



209351

209.351

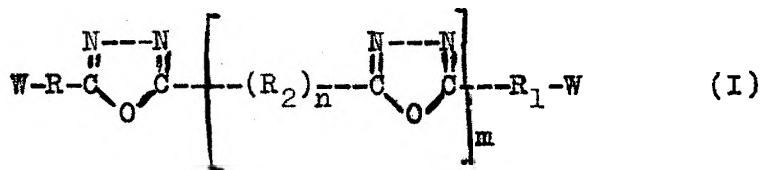
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS OXDIAZOLCOMPUESTOS", a favor de la firma suiza C I B A, Société Anonyme, residente en Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la preparación de compuestos no teñidos, o apenas teñidos, que contienen uno o varios anillos de 1,3,4-oxdiazol y grupos aptos para la formación de sal y que, en solución o aplicados a un substracto, presentan fluorescencia azulverdosa hasta violeta en luz natural o en luz ultravioleta. Tales compuestos corresponden a la fórmula general

5.



10.

en la cual R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cualesquiera radicales orgánicos que no deben presentar agrupaciones atómicas que producen color, de cuyos r dicales a lo menos uno contiene un sistema de enlaces dobles conjugados que está en conjugación con los enlaces dobles del anillo de oxdiazol contiguo y, en la cual simbolizan.

15.

W un grupo apto para la formación de sal, el índice

209351

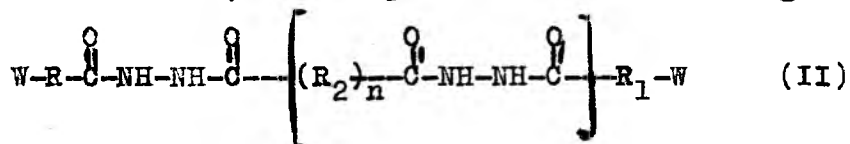


m                   cero o un número pequeño, y el índice  
n                   cero ó 1.

Por el término grupos aptos para la formación de sal, los cuales en la fórmula que antecede están designados con el símbolo W han de entenderse, por una parte grupos de ácido sulfónico y grupos de ácidos carboxílico y, por la otra grupos amino primarios, secundarios o terciarios. Los dos grupos W aptos para la formación de sal pueden ser iguales o diferentes. Los radicales R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser de naturaleza aromática, alifática, aralifática, o heterocíclica, pudiendo eventualmente, presentar, aun, substituyentes que no producen color, como átomos de halógeno, grupos alquilo, o grupos alcoxi.

Para la preparación de los compuestos de la mencionada fórmula general son disponibles diferentes modos operatorios. Se puede

1) hacer reaccionar, con compuestos de la fórmula general



en la cual R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el significado indicado arriba, con la medida de que, a lo menos con uno de estos radicales, el átomo de carbono que enlaza el radical con la agrupación atómica  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$  está situado en un sistema de enlaces dobles conjugados, y en el cual W y los índices m y n tienen el significado indicado arriba, medios que disocian agua.

2) Se puede partir, asimismo, de los compuestos de la fórmula indicada en 1) que no contienen grupos W aptos para la formación de sal, e introducir estos, particularmente grupos de ácido sulfónico, durante o después de la formación del anillo de oxdiazol.

3) En oxdiazolcompuestos terminados, que presentan agrupaciones atómicas que pueden ser transformadas en grupos (W) aptos

209351 - 1 MA



para la formación de sal, se puede llevar a cabo tal transformación de las primeras agrupaciones en los grupos citados ultimamente.

5. 4) Al llevar a cabo las reacciones según 1) y 2) resulta posible, asimismo, partir de componentes de formación para las N,N'-diacilhidrazinas, y efectuar la formación de hidracida y el cierre del anillo de oxdiazol, en una fase. Finalmente, es asimismo posible combinar de una manera conveniente los diversos caminos reaccionales. Depende ampliamente de la accesibilidad de los materiales de partida, cual de dichas sucesiones reaccionales será elegida.

15. Los compuestos que se necesitan para la transformación según 1) son N,N'-ahidrácidas del ácido carboxílico. Como ambos radicales R y R<sub>1</sub> de la fórmula indicada más arriba, presentan la agrupación W apta para la formación de sal, para la preparación de las N,N'-diacilhidrazinas, se necesitan ácidos dicarboxílicos, ácidos sulfocarboxílicos, o ácidos amino-carboxílicos. Se cita a título de ejemplo: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido sulfobenzoico, ácido p-dimetilaminobenzoico. Tales ácidos carboxílicos, o sus derivados aptos para reaccionar, como halogenuros, ésteres o anhídridos, son transpuestos con hidrazina o sus sales, por ejemplo sulfato de hidrazina según a métodos conocidos, en las N,N'-ahidrácidas, pudiendo prepararse, asimismo hidrácidas mixtas a base de varios ácidos carboxílicos, o bien polihidrácidas con más de una agrupación de hidracida. Seguidamente tiene lugar, la formación del anillo, de oxdiazol, por tratamiento con medios que disocian agua. Como tales medios entran en consideración cloruro de tionilo, pentacloruro de fósforo, sulfocloruro de p-toluol, ácido clorosulfónico y, particularmente ácido sulfúrico concentrado que contiene disuelto trióxido de azufre, es decir ácido sulfúrico fumante de distinta intensidad.
- 20.
- 25.
- 30.

209351



dad. El cierre del anillo de oxdiazol se efectua, convenientemente por calentamiento de los compuestos de partida con los medios de condensación que disocian agua. Las temperaturas y tiempos reaccionales a observar dependen de la aptitud reaccional de los compuestos a trasponer, pudiendo establecerse facilmente mediante unos ensayos preliminares. Eventualmente puede ser ventajoso, utilizar simultáneamente disolventes inertes, como nitrobenzol, clorobenzoles o dicloruro de metileno.

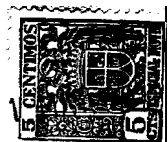
5. La técnica reaccional 2), arriba mencionada, es empleada principalmente, cuando han de introducirse grupos de ácido sulfónico, y cuando los materiales de partida resultan facilmente sulfonables. En estos casos se utilizará como medio de cierre de anillo, de preferencia, ácido sulfúrico fumante o ácido clorosulfónico, porque de este modo es posible, realizar el cierre de anillo y la sulfonación en una fase operatoria. Empleando por ejemplo dihidracida del ácido N,N'-cinámico o (1)-dihidracida del ácido N,N'-naftalincarboxílico, se puede llegar, con aplicación de ácido sulfúrico fumante como medio de condensación, directamente a oxdiazoles sulfonados. La síntesis de los oxdiazolcompuestos empleando componentes de formación para las N,N'-diacilhidrazinas modalidad reaccional 4) puede tener lugar, en principio, bajo las mismas condiciones descritas para las modalidades reaccionales 1 y 2. Por condensación de 2 moles de ácido cinámico y 1 mol de sulfato de hidracina en ácido sulfúrico fumante resulta accesible, por ejemplo el 2,5-bis-[sulfo-estiril]-1,3,4-oxdiazol. Una combinación de varias modalidades reaccionales es posible, por ejemplo, si se parte de una monohidracida del ácido carboxílico, haviendo reaccionar ésta con un segundo ácido carboxílico y formando simultáneamente el anillo de oxdiazol. De este modo tambien se pueden preparar productos asimétricos. A base de monohidracida del ácido cinámico y del ácido difenil-4-carboxílico se obtiene, por ejemplo, en la condensación
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

209351



con ácido sulfúrico fumante, directamente, 2-sulfoestiril-5-sulfodifenil-(4')-1,3,4-oxdiazol.

