100° C.

Ejemplo 5

20. Se remueven en reflujo durante 3 horas 38,8 g de ácido sulfónico bruto de la fórmula (247) en 300 cc de clorobenceno, 23 cc de cloruro de tionilo y 1 cc de dimetilformamida, después de lo cual cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Se deja enfriar hasta 5° C la solución originada, se separa por succión el precipitado cristalino, se le lava con xileno y se le seca en vacío a 80° C. Se obtienen 30,6 g del cloruro de ácido sulfónico de la fórmula

25.

(501)



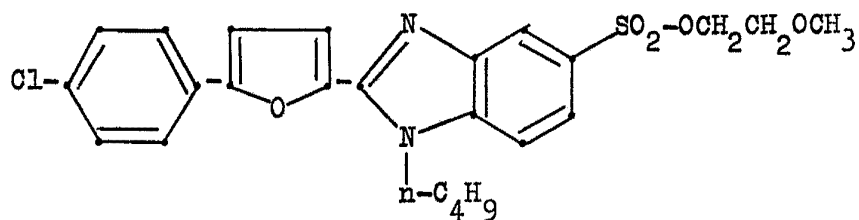
Una muestra de este compuesto funde a 164° C después de recristalización a partir de xileno.

10. 9,0 g del compuesto de la fórmula (501) se calientan a 80° C durante 15 minutos en 60 cc de éter monometílico de etilenglicol y 4,9 cc de piridina, con lo cual entran en disolución. Al enfriar hasta 5° C y añadir 60 cc de agua cristaliza el producto de la reacción. Se separa éste por succión,

15. se le lava repetidamente con agua y se le seca sobre cloruro de calcio en vacío y a la temperatura del ambiente. Se obtienen 7,5 g (77 % de la teoría) del éster de ácido sulfónico de la fórmula

(502)

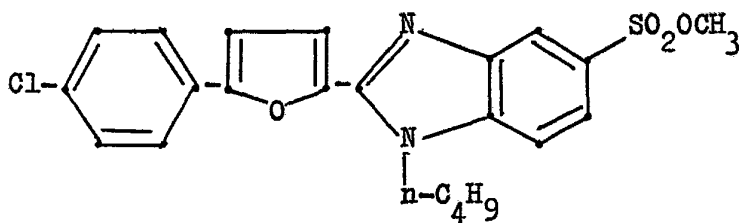
20.



Este producto funde a 146° C después de recristalización a partir de tetracloruro de carbono.

De manera semejante se obtienen los dos ésteres de ácido sulfónico de las fórmulas

(503)

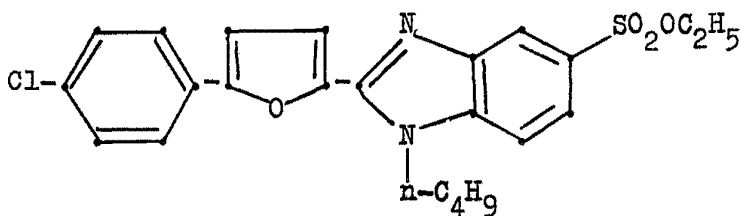


5.

Punto de fusión: 131° C

Y

(504)



10.

Punto de fusión: 131° C (bruto).

15.

Ejemplo 6

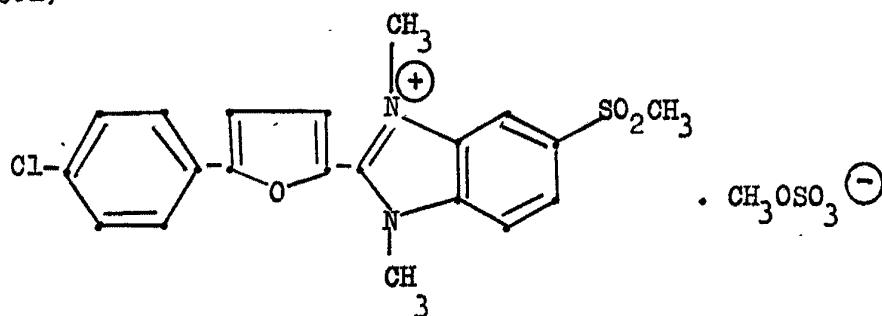
20.

A una solución de 7,73 g del compuesto de la fórmula (201) en 40 cc de dimetilformamida se añaden a gotas, a 120° C y con agitación, 2,3 cc de sulfato de dimetilo. Terminada la instilación, se deja enfriar y se diluye con 40 cc de isopropanol. Se separa por succión el producto que ha cristalizado, se le lava con isopropanol y se le seca en vacío a 100° C. Se obtienen 9,75 g (95 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

25.