- La modalidad reaccional 3, es decir la transformación de a agrupaciones atómicas en otras que son aptas para la formación de sal, puede ser muy conveniente en muchos casos. Es apropiado por ejemplo, para la preparación de compuestos que presentan grupos carboxilo. Con oxdiazol compuestos que presentan derivados funcionales de un grupo carboxilo, por ejemplo, ésteres o amidas, se pueden transponer éstos en el grupo carboxilo libre. También se pueden convertir grupos triclorometilo en enlace aromático, en grupos de ácido carboxilino. Otra posibilidad más para la transformación de grupos en otros que son aptos para la formación de sal, consiste, asimismo, en la conversión por reducción de grupos nitro en grupos amino, los cuales entonces aun pueden ser alquilizados, aralquilizados, o substituídos de otra manera. De este modo, asimismo, se logra simultáneamente la eliminación de una agrupación atómica que produce color. Si los oxdiazol compuestos contienen agrupaciones con a lo menos un átomo de hidrógeno activo -ya sea que los compuestos de partida ya presentan tales agrupaciones, ya sea que no se originan sino por la transposición posterior de grupos- entonces pueden ser ulteriormente tranpuestos aun dichos átomos de hidrógeno. Puede ser venjatoso, por ejemplo transponer grupos amino con a lo menos un átomo de hidrógeno, con compuestos que introducen grupos de poder hidrosolvente. Como tales grupos entran en cuenta, por ejemplo, compuestos de aldehido-bisulfito, como bisulfito de formaldehido, o ácidos alquil- o aralquilsulfónicos, o -carboxilicos, como ácido bromoetansulfónico, ácido cloroacético, o ácido bencilclorurosulfónico, o sultonas, como butansultona.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. En tanto que los nuevos productos obtenibles según la in-



209351

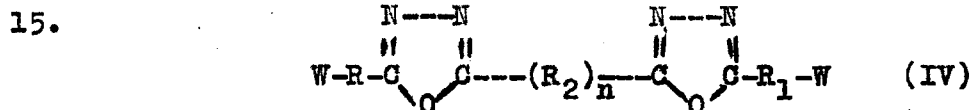
vención, presentan grupos de ácido sulfónico, o de ácido carbó-  
xílico, son preparadas, convenientemente, sus sales hidrosolubles,  
por ejemplo sales alcalinas, o sales de amonio. También puede ser  
conveniente la preparación de sales con aminas sencillas. Si el  
5. grupo apto para la formación de sal es un grupo amino, entonces  
son preparadas, ventajosamente, sales con los ácidos inorgánicos  
u orgánicos usuales.

Entre los compuestos de la fórmula (1), mencionada al prin-  
cipio, se da la preferencia a aquellos que tienen uno o dos ani-  
llos de oxdiazol, debido a su fácil accesibilidad.

10. Los compuestos con un anillo de oxdiazol corresponden a  
la fórmula general

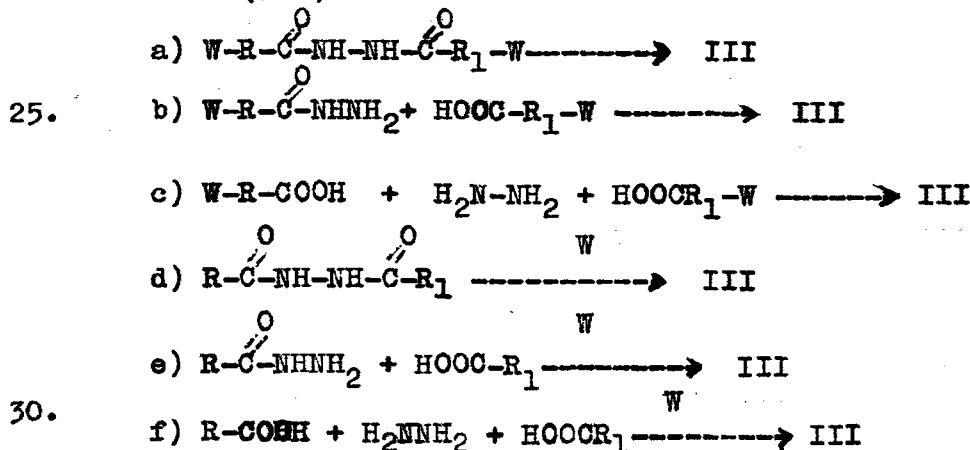


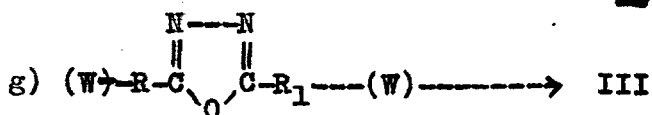
los que tienen dos anillos a la fórmula



A continuación se relacionan en representación esquemati-  
ca las más importantes de las técnicas reaccionales, esbozadas al  
20. principio, para la preparación de compuestos con uno o dos anillos  
de oxdiazol.

Preparación de compuestos con un anillo de oxdiazol (fór-  
mula (III)):

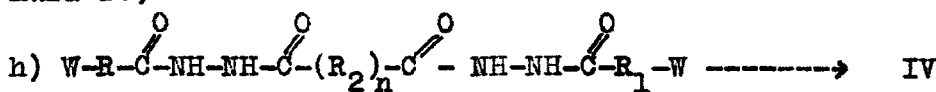




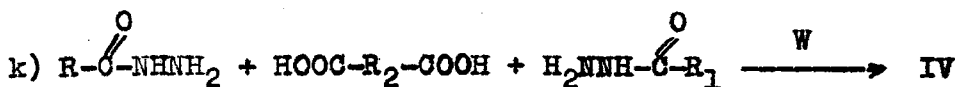
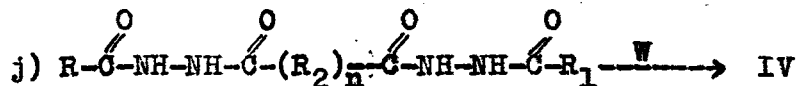
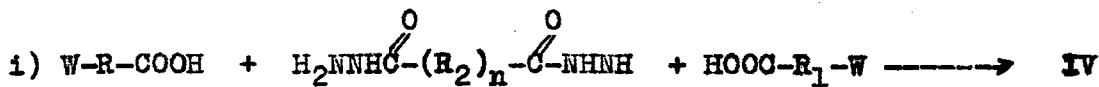
La indicación  $\xrightarrow{W}$  en d), e) y f) significa que el grupo apto para la formación de sal es introducido durante o después del cierre de anillo de oxidiazol. La indicación  $(W) \text{---}$  en g) significa una agrupación atómica transformable en grupo apto para la formación de sal.

5.

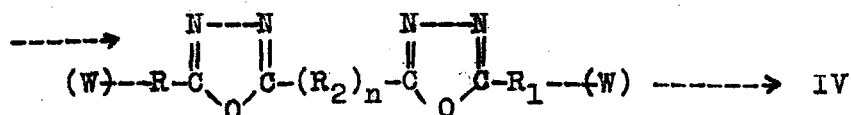
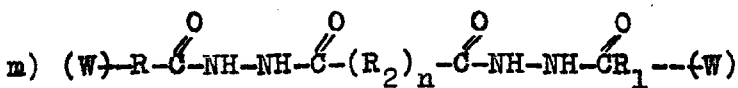
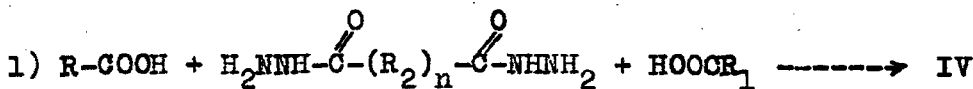
Preparación de compuestos con dos anillos de oxidiazol (fórmula IV):



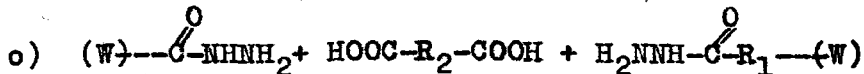
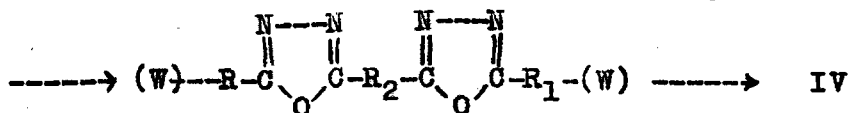
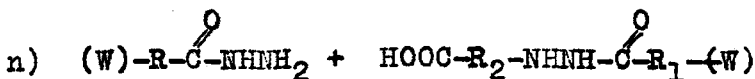
10.



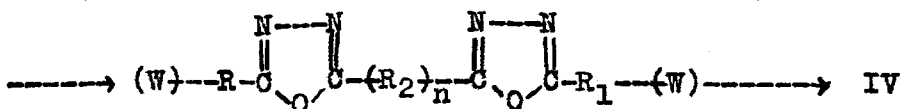
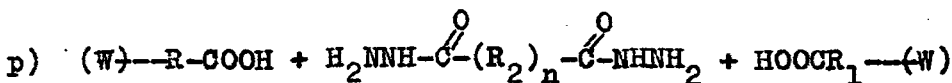
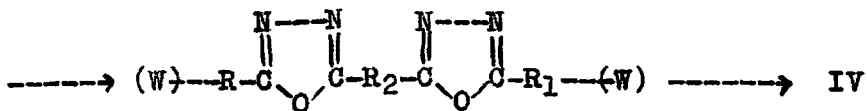
15.



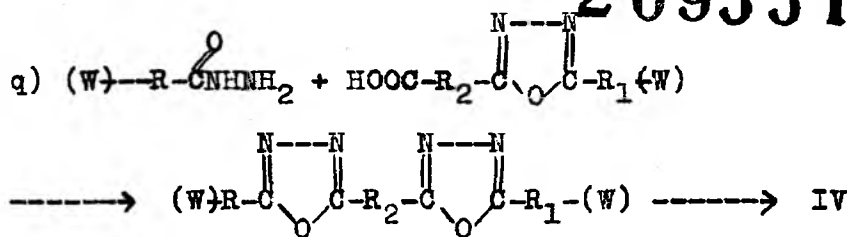
20.



25.



209351

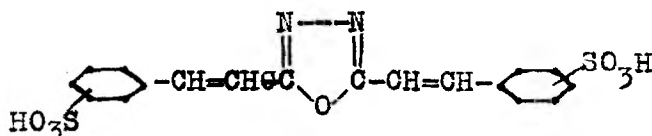


5. Las indicaciones  $\xrightarrow{W}$  y (W) en j) hasta l), o respectivamente m) hasta q), tienen la significación facilitada más arriba.

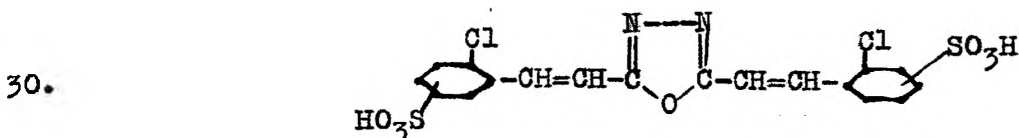
Debido a sus propiedades de fluorescencia, es de particular interés la preparación de tales compuestos de las fórmulas III ó IV, en los cuales cada uno de los radicales R y R<sub>1</sub> presenta un sistema de enlaces dobles de oxdiazol y en los cuales n es cero o, si n es igual a 1, el radical R<sub>2</sub> contiene a lo menos un enlace doble que está en conjugación con los enlaces dobles de los anillos de oxdiazol contiguos. La preparación de compuestos de esta naturaleza resulta posible, si se relacionan para las modalidades reaccionales, arriba indicadas, materiales de partida, en los cuales R y R<sub>1</sub> significan un radical aralifático, particularmente el radical estirilo, o un radical aromático, por ejemplo un radical fenilo, difenilo, o naftilo. Para R<sub>2</sub> entran en consideración radicales alquenileno, por ejemplo el radical etileno, o de preferencia radicales arileno, particularmente los radicales 1,4- y 1,3-fenileno.

Como ejemplos de compuestos que pueden ser preparados según los diversos procedimientos, se cita los siguientes:

25. 1) 2,5-bis-(sulfo-estiril)-1,3,4-oxdiazol de fórmula



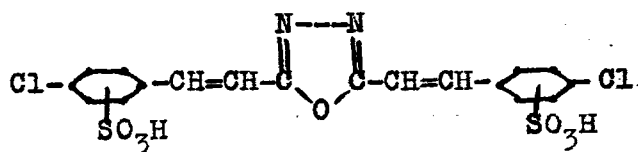
2) 2,5-bis-(sulfo-2'-cloro-estiril)-1,3,4-oxdiazol de fórmula



209351

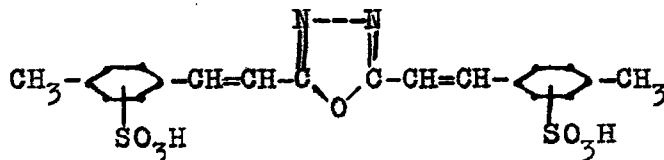


3) 2,5-bis-(sulfo-4'-cloro-estiril)-1,3,4-oxdiazol de fórmula



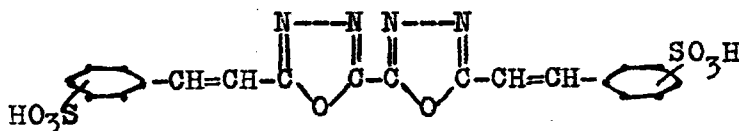
4) 2,5-bis-(sulfo-4'-metil-estiril)-1,3,4-oxdiazol de fórmula

5.



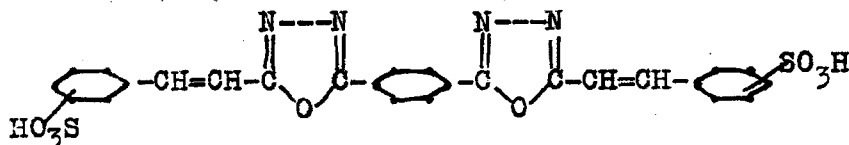
5) 5-sulfo-estiril-2-[5'-sulfoestiril-1',3',4'-oxdiazolil-(2')] -1,3,4-oxdiazol de fórmula

10.



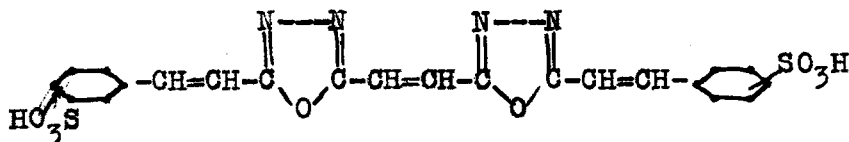
6) 1-[5'-sulfo-estiril-1',3',4'-oxdiazolil-(2')] -4-[5''-sulfo-estiril-1'',3'',4''-oxdiazolil-(2'')] -benzol de fórmula

15.



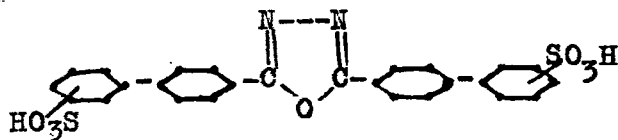
7) alfa,beta-bis-[5-sulfo-estiril-1,3,4-oxdiazolil-(2)] -etileno de fórmula

20.

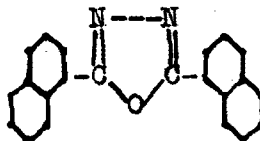


8) 2,5-bis-[sulfo-difenil-(4')] -1,3,4-oxdiazol de la fórmula

25.



9) 2,5-bis-[naftil-(1')] -1,3,4-oxdiazol sulfonado de fórmula



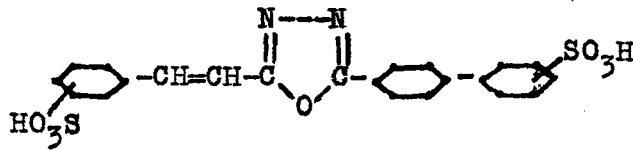
30.

10) 2-sulfoestiril-5-[sulfo-difenil-(4')] -1,3,4-oxdiazol de for-

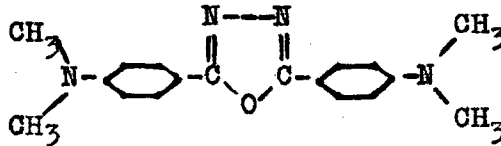
209351.



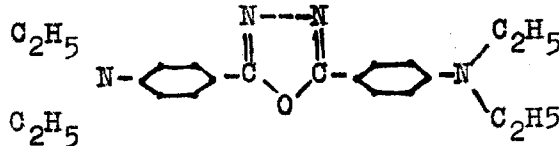
mula



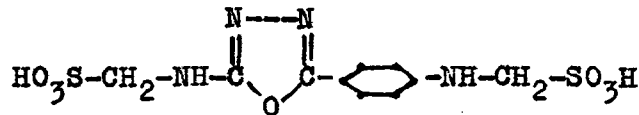
5. 11) 2,5-bis-[4'-dimetilamino-fenil-(1')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula



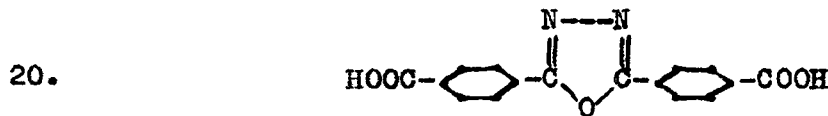
10. 12) 2,5-bis-[4'-dietilamino-fenil-(1')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula



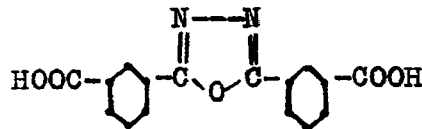
15. 13) 2,5-bis-[4'-sulfometilamino-fenil-(1')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula



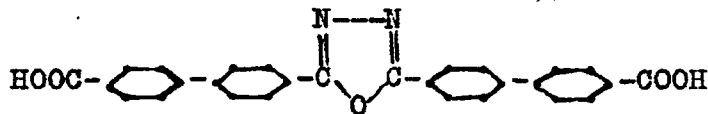
- 14) 2,5-bis-[4'-carboxi-fenil-(1')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula



- 15) 2,5-bis-[3'-carboxi-fenil-(1')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula

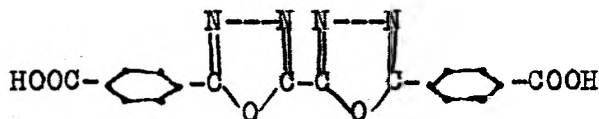


25. 16) 2,5-bis-[4''-carboxi-difenil-(4')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula



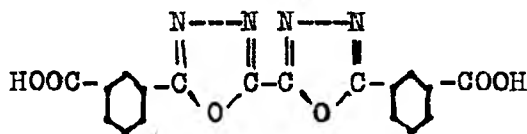
30. 17) 2-[4'-carboxi-fenil-(1')]-5-[5''-(4''-carboxi-fenil-(1''))-1'', 3'', 4''-oxdiazolil-(2'')]-1,3,4-oxdiazol de fórmula

209351

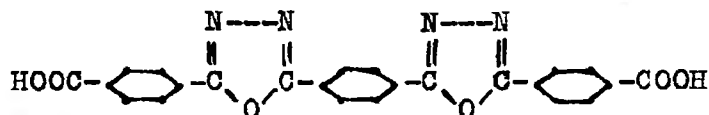


18) 2- $\sqrt{3}$ '-carboxi-fenil-(1') $\sqrt{}$ -5- $\sqrt{5}$ "-(3"'-carboxi-fenil)-(1"'')-  
-1",3",4"-oxidiazolil-(2") $\sqrt{}$ -1,3,4-oxidiazol de fórmula.

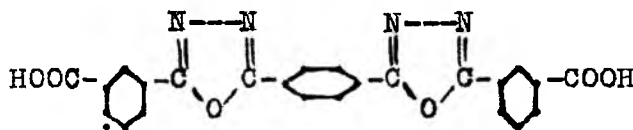
5.



19) 1- $\sqrt{5}$ '-(4"'-carboxi-fenil)-(1"'')-1',3',4'-oxidiazolil-(2') $\sqrt{}$ -4-  
- $\sqrt{5}$ "-(4""-carboxi-fenil)-(1""")-1",3",4"-oxidiazolil-(2") $\sqrt{}$ -  
10. -benzol de fórmula

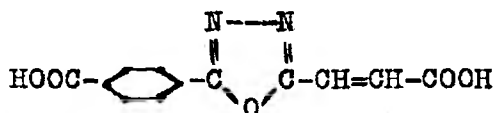


20) 1- $\sqrt{5}$ '-(3"'-carboxi-fenil)-(1"'')-1',3',4'-oxidiazolil-(2') $\sqrt{}$ -4-  
- $\sqrt{5}$ "-(3""-carboxi-fenil)-(1""")-1",3",4"-oxidiazolil-(2") $\sqrt{}$ -ben-  
15. zol de fórmula



21) ácido 2'- $\sqrt{4}$ "-carboxi-fenil-(1") $\sqrt{}$ -1',3',4'-oxidiazolil-(5')-be-  
ta-acrílico de fórmula

20.

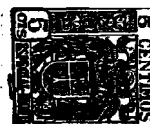


25.

Los nuevos compuestos obtenibles según el invento pueden utilizarse, según la constitución de los mismos, para impermeabilizar materiales orgánicos a los rayos ultravioleta, para el aclarado óptico de materiales orgánicos, o como productos intermedios de la fabricación de colorantes.

30.

En los siguientes ejemplos, mientras no se observe otra cosa, las partes indican partes en peso; la proporción entre partes en peso y partes en volumen es la misma que la existente en-

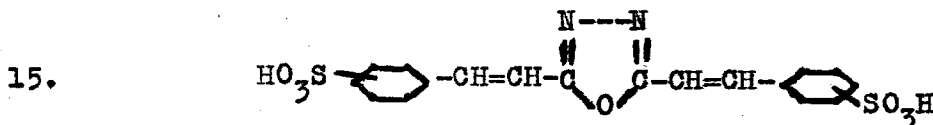


tre kilogramo y litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

5. En una solución de 26 partes de sulfato de hidrazina en 480 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) son adicionadas paulatinamente bajo enfriamiento, 61 partes de ácido cinámico, de manera que la temperatura no rebase 20°. Seguidamente se lleva la temperatura, dentro de 30 minutos, a 60°, agitando seguidamente a 60-65° durante 5-6 horas, hasta que la cantidad del

10. ácido carboxílico empleada en exceso ya no disminuye. Se deja enfriar, se vierte sobre hielo, y se agita unas cuantas horas en frío, en cuya operación se va precipitando el 2,5-bis-(sulfo-estiril)-1,3,4-oxdiazol de fórmula



Por adición de medios precipitantes saliceos, como por ejemplo de solución saturada y fría de cloruro sódico, puede separarse una cantidad ulterior del producto de condensación. Se filtra por aspiración, se lava con solución de cloruro sódico diluida y se seca.

20. Se obtiene un polvo claro que resulta fácilmente soluble en agua. La solución acuosa presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azulada.

Si se utiliza en vez del ácido cinámico, arriba mencionado, cantidades equimoleculares de ácido 4-metil-cinámico, ácido

25. 4-cloro-cinámico, ó ácido 2-cloro-cinámico, se llega a productos de propiedades similares.

La cantidad de ácido sulfúrico fumante, arriba aplicada, puede disminuirse también esencialmente.

EJEMPLO 2

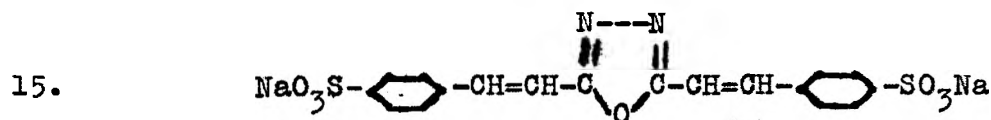
30. Se enfrian 265 partes de ácido clorosulfónico a 5°, in-

209351



corporando bajo buena agitación y enfriamiento 29,2 partes de N,N'-  
-di-cinamoilhidrazina en pequeñas porciones, de modo que la tem-  
peratura no sube más allá de 30°. Seguidamente se calienta bajo  
agitación durante 3 horas a 60-65° y una hora más a 90-95°. La mez-

- 5. La mezcla reaccional clara, de un pardo claro, es enfriada a 5° y segui-  
damente vertida sobre 500 partes de hielo. El producto de conden-  
sación segregado es filtrado por aspiración y lavado con agua he-  
lada. Entonces se suspende el material de filtración en 500 partes  
de agua caliente y se añade gota por gota solución de carbonato
- 10. sódico diluido hasta que se presenta una permanente reacción lige-  
ramente alcalina. La solución clara que se ha originado es concen-  
trada, finalmente por evaporación a sequedad. Se obtiene la sal di-  
sódica del 2,5-bis-(p-sulfo-estiril)-1,3,4-oxdiazol de fórmula



como polvo claro que es fácilmente soluble en agua. La solución acuo-  
sa presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azulada.

- 20. La N,N'-di-cinamoil-hidrazina, empleada como material de par-  
tida, puede ser preparada por condensación de 2 moles de cloruro del  
ácido cinámico con un mol de hidrato de hidrazina en piridina.

EJEMPLO 3

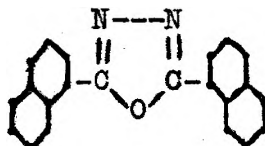
- 25. A una solución de 13 partes de sulfato de hidrazina en 288  
partes de ácido sulfúrico fumante (24% SO<sub>3</sub>) se le adicionan bajo  
enfriamiento y buena agitación, 36,1 partes de ácido (1)-naftalín-  
carboxílico de manera que la temperatura no exceda de 20°. La tem-  
peratura es llevada, seguidamente a 60° dentro de 30 minutos, y ac-  
to seguido se agita durante 5-6 horas a 55-60° hasta que la cantidad  
de ácido carboxílico empleada en exceso ya no disminuye. Se deja en-  
friar, se vierte sobre hielo, y se mezcla para la segregación del
- 30. producto de condensación, con solución de cloruro sódico saturada y

20935



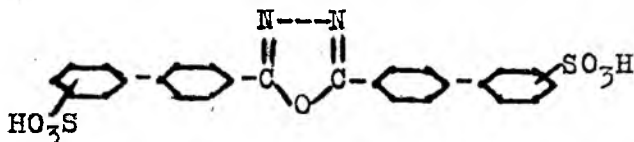
fria. Se agita durante algunas horas en frio, se filtra por aspiración, se lava con solución de cloruro sódico diluída, y se recoge el material de filtración otra vez en agua. Por adición de solución de carbonato sódico diluída, es obtenida la sal sódica del

5. 2,5-bis-[naftil-(1')] -1,3,4-oxdiazol sulfonado de fórmula



10. La solución acuosa es concentrada por evaporación a sequedad. El polvo claro que se ha originado es fácilmente soluble en agua. La solución acuosa, expuesta a la luz natural o a rayos ultravioleta, fluoresce en un intenso azul que tira al violeta.