(601)

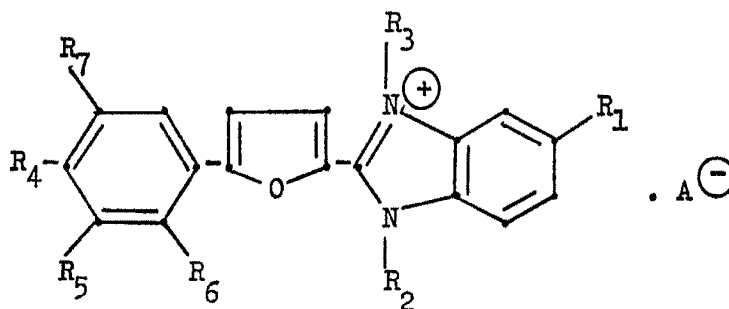


10. Este compuesto se puede emplear directamente para la aclaración de poliacrilonitrilo o bien se le puede purificar mediante recristalización a partir de agua, después de lo cual se precipita en forma de cristales brillantes de color amarillo claro y punto de fusión de 276° C.

De manera semejante se obtienen los compuestos de la fórmula general

15.

(602)



en la que

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y A

tienen los significados que se les han asignado en la Tabla IV que sigue.

TABLA IV

Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	A	Punto de fusión °C
603	SO ₃ ⁻	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	-	350
604	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	H	CH ₃ OSO ₃	225
605	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	214
606	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	COOC ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	245
607	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	241
608	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	H	CH ₃ OSO ₃	240
609	SO ₂ NHCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	246
610	SO ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	158
611	CN	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	275
612	CONHCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	247
613	SO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	H	H	H	Cl	265
614	CF ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	Des-comp. 212
615	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ NH ₂	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	198
616	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	H	CH ₃ OSO ₃	228
617	SO ₂ NH ₂	n-C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	174
618	SO ₂ N-C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	166
619	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	258

TABLA IV

(continuación)


Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	A	Punto de fusión °C
620	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃ OSO ₃	220
621	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	240
622	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃ OSO ₃	197
623	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ NHCH ₃	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	235
624	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	257
625	COOH	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	266
626	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	138
627	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃ OSO ₃	252
628	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	COOH	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	235
629	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CF ₃	H	H	CH ₃ OSO ₃	235
630	SO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	278
631	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	190
632	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	209
633	SO ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	225
634	SO ₂ OC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	96
635	SO ₂ O- 	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	204
636	SO ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	219

TABLA IV

(continuación)


Comp. No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	A	Punto de fusión °C
637	COOH	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	203
638	SO ₂ NH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	157
639	SO ₂ NH(CH ₂) ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	225
640	CONH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	241
641	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CN	Cl	H	H	H	Cl	248
642	SO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	255
643	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	196
644	SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	2 CH ₃ OSO ₃	250
645	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	Cl	H	H	CH ₃ OSO ₃	182
646	COOCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	202
647	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	174
648	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	221
649	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ CONH ₂	Cl	H	H	H	Cl	249 Des-comp.
650	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	H	H	H	Br	218
651	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	Br	199 Des-comp.
652	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	H	H	CH ₃ -  -SO ₃	213
653	CN	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	213

TABLA IV
(continuación)

Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	A	Punto fusión °C
654	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	271
655	COOH	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	233
656	SO ₂ NHCH ₃	CH ₃	CH ₂ CN	Cl	H	H	H	Cl	230 Des-comp.
657	SO ₂ NH-CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	193
658	SO ₂ NH-CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	185
659	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃ OSO ₃	203
660	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	Br	225
661	SO ₂ NH ₂	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CN	Cl	H	H	H	Cl	153 Des-comp.
662	SO ₂ NHCH ₃	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	Br	222 Des-comp.
663	CN	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	Br	207
664	COOCH ₃	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	Br	209 Des-comp.
665	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	Br	212 Des-comp.
666	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₂ CN	Cl	H	H	H	Cl	180 Des-comp.
667	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ CN	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	243
668	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	169 Des-comp.
669	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	220
670	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CONH ₂	Cl	H	H	H	Cl	310 Des-comp.
671	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ COOH	CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃ OSO ₃	194

Siempre que la cuaternización con sulfato de dimetilo no se realice en dimetilformamida a 120° C, se emplean los disolventes y las temperaturas que se indican en la Tabla V que sigue, manteniendo un tiempo de reacción de unas 2 horas (a menos que se advierta expresamente otra cosa).

TABLA V

	Disolvente	Temperatura	Compuesto nº
10.	Dioxano	Reflujo	605, 614, 618, 622, 626, 632, 633, 634, 635
	Anisol-DMF	120° C	608, 612, 617, 619, 624, 627, 629, 639, 648
15.	Anisol	120° C	609, 616, 621, 630, 636, 671
	Clorobenceno	120° C	610, 611, 642, 643, 646, 653, 654, 657, 658, 667
	Dioxano-DMF	Reflujo	620
20.	Xileno	120° C	631, 645, 659, 668, 669
	DMF	100° C	647

Para la síntesis del compuesto de la fórmula (644) se utilizó doble cantidad de sulfato de dimetilo.

Cuando se emplearon mezclas de dimetilformamida se añadió cada vez al otro disolvente la dimetilformamida necesaria hasta que el producto de partida entró justamente en solución a la temperatura deseada. El producto de la cuaternización se suele precipitar ya durante el calentamiento.

5.