15. Si se utilizan en vez de las 36,1 partes de ácido (1)-naptalincarboxílico arriba mencionado, 42,5 partes de ácido difenil-4-carboxílico, calentando durante 6-8 horas a 60-70°, se obtiene la sal disódica del 2,5-bis-[sulfo-difenil-(4')] -1,3,4-oxdiazol de fórmula



20. como polvo claro que resulta fácilmente soluble en agua. La solución acuosa, expuesta a la luz ultravioleta presenta fluorescencia azulada.

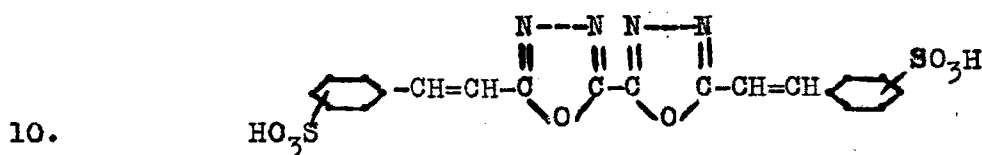
EJEMPLO 4

25. Se enfrían 288 partes de ácido sulfúrico fumante (24% SO<sub>3</sub>) a 5° y se adicionan bajo enfriamiento y buena agitación, 31,1 partes de ácido cinámico y 11,8 partes de hidracida del ácido oxálico de modo que la temperatura no rebase 20°. Seguidamente se lleva la temperatura a 60° dentro de 30 a 60 minutos y se agita acto seguido, primero, durante 3 1/2 horas a 60-65° y, luego 30 minutos más, a 30. 90-95° hasta que la cantidad de ácido carboxílico empleada en exce-

209351

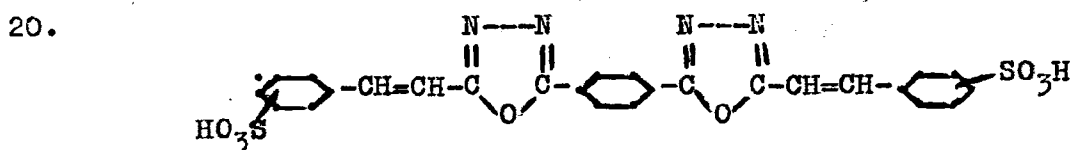


so, ya no disminuye. Se deja enfriar y se vierte la mezcla reaccional sobre hielo, en cuya operación el producto de condensación se va segregando en forma de una fina suspensión amarillo claro. Seguidamente se agitado durante un tiempo prolongado en frío, filtrando energicamente por aspiración, y recristalizado el material de filtración en poca agua hirviendo. El 5-sulfo-estiril-2- $\int$ 5'-sulfoestiril-1',3',4'-oxdiazolil-(2') $\int$ -1,3,4-oxdiazol de la fórmula



puede ser obtenido por disolución en agua caliente, neutralización con solución acuosa diluida de carbonato sódico e inmediata concentración por evaporación a sequedad, como polvo claro en forma de la saldisódica que es facilmente soluble en agua. La solución acuosa presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azul.

15. Si se utiliza en vez de las 11,8 partes de hidracida del ácido oxálico, 19,4 partes de dihidracida del ácido tereftálico, entonces se obtiene el 1- $\int$ 5'-sulfo-estiril-1',3',4'-oxdiazolil-(2') $\int$ -4- $\int$ 5''-sulfo-estiril-1'',3'',4''-oxdiazolil-(2'') $\int$ -benzol de fórmula



en forma de la sal disódica, como polvo claro. Este resulta, igualmente, fácilmente soluble en agua. La solución acuosa presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azulada.

25. EJEMPLO 5

Se enfrían 144 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) a 5° y se adicionan bajo enfriamiento y buena agitación 16,2 partes de hidracida del ácido cinámico y 5,8 partes de ácido fumárico en pequeñas porciones, de manera que la temperatura no suba más allá de

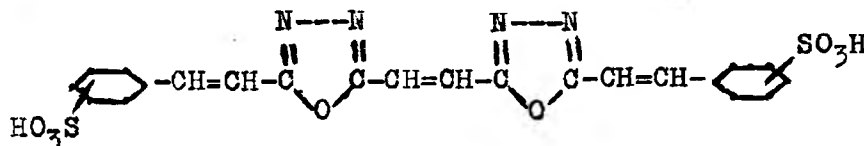
30.

209351



20°. Seguidamente se calienta a 60° dentro de 30 minutos y se agita durante 4 horas a 60-70° y, a continuación, durante 30 minutos a 90°. La mezcla reaccional, de un pardo rojizo, es enfriada y vertida sobre hielo. Entonces se diluye con agua y se neutraliza con carbonato

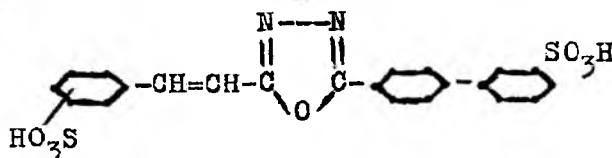
- 5. cálcico en caliente. Se filtra por aspiración del sulfato cálcico precipitado y se lava el material de filtración con agua caliente. Los filtrados reunidos son mezclados con carbonato sódico hasta que se presentan, una reacción permanente ligeramente alcalina a la fenolftaleína. Después de la filtración se concentra la solución clara,
- 10. por evaporación, a sequedad. Se obtiene la sal disódica del alfa-beta-bis-5-sulfo-estiril-1,3,4-oxdiazolil-(2)-etileno de fórmula



- 15. como polvo hidrosoluble. La solución acuosa presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azulada.

EJEMPLO 6

Se enfrían 288 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) a 5° y se adicionan bajo enfriamiento y buena agitación, 19,8 partes de ácido difenil-4-monocarboxílico y 16,2 partes de hidrácida del ácido cinámico en pequeñas porciones de modo que la temperatura no rebasa 20°. Seguidamente se lleva la temperatura a 65° en 30 minutos, agitando a continuación durante 3 horas a 65-75° y durante 2 horas a 90-95°. Se deja enfriar, se vierte la mezcla reaccional de un color pardo claro, sobre hielo y se agita durante unas cuantas horas en frío, en cuya operación se va precipitando el 2-sulfo-estiril-5-5-sulfodifenil-(4)-1,3,4-oxdiazol de fórmula



30.

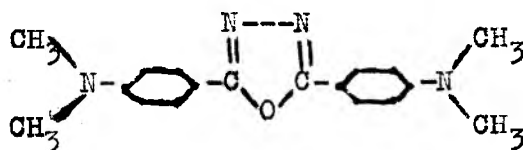
209351



Por adición de medios precipitantes salinos, por ejemplo, solución saturada y fría de cloruro sódico, se puede segregar una cantidad ulterior del producto de condensación. Se filtra por aspiración, se lava con solución diluída de cloruro sódico, se seca, y de este modo se obtiene un polvo claro que es fácilmente soluble en agua. La solución acuosa presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azulada.

EJEMPLO 7

En una solución de 13 partes de sulfato de hidrazina en 240 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) se incorporan bajo enfriamiento, 36 partes de ácido 4-dimetilamino-benzoico. A continuación se calienta a 60-70° bajo agitación, el tiempo necesario para que la cantidad de ácido carboxílico empleado en exceso ya no disminuya. Seguidamente se vierte sobre hielo, se alcaliniza ligeramente mediante solución de hidróxido sódico, bajo enfriamiento, y se filtra por aspiración el producto de condensación precipitado. Se recoge el material de filtración una vez más en 1500 partes de agua tibia, se agita bien y se vuelve a filtrar después del enfriamiento. Después de la filtración por aspiración, del lavado y secado, se obtiene el 2,5-bis-[4'-dimetilamino-fenil-(1')]7-1,3,4-oxdiazol que se ha formado, de fórmula



como polvo claro que resulta fácilmente soluble en ácidos minerales diluídos. La solución alcohólica, expuesta a la luz ultravioleta, presenta fluorescencia azulada.