Para la síntesis del compuesto de la fórmula (603) se trató primeramente con la cantidad estequiométrica de trietanolamina la suspensión en dimetilformamida del producto de partida de la fórmula (405), difícilmente soluble, para que entrara en solución como sal trietanolamínica. Se añadió luego el sulfato de dimetilo, a la temperatura del ambiente, y se agitó la solución durante 1/2 hora a 60° C y durante 1/2 hora a 100° C, con lo cual se precipitó el producto de cuaternización.

10.

15.

El compuesto de la fórmula (613) se obtuvo por ebullición en reflujo de (201) en etilenclorohidrina durante 12 horas y recristalización a partir de agua. De manera análoga se realizó la síntesis de (641) con cloroacetoneitrilo a la temperatura de reflujo, de (650) con bromuro de bencilo a 130° C y de (651) con éster etílico de ácido bromacético a 100° C y con tiempo de reacción de 2 horas en cada uno de los casos.

20.

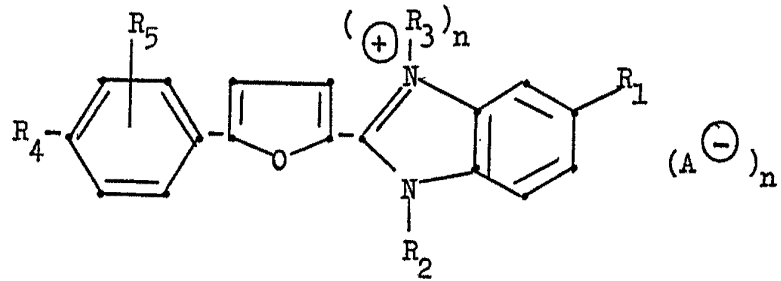
25.

Para la síntesis de los compuestos de las fórmulas (670), (649) y (652) se calentaron (201)

y (204) en clorobenceno durante la noche, a temperatura de reflujo, con un exceso 10 veces mayor de cloroacetamida o respectivamente de éster etílico de ácido p-toluensulfónico (25 % de exceso).

5. Los compuestos de las fórmulas (656), (661) y (666) se obtuvieron por ebullición de los compuestos de las fórmulas (208), (301) y respectivamente (237) con cloroacetnitrilo durante la noche. La síntesis de los compuestos (662), (663) y (664) se efectuó correspondientemente a partir de los compuestos (208), (211) y respectivamente (222) en éster etílico de ácido bromacético, a 100° C y en el curso de 2 horas, mientras que para la síntesis del compuesto (665) se actuó a 140° C durante 15 minutos. El compuesto (660) se sintetizó a 120° C en clorobenceno.
- 10.
- 15.
20. En los casos en que un producto de cuaternización no se dejó precipitar de la mezcla reaccional o sólo se precipitó de ella en forma oleosa, como ocurrió, por ejemplo, con el compuesto (615) o el (638), se evaporó éste por completo en vacío y se cristalizó el residuo a partir de un disolvente adecuado, como agua, etanol, n-propanol o las mezclas respectivas.
25. De manera semejante pueden sintetizarse, con empleo de las materias de partida correspondientes y eventualmente de agentes de cuaternización, los compuestos de la fórmula

(700)



5.

en la que

R_1 hasta R_5 , A y n

tienen el significado que se les asigna
en la fórmula VI.

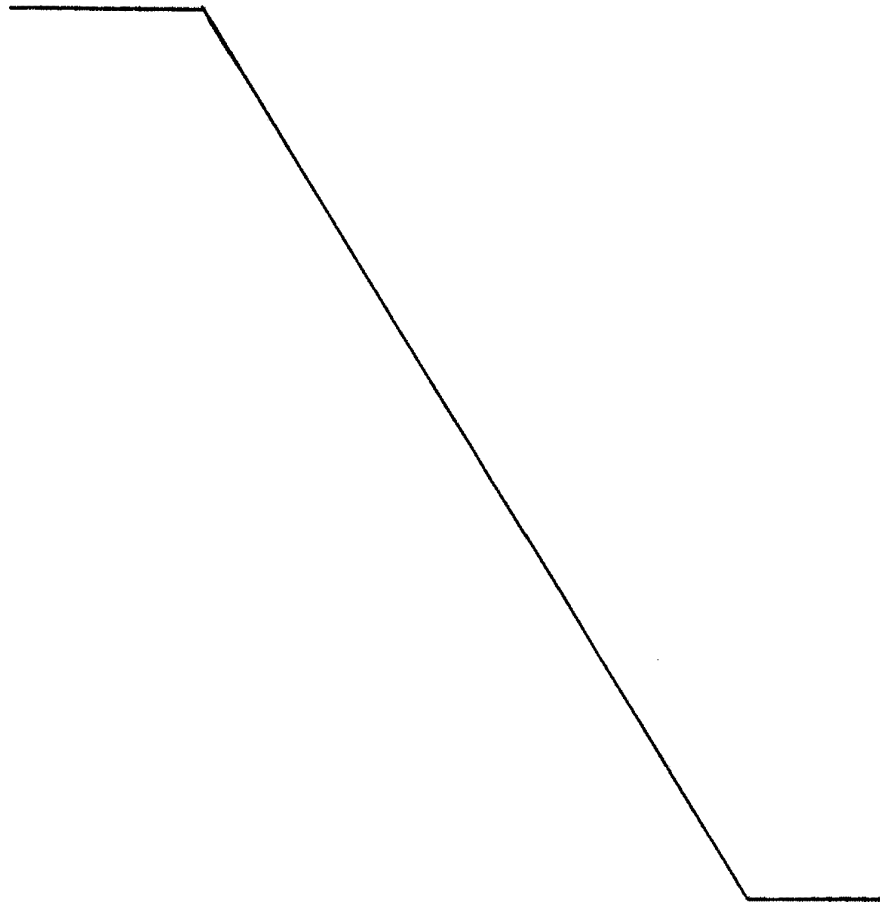


TABLA VI



Comp. nº	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A*	
5.	701	0	SO ₂ OC ₆ H ₄ -p-Cl	CH ₃	-	Cl	H	-
	702	1	SO ₂ OC ₆ H ₄ -p-Cl	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	703	0	SO ₂ OC ₆ H ₄ -o-OCH ₃	CH ₃	-	Cl	H	-
	704	1	SO ₂ OC ₆ H ₄ -o-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	705	0	SO ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	-	Cl	H	-
10.	706	1	SO ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	707	0	SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	H	-
	708	1	SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	709	0	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	-	CH ₃	3-Cl	-
	710	1	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-Cl	CH ₃ SO ₄
15.	711	0	CN	C ₂ H ₅	-	Cl	H	-
	712	1	CN	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	713	0	COOC ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	H	-
	714	1	COOC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	715	0	COO- 	CH ₃	-	Cl	H	-
20.	716	1	COO- 	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	717	0	COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	-	Cl	H	-
	718	1	COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄

TABLA VI
(continuación)

	Comp. nº	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A
5.	719	0	COOCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	H	-
	720	1	COOCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	721	0	COOCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	H	-
	722	1	COOCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	723	0	COOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	-	Cl	H	-
10.	724	1	COOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	725	0	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	H	-
	726	1	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	727	0	CONH ₂	CH ₃	-	Cl	H	-
	728	1	CONH ₂	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
15.	729	0	CONH ₂	C ₂ H ₅	-	Cl	H	-
	730	1	CONH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	731	0	CONHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	-	Cl	H	-
	732	1	CONHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
	733	0	CONH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	CH ₃	-	Cl	H	-
20.	734	1	CONH(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	2 CH ₃ SO ₄
	735	0	CONH-CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	-	Cl	H	-
	736	1	CONH-CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	H	2 CH ₃ SO ₄

TABLA VI

(continuación)

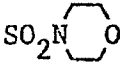
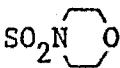

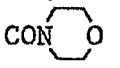
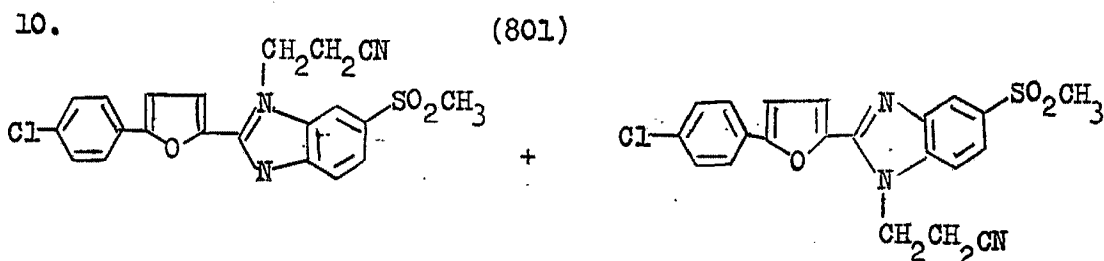
Comp. No	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A
737	0		CH ₃	-	Cl	H	-
738	1		CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
739	0		CH ₃	-	Cl	H	-
740	1		CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
741	0	SO ₂ CH ₃	n-C ₄ H ₉	-	Cl	H	-
742	1	SO ₂ CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
743	1	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	H	Br
744	1	CN	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	H	Br
745	1	SO ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
746	0	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-	Cl	H	-
747	1	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ COOC(CH ₃) ₃	Cl	H	Br
748	1	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	Cl	H	J
749	0	SO ₂ OC ₆ H ₄ -pC(CH ₃) ₃	CH ₃	-	Cl	H	-
750	1	SO ₂ OC ₆ H ₄ -pC(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
751	0	SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	H	-
752	1	SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄

TABLA VI
(continuación)

Comp. nº	n	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A
753	0	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	-	CONHCH ₃	H	-
754	1	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CONHCH ₃	H	CH ₃ SO ₄
755	0	CN	CH ₃	-	H		-
756	1	CN	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ SO ₄
757	0	COOC ₂ H ₅	CH ₂ CN	-	H	H	-
758	1	COOC ₂ H ₅	CH ₂ CN	CH ₃	H	H	CH ₃ SO ₄
759	0	SO ₂ CH ₃	CH ₃	-	H	H	-
760	1	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CN	H	H	Cl
761	0	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	-	Cl	2-CH ₃	-
762	1	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	2-CH ₃	CH ₃ SO ₄
763	0	COO(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	CH ₃	-	Cl	H	-
764	0	SO ₂ OC ₆ H ₃ -2,4-diCl	CH ₃	-	Cl	H	-
765	1	SO ₂ OC ₆ H ₃ -2,4-diCl	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
766	0	SO ₂ OC ₆ H ₃ -2,4-diCH ₃	CH ₃	-	Cl	H	-
767	1	SO ₂ OC ₆ H ₃ -2,4-diCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄
768	1	SO ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ CN	Cl	H	Cl
769	1	CN	CH ₂ CN	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄

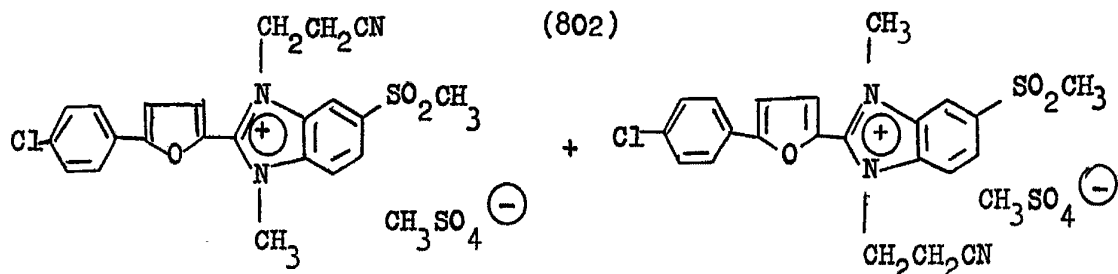
Ejemplo 7

Se agitan durante la noche a temperatura de reflujo 7,5 g del compuesto de la fórmula (228) en 35 cc de acrilonitrilo y 5 cc de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminobutano. Después del enfriamiento se filtra, se lava repetidamente con metanol el residuo incoloro y se le seca en vacío. Se obtienen 8,2 g (96 % de la teoría) de una mezcla de isómeros (examen NMR) de la fórmula



15. la cual puede ser recristalizada de o-diclorobenceno. Punto de fusión: 222° C.

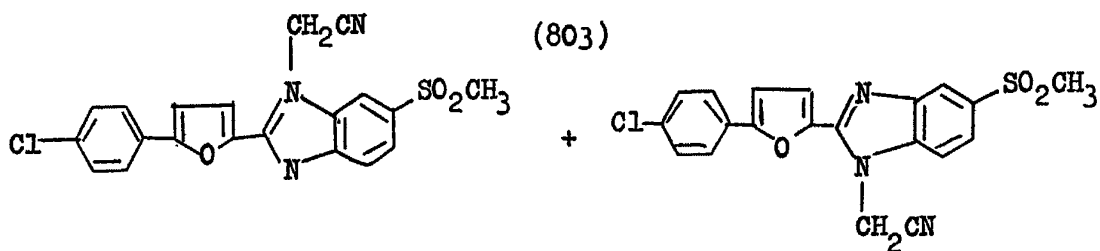
3,9 g de este producto se disuelven en 70 cc de anisol y se instilan en la solución 1,05 cc de sulfato de dimetilo a 120° C y agitando. Se agita a esta temperatura por 2 horas todavía, se deja enfriar, se filtra el producto precipitado, se le lava con anisol e isopropanol y se le seca. Para separar el material de partida no reaccionado, se extrae el producto con agua hirviente, se evapora por completo en vacío la porción soluble en agua y se la hierve con acetona. Se obtienen 1,5 g de una mezcla de isómeros de la fórmula



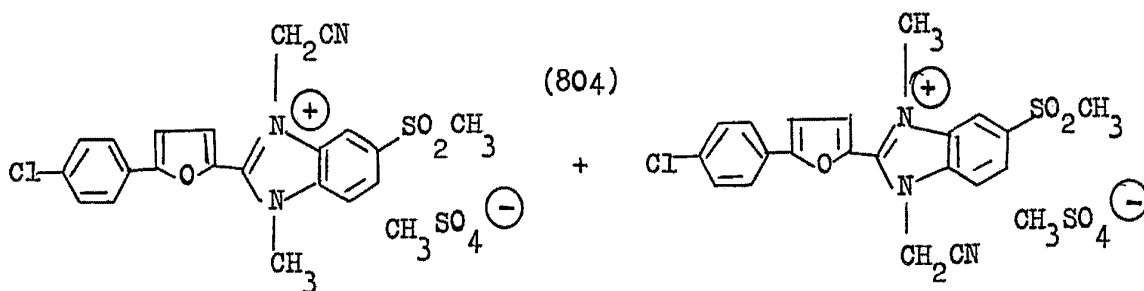
5. de punto de fusión 220° C (descomposición).