Una prueba recristalizada de etanol, da cristales casi incoloros de punto de fusión 225-227°.

30. Análisis:

Calculado: C: 70,10%; H: 6,53%; N: 18,17%;



Encontrado: C: 70,02%; H: 6,41%; N: 18,16%;

Si en vez del ácido 4-dimetil-aminobenzoico, arriba mencionado, se emplea una cantidad equimolecular del ácido 4-dietilaminobenzoico, se obtiene un producto con propiedades similares.

5.

EJEMPLO 8

Se prepara una solución de bisulfito de formaldehído, a base de 260 partes de solución de bisulfito sódico al 40% en peso, y 75 partes de solución de formalina acuosa al 40%, que es alcalinizada ligeramente mediante carbonato sódico. Se añaden 30 partes de

10.

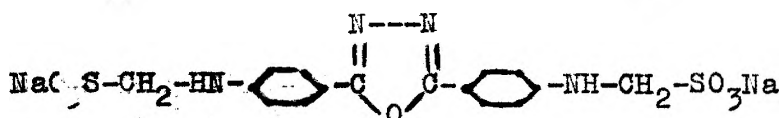
2,5-bis- $\int$ 4'-aminofenil-(1') $\int$ -1,3,4-oxdiazol y se hierve bajo reflujo hasta que todo el, 2,5-bis- $\int$ 4'-aminofenil-(1') $\int$ -1,3,4-oxdiazol ha pasado a la solución, lo cual tarda varias horas. Se deja enfriar

15.

en cuya operación se segrega el producto de condensación. Por adición de medios de agentes precipitadores salinos, por ejemplo solución de cloruro sódico, puede segregarse la porción que ha quedado en disolución. Se filtra, se lava el residuo, en caso de necesidad, con solución de cloruro sódico, y se seca.

Se obtiene la sal disódica del 2,5-bis- $\int$ 4'-sulfometilaminofenil-(1') $\int$ -1,3,4-oxdiazol de fórmula

20.



como polvo blanco grisáceo que es hidrosoluble. La solución presenta, expuesta a la luz ultravioleta, fluorescencia azulada.

25.

El 2,5-bis- $\int$ 4'-amino-fenil-(1') $\int$ -1,3,4-oxdiazol, utilizado como material de partida, puede prepararse transponiendo 2 moles de cloruro de 4-nitrobenzoilo con 1 mol de sulfato de hidrazina, según métodos conocidos, en la N,N'-di-(4-nitrobenzoil)-hidracida, después de lo cual tiene lugar un cierre de anillo con cloruro de tionilo, pentacloruro de fósforo, o sulfocloruro de p-toluol en un disolvente orgánico, o bien con ácido clorosulfónico, u ácido sulfúrico fumante.

30.

209351



5. También se puede proceder de la siguiente manera: Se incorporan 70 partes de ácido 4-nitrobenzoico, en una solución de 26 partes de sulfato de hidrazina en 480 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de  $\text{SO}_3$ ), bajo enfriamiento, y se calienta acto seguido a aproximadamente  $60-80^\circ$  hasta que la cantidad del ácido carboxílico utilizado en exceso ya no disminuye. Seguidamente se vierte sobre hielo, se filtra por aspiración, se lava y se seca.

Se obtienen 61-62 partes en 2,5-bis- $\overline{4}$ '-nitro-fenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol como polvo casi incoloro, de punto de fusión  $301-302^\circ$ .

10. El 2,5-bis- $\overline{4}$ '-nitro-fenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol puede ser convertido por reducción con hierro y ácido acético glacial, o con hierro y ácido clorhídrico en alcohol según Béchamps en 2,5-bis- $\overline{4}$ '-amino-fenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol. Este es un polvo blanco, cuya solución alcohólica, expuesta a la luz ultravioleta, presenta fluorescencia azulada.

#### EJEMPLO 9

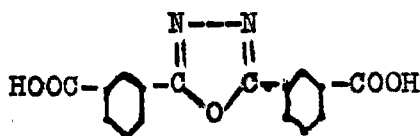
20. A una solución de 26 partes de sulfato de hidrazina en 384 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de  $\text{SO}_3$ ) se le incorporan, bajo enfriamiento y buena agitación, 69,7 partes de ácido isoftálico en pequeñas porciones, de modo que la temperatura no exceda de  $20^\circ$ . Seguidamente (a  $55^\circ$ ) se calienta en 30 minutos y se agita acto seguido durante 5-6 horas a  $55-65^\circ$  hasta que la cantidad del ácido dicarboxílico empleado en exceso ya no disminuye. Seguidamente se deja enfriar, se vierte, bajo agitación, la mezcla reaccional clara en agua helada, en cuya operación se va precipitando el producto de condensación, se filtra por aspiración y se lava el material de filtración repetidas veces con agua.

25. Para la purificación ulterior el producto de condensación puede ser disuelto en solución de carbonato sódico, diluída en agua, 30. y liberado por filtración de porciones insolubles, y otra vez preci-



pitado por acidificación con ácidos minerales diluïdos. Se obtiene el 2,5-bis- $\overline{3}$ '-carboxifenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol de fórmula.

5.



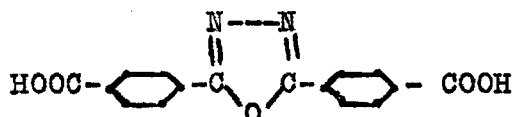
como polvo casi blanco que resulta fácilmente soluble en solución acuosa diluïda de carbonato sódico. La solución acuosa de la sal disódica presenta, expuesta a rayos ultravioleta, fluorescencia azulada.

10.

Análisis: Calculado: N: 9,04%; Encontrado: N: 8,89%;

Si en lugar del ácido isoftálico arriba mencionado, se utiliza una cantidad igual de ácido tereftálico, se obtiene el 2,5-bis- $\overline{4}$ '-carboxifenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol de fórmula

15.

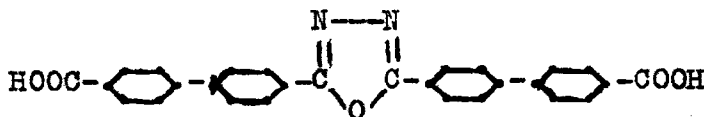


como polvo casi blanco de propiedades similares.

Análisis: Calculado: N: 9,04%; Encontrado: N: 9,06%.

Si en vez del ácido isoftálico arriba mencionado, se utiliza una cantidad equimolecular de ácido 4,4')-difeníl-dicarboxílico se obtiene el 2,5-bis $\overline{4}$ '-carboxí-difeníl-(4') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol de fórmula

20.



como polvo casi incoloro con propiedades semejantes.

25.

EJEMPLO 10

10 partes de hidracida de 4,4'-dicarboxidibenzoilo simétrica, son incorporadas, a temperatura ambiente en 100 partes de ácido clorosulfónico. En esta operación la temperatura sube unos cuantos grados bajo generación de ácido clorhídrico gaseoso. La solución obtenida es calentada a 50° en 20 minutos y luego evacuada

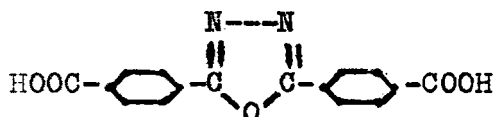
30.

209351



en una mezcla de agua e hielo. Después de breve agitación, se filtra el producto incoloro precipitado, siendo liberado del ácido por lavado. El rendimiento real es de más del 90% del teórico. El 2,5-bis- $\overline{4}$ '-carbetoxi-fenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol así obtenido, cristaliza de dioxano acuoso en hojitas en forma de agujas, de punto de fusión 215°.

5. Para la saponificación se hierven bajo reflujo durante 1 hora 3 partes del éster con una solución de 10 partes de potasa cáustica en 50 partes de alcohol. Por adición de 250 partes de agua se disuelve la mayor parte de la suspensión. Se filtran las partes, acidificando el filtrado con ácido mineral. El 2,5-bis- $\overline{4}$ '-carboxi-fenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol precipitado de fórmula.



15. es filtrado, lavado y secado. Se obtiene 2,3 partes de un polvo incoloro que es difícilmente soluble en los disolventes usuales. El ácido se cristaliza de mucha gamma-valerolactona en hermosas picas adheridas, que no funden a 360°. El ácido es soluble sin dificultad en solución de sosa diluída.