Si se reemplaza el acrilonitrilo por cloroacetoneitrilo y el N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminobutano por carbonato potásico [1,05 moles por mol del compuesto de la fórmula (228)] y se procede

10. en lo demás tal como se ha descrito precedentemente, se obtiene una mezcla de los compuestos de la fórmula



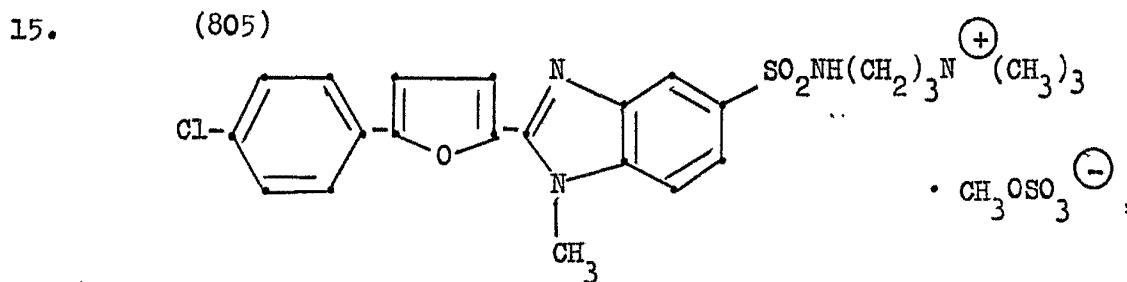
15. (punto de fusión: 202° C después de recristalización a partir de anisol y n-butanol), que por cuaternización con sulfato de dimetilo se transforma en una mezcla de isómeros de la fórmula



5. (punto de fusión: 153° C, con descomposición).

Ejemplo 8

10. A una solución de 4,73 g del compuesto de la fórmula (243) en 50 cc de dioxano y 30 cc de lorobenceno se añaden a gotas, a 100° C, 1,14 cc de sulfato de dimetilo. Terminada la instilación, se agita por una hora todavía a dicha temperatura, se filtra por succión en caliente y se lava repetidamente con tolueno. Se obtienen 5,7 g (95 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



20. el cual puede ser recristalizado a partir de alcohol (punto de fusión: 129° C).

De manera semejante pueden sintetizarse los compuestos de la fórmula

(806)

5.

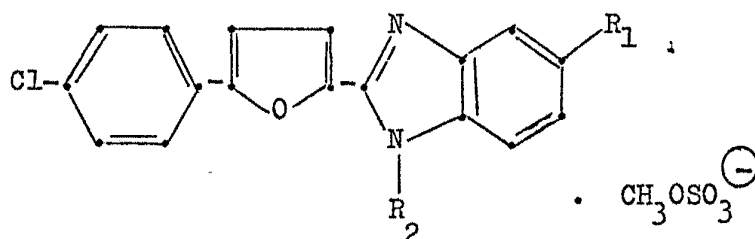


TABLA VII

10.

15.

20.

Compuesto Nº	R ₁	R ₂
(807)	CONH(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₃
(808)	COOCH ₂ CH ₂ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₃
(809)	SO ₂ NH(CH ₂) ₂ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₃
(810)	SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
(811)	SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ CN
(812)	SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₂) ₂ O	CH ₃
(813)	SO ₂ N(CH ₂) ₂ N [⊕] (CH ₃) ₂	CH ₃
(814)	SO ₂ N(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃)(CH ₂ CH ₂ CN)	CH ₃

Ejemplo 9

- Se añaden a 100 cc de agua 0,2 g de nitrato sódico, 0,2 g de clorito sódico al 80 %, 0,2 g de ácido oxálico o una cantidad equivalente de otro ácido, orgánico o inorgánico, apropiado para este fin. Se prepara una solución con el aclarador de la fórmula (601) disolviendo 1 g de este aclarador en 1000 cc de agua. De esta solución generatriz se añaden 1,5 cc a la solución descrita antes y se
5. calienta este baño hasta 60° C. Luego se introduce en él un tejido de poliacrilonitrilo de 3 g de peso, se aumenta la temperatura en el curso de 10 a 15 minutos hasta 95-98° C y se deja el baño a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se enjuaga el
10. tejido en agua fría y se le seca a 60° C durante 20 minutos. El tejido así tratado presenta un fuerte efecto de aclaración, de buena resistencia a la luz. Se consiguen efectos semejantes con los compuestos de las fórmulas (101), (201), (203), (204), (208),
15. (210), (211), (215), (219), (222), (223), (229), (230), (231), (234), (235), (237), (238) a (241), (243), (244), (246), (248), (250), (301), (502), (605), (606), (609) a (614), (617), (620), (624),
20. (625), (630), (632) a (635), (637) a (643), (646), (648), (649), (650), (652) a (658), (801), (802) y
25. (805).

Ejemplo 10

- Se añaden a 100 cc de agua 0,1 g de ácido oxálico, 0,1 g de acetato sódico, 0,0125 g de bisulfito sódico y 0,025 g de un polifosfato como complejador. Se prepara con el aclarador de la fórmula (601) una solución disolviendo 1 g de él en 1000 cc de agua y de esta solución generatriz se añaden 6 cc a la solución descrita antes. Se calienta hasta 60° C el baño acuoso que contiene el aclarador y se introduce en él una madeja de 3 g de peso de poliacrilonitrilo modificado ("Courtelle"). Se aumenta la temperatura en el curso de 10 a 15 minutos hasta 98° C y se trata el material a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se enjuaga con agua fría y se seca. El material de fibra así tratado presenta fuerte efecto aclarador, de buena resistencia a la luz. Efecto semejante se consigue con los compuestos de las fórmulas (605), (606), (609) a (613), (617), (620), (624), (625), (626), (630) a (636), (638) a (643), (646), (648), (649) a (658) y (802).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 11

- Se prepara una solución acuosa que contiene 0,3 % (respecto al peso del material que se ha de aclarar) del aclarador de la fórmula (601). Se calienta hasta 30° C esta solución y se introduce en ella un tejido de poliéster modificado (^(R)Dacron 64)
- 25.