20. Análisis: Calculado: C: 61,94%; H: 3,23%; N: 9,04%;  
Encontrado: C: 62,05%; H: 3,30%; N: 8,833.

La hidracida de 4,4'-dicarboxidibenzoilo simétrica, arriba utilizada, es obtenida, por ejemplo por transposición de cloruro del éster monoetílico del ácido tereftálico con monohidracida del éster etílico del ácido tereftálico en piridina, o por reacción de 1 mol de hidrato de hidracina con 2 moles de cloruro del éster monoetílico del ácido tereftálico en un diluyente inerte (por ejemplo cloroformo), bajo adición de piridina. La substancia cristaliza de clorobenzol en cristales incoloros del punto de fusión 197-198°.

30. Si en la formación del oxdiazol, en vez de la hidracida de



4,4'-dicarboxi-dibenzoilo simétrica, se parte de hidrácidas que son obtenidas por condensación de cloruro del éster monoetílico del ácido ftálico, o isoftálico, con monohidrácida del éster monoetílico del ácido tereftálico, o oisoftálico, después de la saponificación de los grupos de ésteres, se obtienen oxdiazoles que son isómeros con el 2,5-bis- $\overline{4}$ '-carboxifenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol arriba descrito y que presentan propiedades similares.

EJEMPLO 11

Se introduce en una solución de 12 partes de cloruro de triclorometilbenzoilo en 133 partes de o-diclorobenzol, a 25-30°, gota a gota y bajo agitación, 2,1 partes de hidrato de hidrazina. Seguidamente, la mezcla reaccional es aun posteriormente agitada durante 30 minutos, el precipitado que se ha originado es filtrado, lavado con éter y con agua, y secado.

El producto de condensación obtenido es disuelto en 87 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) y calentado durante 20 minutos a 50-60°. Después del enfriamiento es vertido en agua helada. El precipitado blanco que se ha originado es el 2,5-bis- $\overline{4}$ '-carboxifenil-(1') $\overline{7}$ -1,3,4-oxdiazol, ya ampliamente puro, que puede ser aun purificado por disolución en solución diluida de carbonato sódico y separación de reducidas cantidades de productos secundarios insolubles.

EJEMPLO 12

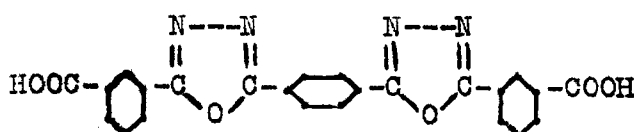
Se enfrían 192 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) a 5° y se adicionan bajo enfriamiento y buena agitación, 19,4 partes de dihidrácida del ácido tereftálico, y 38,5 partes de ácido isoftálico en pequeñas porciones, de modo que la temperatura no rebase los 20°. Seguidamente es calentado a 55° en 30 minutos, y acto seguido se agita durante 6 horas a 55-60°, hasta que la cantidad del ácido dicarboxílico empleado en exceso ya no disminuye. Seguidamente se deja enfriar, se vierte la mezcla reaccional, bajo agitación, en agua he-

209351



lada, se filtra por aspiración el producto de condensación precipitado y se lava el material de filtración repetidas veces con agua. Para su purificación ulterior, el material de filtración todavía humedo es disuelto en solución diluída y fría de carbonato sódico filtrado de porciones insolubles, y es segregado del filtrado claro, por adición de ácidos minerales diluídos, el 1- $\overline{5}$ '-(3''-carboxifenil)-(1''')-1',3',4'-oxdiazolil-(2') $\overline{7}$ -4- $\overline{5}$ ''-(3'''-carboxifenil)-(4''')-1'',3'',4'''-oxdiazolil-(2'') $\overline{7}$ -benzol de fórmula

10.

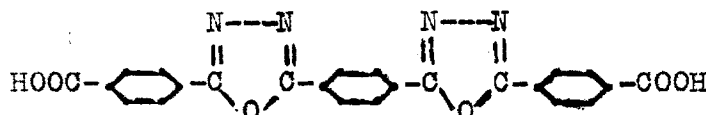


filtrado, y el material de filtración es lavado repetidas veces con agua y secado. Se obtiene un polvo casi incoloro que es soluble en solución acuosa diluída de carbonato sódico. La solución acuosa de la sal disódica, presenta, expuesta a rayos ultravioleta, fluorescencia azulada.

15.

Si se utiliza en lugar del ácido isoftálico, arriba indicado una cantidad igual de ácido tereftálico, se obtiene un producto con propiedades similares. Corresponde a la fórmula

20.



EJEMPLO 13

25.

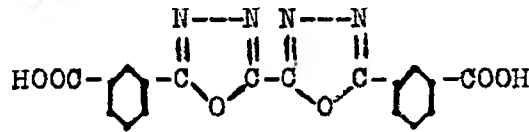
Se enfrían 288 partes de ácido sulfúrico fumante (24% de SO<sub>3</sub>) a 5° y se adicionan bajo enfriamiento y buena agitación, 36,5 partes de ácido isoftálico, y 11,8 partes de dihidracida del ácido oxálico, de modo que la temperatura no pase de 20°. Seguidamente es calentado a 60° en 30 minutos y, acto continuo, se agita durante 4 horas a 60-70°, y 30 minutos a 90°, hasta que la cantidad del ácido dicarboxílico empleado en exceso ya no disminuye. Luego se deja enfriar y se vierte la mezcla reaccional, bajo agitación, en agua he-

209351 - 1



lada, en cuya operación se va precipitando el producto de condensación. Después de filtrado por aspiración y lavado con agua, el material de filtración, todavía húmedo, es disuelto en solución diluída y fría de carbonato sódico, se filtra de porciones insolubles, y se precipita, por acidificación con ácidos minerales diluídos, el

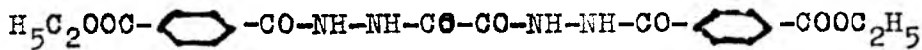
5. 2-[3'-carboxifenil-(1')]7-5-[5''-(3'''-carboxifenil)-(1''')-1'',3'',4''-oxdiazolil-(2'')]7-1,3,4-oxdiazol de fórmula



10. del filtrado, como precipitado gelatinoso. Este es por filtrado, lavado con agua y secado. Se obtiene un polvo casi incoloro que es fácilmente soluble en solución acuosa, diluída, de carbonato sódico. La solución acuosa de la sal disódica, expuesta a rayos ultravioleta, presenta fluorescencia azulada.

15. EJEMPLO 14

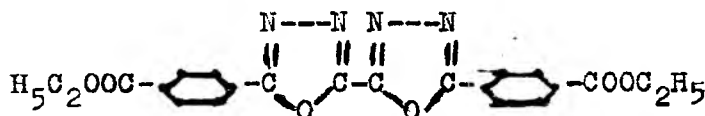
10 partes del siguiente compuesto



de punto de fusión 269-271°, que se obtiene, por ejemplo por transposición de 1 mol de cloruro de oxálilo con 2 moles de monohidracida del éster monoetílico del ácido tereftálico, o por reacción de

20. 2 moles de cloruro del éster monoetílico del ácido tereftálico con 1 mol de dihidracida del ácido oxálico, son incorporadas a temperatura ambiente en 100 partes de ácido clorosulfónico. Seguidamente se calienta, dentro de media hora, a 50°, evacuando seguidamente el

25. producto reaccional en una mezcla de hielo y agua. La substancia precipitada de fórmula



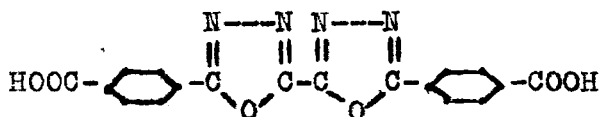
es filtrada y liberada de ácido por lavado. De dioxano cristaliza est

209351 - 1



te éster en pequeños cristales adheridos del punto de fusión 268-270°.

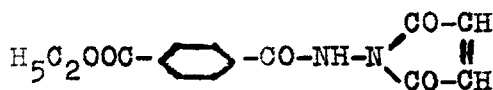
5. Para el saponificado de los grupos de ésteres se hierve 5 partes del producto reaccional con la solución de 10 partes de potasa cáustica en 35 partes de alcohol, durante una hora bajo reflujo. Seguidamente se disuelve todo por adición de agua en reducidas porciones y la solución es filtrada. Al mezclar el filtrado con ácido mineral, se va segregando el 2-[4'-carboxifenil-(1')]7-5-[5''-(4'''-carboxifenil-(1'''))-1'',3'',4''-oxidiazolil-(2'')]7-1,3,4-oxidiazol de fórmula



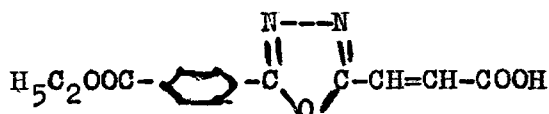
15. como precipitado gelatinoso, incoloro. Este es filtrado y lavado a fondo con agua caliente. Para la purificación puede disolverse el ácido dicarboxílico en solución diluida y fría de sosa, y otra vez precipitarse con ácido mineral después de una filtración de clarificado. El ácido secado representa un polvo incoloro que no funde hasta 360°.