- fabricado por cocondensación con 2 a 5 moles % de sulfonato sódico de ácido 5-isoftálico. Manteniendo una relación de líquido de 1:25 se aumenta la temperatura en 30 minutos hasta 120° C y se deja el baño a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se enfría hasta 80° C en el curso de 15 minutos, se enjuaga el tejido en agua fría del grifo y a continuación se le seca con plancha a 180° C. El tejido presenta fuerte efecto aclarador. Efecto semejante se obtiene con los compuestos de las fórmulas (604), (606), (610) a (614), (616), (617), (620), (624), (626), (630), (631) a (636), (639), (640), (642), (643), (646), (650) a (654), (657) y (658).
- 5.
- 10.

Ejemplo 12

15. Cable húmedo de poliacrilonitrilo estirado y recién hilado (correspondiente a 3,0 g de peso en seco) se sumerge, todavía húmedo, a 20° C y durante 10 segundos en 100 cc de un baño acuoso que contiene 0,0005 % del aclarador de la fórmula (601), (605) o (624) y que ha sido ajustado a pH 4 con solución concentrada de ácido oxálico. A continuación se enjuaga brevemente con agua el cable húmedo y se le seca a 90 - 100° C. Se obtiene de este modo una fibra de poliacrilonitrilo bien aclarada.
- 20.
25. La aclaración puede efectuarse también, por ejemplo, con pH 6 (ajustado por adición de acetato

sódico). Aumentando la temperatura del baño tintóreo (por ejemplo, hasta 40° C) se aumenta la rapidez de extracción.

5. Se logran efectos de blancura mayores elevando la concentración de aclarador, por ejemplo hasta 0,005 %.

Ejemplo 13

10. En un baño acuoso que contiene 0,15 % (calculado respecto al material de fibra) del compuesto de la fórmula (605), se introduce a 50° C y con 1:30 a 1:40 de relación de líquido un tejido de acetato de celulosa. Se lleva hasta 90 -95° C la temperatura del baño de tratamiento y se le mantiene a esta temperatura durante 30 a 45 minutos. Después
15. de enjuagar y secar, se obtiene un buen efecto de aclaración. Se consiguen efectos semejantes con los compuestos de las fórmulas (610), (611), (630), (632), (633), (646) y (649) a (653).

Ejemplo 14

20. En un baño acuoso de pH 9,5 que contiene 0,2 % del compuesto de la fórmula (601), calculado en relación al material de fibra, se introduce en estado húmedo un tejido de poliamida-6, con la relación de líquido de 1:30. Se lleva la temperatura hasta 60°
25. C en el curso de 10 minutos y se deja el baño a dicha temperatura por 20 minutos. Después de enjuagar y

- secar, se plancha a 180° C el tejido tratado. Este presenta buen efecto de aclaración. Efectos semejantes se obtienen con los compuestos de las fórmulas (605), (609) a (614), (617), (624), (626), (630), (631), (633) a (636), (639), (640), (642), (643), (646), (648), (652), (653), (654), (657) o (658).

Ejemplo 15

- Se mezcla en la máquina holandesa una suspensión acuosa de 100 partes de celulosa en 4000 partes de agua blanda con una solución acuosa de 0,1 parte del aclarador de la fórmula (601), durante 15 minutos, se trata la mezcla con 2 partes de lechada de resina y 3 partes de sulfato de aluminio, se la diluye con 20.000 partes de agua de recuperación que contiene por litro 1 g de sulfato de aluminio y se la elabora de la manera ordinaria formando hojas de papel. Las hojas de papel resultantes están intensamente aclaradas.

Ejemplo 16

- Se disuelven en unos 50 cc de agua destilada caliente 2 g del aclarador óptico de la fórmula (601). Por otro lado se disuelven coloidalmente 80 g de un almidón degradado en 1000 cc de agua caliente a 90° C. A continuación se incorpora la solución de aclarador a la solución de almidón. La solu-

- ción resultante puede presentar un pH de 5,5 a 7. Con este líquido de encolamiento se enrasa superficialmente en una prensa de encolar un papel de impresión encolado y se seca éste a unos 90 a 120° C en la parte seca de la máquina papelera. Se obtiene así un papel notablemente mejorado en el grado de blancura.

Ejemplo 17

- En una calandria se lamina a 150° C, formando una lámina, una mezcla íntima de 65 partes de cloruro de polivinilo (del tipo de suspensión), 32 partes de ftalato de dioctilo, 3 partes de un aceite de soja epoxidado, 1,5 partes de estabilizador (por ejemplo, Irgastab^(R) BC 26), 0,5 partes de coestabilizador (por ejemplo, Irgastab^(R) CH 300), 5 partes de TiO₂ (tipo rutilo) y 91 partes del compuesto de la fórmula (605). La lámina resultante presenta intenso efecto de aclaración. Se consiguen efectos semejantes con los compuestos de las fórmulas (611), (624), (626) y (630).