EJEMPLO 15

20. 10 partes del compuesto de fórmula



25. son incorporadas a temperatura ambiente en 100 partes de ácido clorosulfónico, en cuya operación la temperatura sube un poco. Seguidamente la solución obtenida es calentada a 50° en media hora, enfriada y evacuada sobre una mezcla de hielo y agua. El producto de transposición precipitado de fórmula



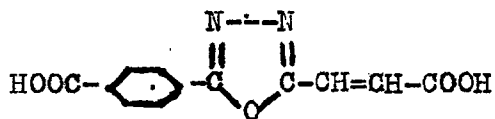
es filtrado y liberado de ácido por lavado con agua. De alcohol



cristaliza en agujas largas, sedosas, de punto de fusión 189°.

Para el saponificado del grupo de éster se hierven durante 2 horas bajo reflujo 6 partes del producto de transposición con 50 partes de alcohol y 15 partes de lejía de sosa concentrada (al 30%), seguidamente son diluídas con 50 partes de agua filtradas de impurezas, y acidificadas con ácido mineral. El ácido [2'-(4"-carboxifenil-(1"))-1',3',4'-oxdiazolil-(5')]7-beta-acrilico incoloro de fórmula

5.



10.

es separado por filtración y lavado a fondo con agua caliente. Para la purificación el ácido es disuelto en solución diluída y fría, de sosa, y otra vez precipitado con ácido mineral, después de una filtración para aclarar.

15.

El material de partida empleado en este ejemplo, puede obtenerse por condensación de monohidrácida del éster etílico del ácido dotereftálico con anhídrido maleico. Esta condensación es efectuada, convenientemente, en un diluyente inerte tal como, por ejemplo benzol o clorobenzol. El producto de condensación cristaliza de alcohol en agujitas incoloras adheridas de punto de fusión 166-167°. La substancia es soluble sin dificultad en solución de sosa diluída.

20.

Si se parte en este ejemplo del producto de condensación de la monohidrácida del éster atílico del ácido isoftálico con anhídrido maleico, entonces se obtiene un ácido acrílico beta-sustituido con propiedades similares.

25.

La invención en su esencialidad puede ser desarrollada con otras variantes que difieran en detalles de las indicadas a título de ejemplos y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recabá. Podrá, pues, ser llevada a cabo con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.

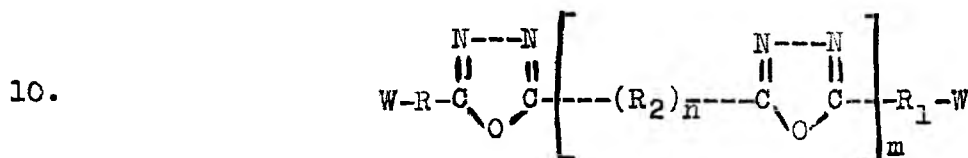


200351

NOTA

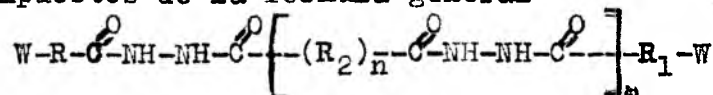
Descrito el invento, lo que se declara como nuevo y de propia invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos oxdiazol-compuestos, no teñidos o apenas teñidos, que presentan uno o varios anillos de 1,3,4-oxdiazol y grupos aptos para la formación de sal, los cuales presentan, en disolución o aplicados a un substracto, fluorescencia azulverdosa hasta violeta bajo la luz natural o ultravioleta, y que corresponden a la fórmula general



en la cual R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan radicales aromáticos, aralifáticos, alifáticos o heterociclicos que no presentan agrupaciones atómicas que dan color, a cuyo efecto, a lo menos uno de los radicales R, R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub> contienen un sistema de enlaces dobles conjugados que se encuentran en conjugación con los enlaces dobles del anillo de oxdiazol contiguo, y en la cual W simboliza un grupo apto para la formación de sal, el índice m significa cero o un número pequeño, y el índice n significa cero o 1, caracterizado porque se hace reaccionar 1)

20. con compuestos de la fórmula general



en la cual R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el significado anteriormente indicado, con la medida de que con a lo menos uno de estos radicales, el átomo de carbono que enlaza el radical con la agrupación atómica  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-NH} \end{array}$ , está situado en un sistema de enlaces dobles conjugados y en la cual W, y los índices m y n tienen el significado antes indicado, medios

25.

209351

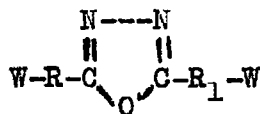


que disocian agua, o que se parte, 2) de tales compuestos de la fórmula mencionada en el punto 1), que no presentan grupos W aptos para la formación de sal, y que se introducen tales grupos antes o después del cierre del anillo de oxdiazol, o que se convierte 3) en

- 5. oxdiazolcompuestos terminados que presentan agrupaciones atómicas que pueden transformarse en grupos aptos para la formación de sal, aquellas agrupaciones en tales grupos, o que se parte 4), al llevar a cabo las reacciones de acuerdo con 1) y 2), de componentes de formación para las N,N'-diacilhidrazinas, efectuando la formación de hidracida y el cierre del anillo de oxdiazol en una fase operatoria, a cuyo efecto los métodos reaccionales descritos en 1) a 4) pueden, asimismo, combinarse de modo apropiado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de compuestos de fórmula

15.



en la cual W significa grupos de ácido sulfónico, y R y R<sub>1</sub> radicales aralquilo o radicales arilo, caracterizado porque se trata: a) un compuesto R-C(=O)-NH-NH-C(=O)-R<sub>1</sub> o b) una mezcla de 1 mol de un compuesto R-C(=O)-NH-NH<sub>2</sub> y 1 mol de un compuesto R<sub>1</sub>COOH, o, c) una mezcla de 2 moles de un compuesto RCOOH o, respectivamente, de un compuesto R<sub>1</sub>COOH, y 1 mol de una sal de hidrazina, con medios que disocian agua y al mismo tiempo surten efecto de sulfonación.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se hacen reaccionar dos moles de un ácido cinámico y 1 mol de sulfato de hidrazina, en presencia de ácido sulfúrico fumante.

25.

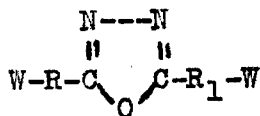
4.-Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se hacen reaccionar 2 moles de ácido cinámico y 1 mol de sulfato de hidrazina en presencia de ácido sulfúrico fumante.

30.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la prepa-



ración de compuestos de la fórmula



209351

en la cual R y R<sub>1</sub>, significan un radical arilo, y W un grupo carbo-

5. xilo o amino, caracterizado porque se trata, a) un compuesto W-R-  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ -NH-NH- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ -R<sub>1</sub>-W, o, b) una mezcla de 1 mol de un compuesto W-R-  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ -NH-NH<sub>2</sub> y 1 mol de un compuesto HOOC-R<sub>1</sub>-W, o, c) una mezcla de  
 2 moles de un compuesto W-R-COOH o, respectivamente, de un compues-  
 to W-R<sub>1</sub>-COOH, y 1 mol de una sal de hidrazina, con medios que diso-  
 10. cian agua.

6.- Procedimiento según la reivin\_dicación 5, caracteriza-  
 da porque se hacen reaccionar 2 moles de ácido tereftálico con 1 mol  
 de sulfato de hidrazina, en presencia de ácido sulfúrico fumante.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado  
 porque se hacen reaccionar 2 moles de ácido p-dimetilaminobenzoico  
 con 1 mol de sulfato de hidrazina, en presencia de ácido sulfúrico  
 fumante.

8.-Procedimiento según la reivindicación 1, para la prepa-  
 ración de compuestos de fórmula



en la cual R y R<sub>1</sub> significan un radical arilo, y W un grupo carbo-  
 xilo, caracterizado porque, en un oxdiazolcompuesto de fórmula



en la cual (W)- significan grupos de ésteres, se saponifican los  
 grupos de éster.

30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado  
 porque se convierte por saponificación, 2,5-bis- $\sqrt{4}$ '-carbetoxi-fenil-