Ejemplo 18

- Se prepara una solución acuosa que contiene 0,3 g del aclarador de la fórmula (611), 0,3 g de un aducto de 35 moles de óxido de etileno y 1 mol de alcohol estearílico, 0,3 g de un aducto de 8 moles de óxido de etileno y 1 mol de p-terciocetilfenol,

270 cc de agua desionizada y 30 cc de etanol (al 96 %).
 Se fulardea en esta solución (absorción de líquido: 60 %) un tejido de acetato de celulosa de 8 g de peso y luego se seca a 70^o C, en una cámara secadora, el tejido tratado.

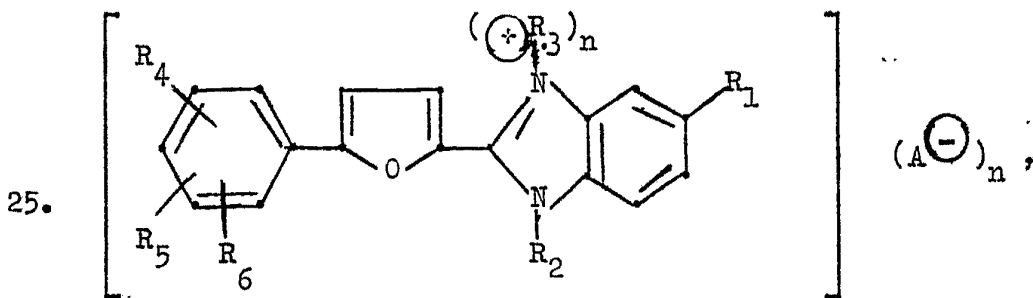
5. Este presenta buen efecto de aclaración. Efectos semejantes se obtienen con los compuestos de las fórmulas (612), (617), (624), (637), (639), (642), (643) y (654).

= . =

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de materiales orgánicos aclarados ópticamente, en especial materiales orgánicos de tipo poliacrilonitrilo o sus copolímeros o poliéster modificado con grupos ácidos, caracterizado por combinarse los citados materiales antes o durante la conformación pero preferentemente después de su conformación con una proporción de 0,001 y 2 % en peso, respecto al material a ser aclarado ópticamente, de un aclarador óptico del grupo de los 2-fenil-5-bencimidazol-(2')-il-furanos, de la fórmula general



en la que

R₁ significa un grupo de ácido sulfónico, sus ésteres y amidas, un grupo de ácido carboxi-

- lico, sus ésteres y amidas, un grupo ciano, un grupo de trifluorometilo o un grupo de alquil- o aril-sulfonilo,
5. R_2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono,
10. carboalcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, carbamoilalquilo con 1 a 6 átomos de carbono en la porción alquímica, insustituído o
15. sustituido junto al átomo de nitrógeno por 1 ó 2 alquilos con 1 a 3 átomos de carbono, bencilo insustituído o sustituido por cloro, metilo o metoxilo, dialquilaminoalquilo con un total de 3 a 7
20. átomos de carbono o fenetilo y, para el caso de que n sea el número 0, también hidrógeno,
25. R_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, cianoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, carbamoilmetilo insustituído o sustituido junto al átomo de nitrógeno por 1 ó 2

alquilos con 1 a 3 átomos de carbono, alcóxicarbonilalquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, alquenoilo con 3 ó 4 átomos de carbono o bencilo insubstituido y substituido por cloro o por metilo,

R₄ significa hidrógeno, cloro, bromo, flúor, carboxilo, carboalcoxilo con un total de 2 a 5 átomos de carbono, alcóxialcoxiarboxilato con un total de 4 a 6 átomos de carbono, benciloxicarbonilo, ciano, sulfato, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, carbamoilo o sulfamoilo insubstituidos o substituidos por 1 ó 2 grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, ésteres fenílicos de ácido sulfónico o trifluorometilo,

R₅ significa hidrógeno, cloro o metilo,

R₆ significa hidrógeno o cloro,

n significa el número 0 ó 1 y

A significa un anión incoloro equivalente al catión de aclarador,

en cuya realización, el compuesto de la citada fórmula se distribuye finamente en la fase líquida de aclarado, eventualmente bajo la acción de agentes de dispersión, y fijándose el aclarador posteriormente, hilando ó prensando, o bien preferentemente, cuando el aclarado se realiza sobre material en fibras, tratándolas con un baño neutro alcalino ó ácido portador del aclarador en solución o disper-

54

sión, eventualmente en presencia de disolventes usuales en el tintóreo, dispersantes ó substancias de lavado usuales, a temperaturas entre 20º y 140º C, efectuando eventualmente, después del secado, un tratamiento térmico a temperaturas entre 120º y 225º C.

2. Procedimiento para la preparación de materiales orgánicos aclarados ópticamente.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 99 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Febrero de 1.978

p.a.

JAI ME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO