

Case 5824

334036



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

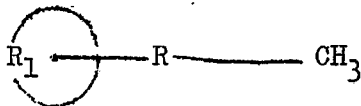
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ESTILBENICOS HETEROCICLICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para la preparaci3n de compuestos estilb3nicos heteroc3clicos. El procedimiento se caracteriza por hacerse reaccionar con ox3geno molecular un compuesto de la f3rmula

5. (1)



en la que

**POOR
QUALITY**



5. R_1 significa un sistema cíclico heterocíclico, libre de átomos de hidrógeno reemplazables por metal alcalino y que contiene por lo menos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros con un miembro cíclico ligado directamente a R y por lo menos un átomo de nitrógeno ligado exclusivamente en el anillo, mientras que

10. R representa un radical bencénico ligado en posición 1,4 a R_1 y al grupo H_3C .

en un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que: a) carezca de átomos reemplazables por metal alcalino, y b) sea prácticamente anhidro, y en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, que puede contener hasta el 25% en peso de agua.

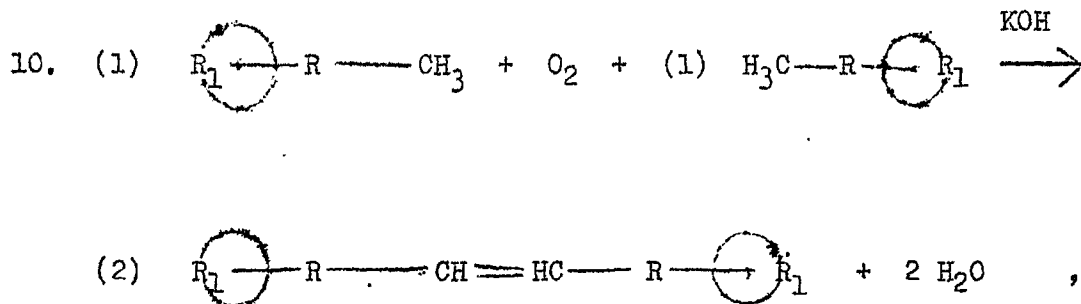
20. En el cuadro de las definiciones que anteceden, los sistemas cíclicos heterocíclicos y carbocíclicos que se han citado (radicales bencénicos, radicales naftalínicos) pueden llevar también cualesquiera otros sustituyentes alifáticos, arálifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, con tal solamente de que cumplan la condición anterior de la ausencia de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) reemplazables por átomos de metal alcalino.

3. Para la mayoría de los requerimientos prácticos, el procedimiento que se ha expuesto entra en conside-



- ración en forma de hacer reaccionar compuestos de la fórmula (1), que tengan los significados de los símbolos generales de esta fórmula que aquí se han indicado para ellos, en dimetilformamida y en presencia de hidróxido sódico (o preferentemente hidróxido potásico), con oxígeno molecular.
- 5.

En esta reacción, dos moléculas del compuesto de la fórmula (1) reaccionan en los grupos metílicos con formación de un grupo etilénico:



donde

15. R_1 y R_3 tienen el significado ya expuesto.

El sistema cíclico heterocíclico R_1 puede estar constituido por uno o varios anillos. Contiene por lo menos un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, y por lo menos un miembro cíclico debe ser un átomo de nitrógeno cuyas tres valencias estén todas saturadas en el anillo.

20. El anillo heterocíclico está ligado directamente a R, y ello con un solo enlace. Si el radical R_1 consta de varios ani-



- llos, puede, junto a un anillo heterocíclico por lo menos, contener preferentemente anillos aromáticos, por ejemplo anillos bencénicos o naftalínicos. Por lo general es ventajoso que las materias de partida de la fórmula (1) presenten un solo grupo $-R-CH_3$ reactivo con el oxígeno.
- 5.

Una forma preferida de realización del invento aquí expuesto consiste en hacer reaccionar con oxígeno molecular, a temperaturas entre 10 y 150°, compuestos de la fórmula



donde

15. R'_1 significa un sistema cíclico heterocíclico de carácter aromático que contiene 5 o 6 miembros y que
- a) presenta 1 a 4 átomos de nitrógeno cíclicos;
 - b) carece de átomos de hidrógeno que
 - 1) estén ligados a átomos de nitrógeno cíclicos y
 - 2) sean reemplazables por metal alcalino;
 - c) contiene todavía, como otros átomos cíclicos, átomos de carbono y puede contener además átomos de oxígeno o de azufre en
- 20.



- la disposición de sistemas cíclicos heterocíclicos ya de sí conocidos; y
- d) puede estar condensado con un anillo bencénico o naftalínico o contener uno o más radicales fenílicos,

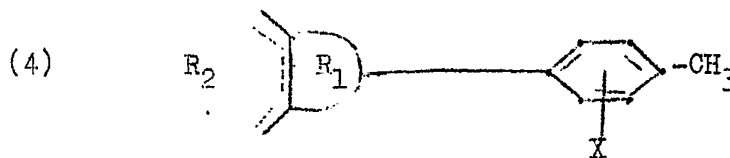
5.

en dimetilformamida y en presencia de hidróxido potásico con un contenido de agua de 0 a 15% en peso.

A continuación se reseñan algunos tipos de compuestos de la fórmula (1) que se prestan muy bien como materias de partida en el procedimiento aquí expuesto.

10.

A. Compuestos de la fórmula



15.

en la que

R_2 significa un radical bencénico o naftalínico condensado con R_1 de la manera que indican las rayas de valencia;

R_1 significa un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, con un miembro cíclico ligado

20.

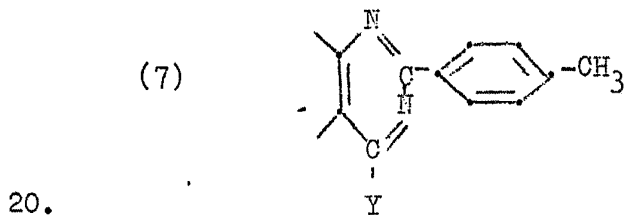
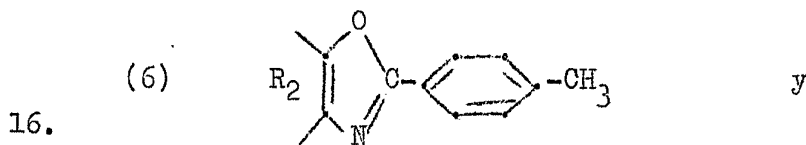
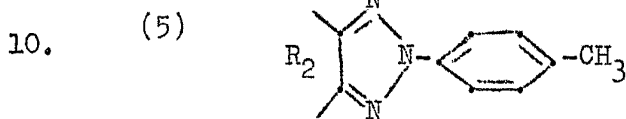
directamente al radical metilfenílico y por lo



menos un átomo de nitrógeno ligado exclusivamente en el anillo; y

X significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo metoxililo o un grupo metílico.

5. Para este tipo entra particularmente en consideración los compuestos triazólicos, oxazólicos y diazólicos, como por ejemplo los compuestos de las fórmulas

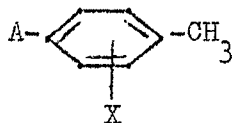




en las que

5. R_2 significa un radical bencénico o naftalínico condensado con el anillo triazólico, oxazólico o diazínico de la manera indicada por las rayas de valencia, mientras que
- Y significa un átomo de hidrógeno o un radical bencénico.
- B. Compuestos de la fórmula

10.

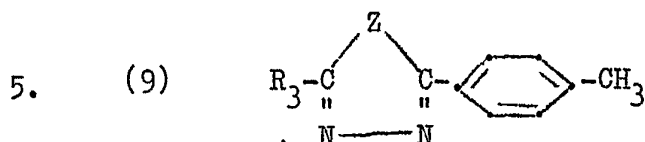


en la que

15. A significa un radical 2-oxazolílico, 2-oxadiazolílico, 2-tiadiazolílico, 2-(as)-triacinílico, 2-s-triacinílico o un radical 2- o 1-triazolil-(1,2,3)-ílico que a su vez puede contener aún radicales fenílicos, naftílicos, tionílicos o alquílicos, mientras que
20. X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo metoxílico o un grupo metílico. Un grupo de compuestos de la fórmula general



anterior utilizables ventajosamente para este procedimiento es el que corresponde a la fórmula:



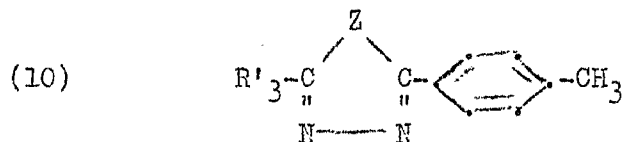
en la que

10. R₃ significa un radical aromático o heterocíclico, mientras que

Z significa un átomo de oxígeno o de azufre.

15. En calidad de radicales R₃, estos compuestos oxidazólicos y tiadiazólicos contienen, por ejemplo, radicales naftalínicos o bencénicos, que a su vez pueden llevar substituyentes, por ejemplo grupos alquílicos o alcoxílicos o átomos de halógeno, como cloro. R₃ puede ser también otro radical heterocíclico más, en particular un radical tiofénico, o bien un radical estirénico. Compuestos de este grupo suamente importantes para el procedimiento aquí ex-

20. puesto son los compuestos de la fórmula



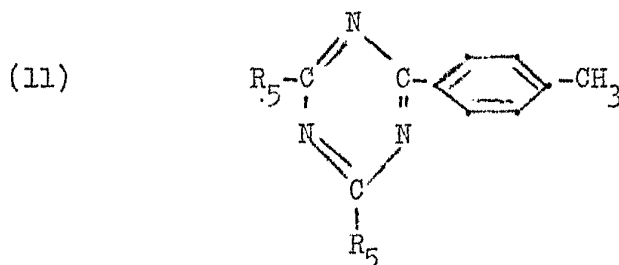
5. en la que

R'_3 significa un radical fenílico, difenílico, naftílico o tienílico,

mientras que

Z significa un átomo de oxígeno o de azufre,

10. o de la fórmula



15.

en la que

R_5 representa un radical fenílico, fenílico alquil-substituído o difenilílico.

20. En las fórmulas que aquí se han reseñado de los materiales de partida para el procedimiento de este invento, los grupos fenílicos y naftílicos terminales pue-



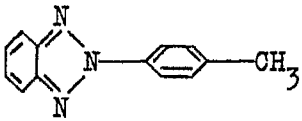
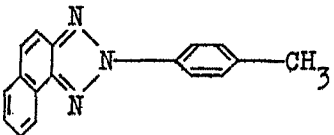
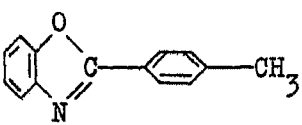
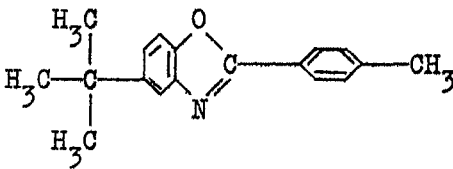
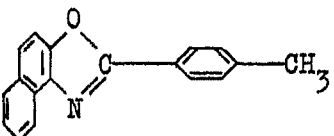
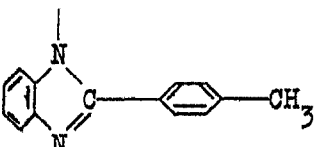
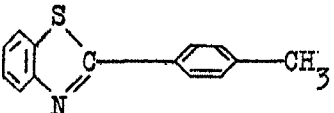
- 10 -

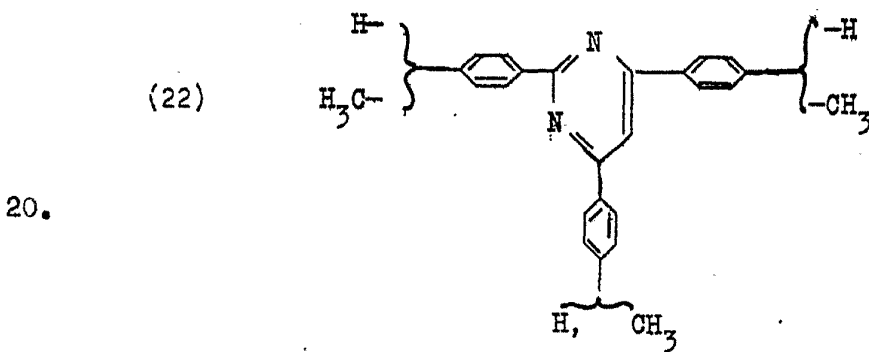
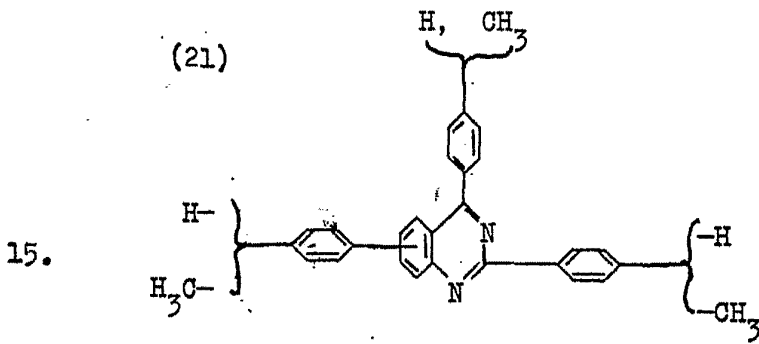
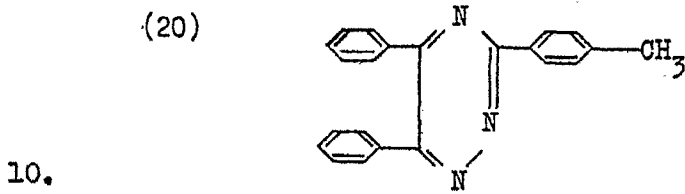
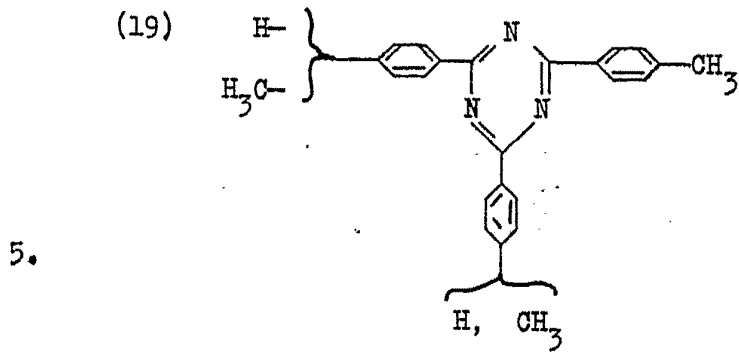
den contener todavía otros substituyentes más que carozcan de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) reemplazables por metal alcalino. Entran particularmente en consideración como substituyentes para dichos grupos terminales

5. 1 a 4 grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono (exceptuando los grupos metílicos en posición para), un grupo fenílico, 1 a 2 grupos alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono o átomos de halógeno.

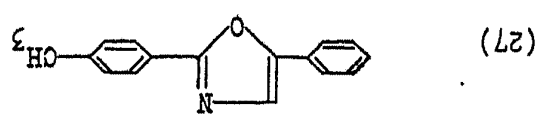
- De la multitud de compuestos utilizables para
10. el procedimiento aquí expuesto cabe citar, a título de ejemplo y sin limitarse a ellos, los representantes siguientes:



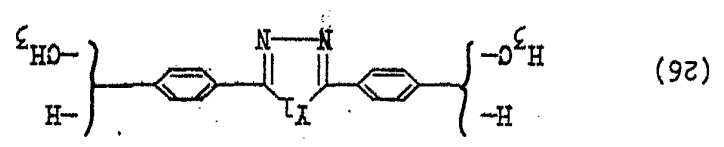
- (12) 
5. (13) 
10. (14) 
- (15) 
15. (16) 
20. (17) 
- (18) 



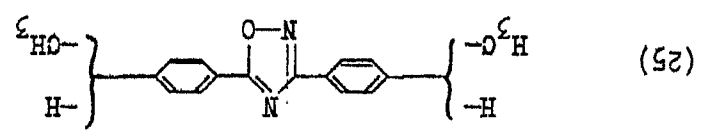
20.



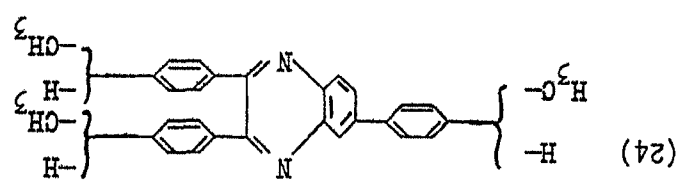
15.



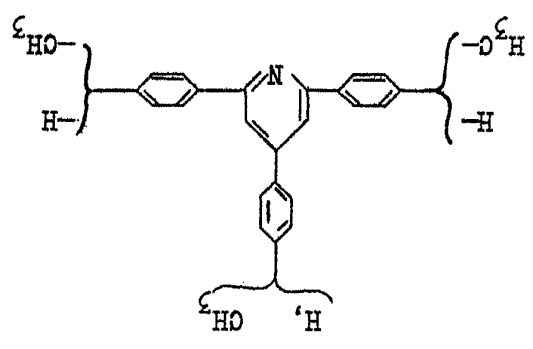
10.

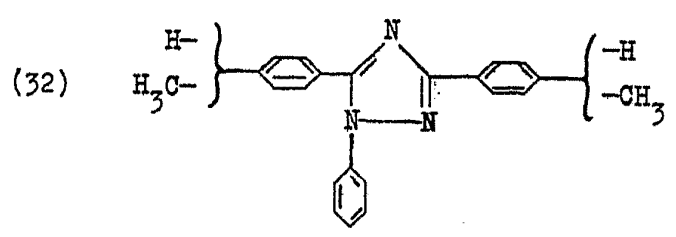
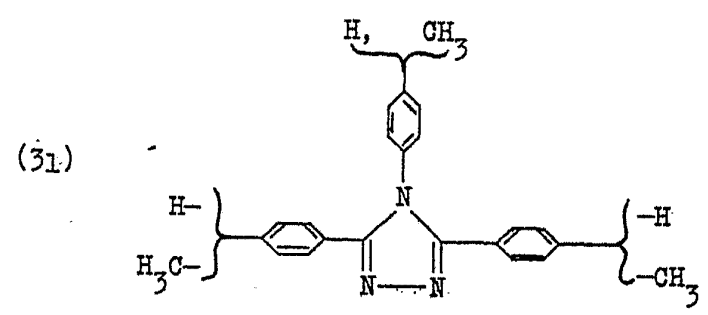
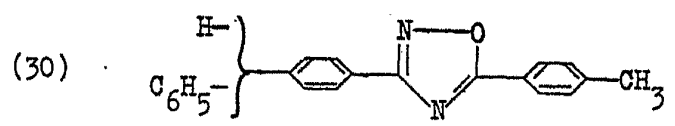
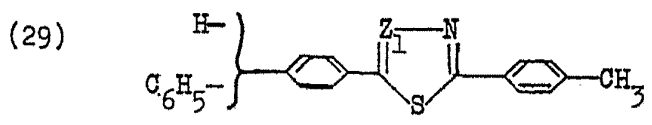
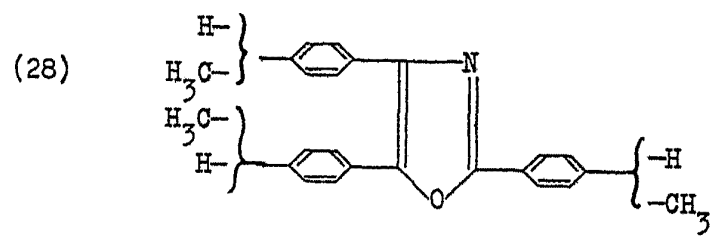


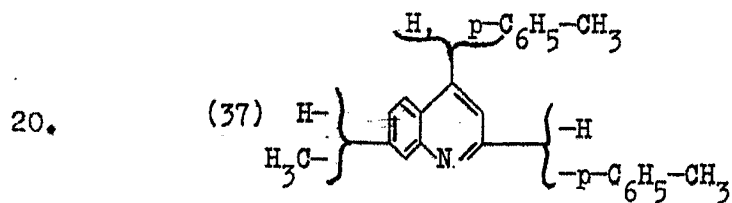
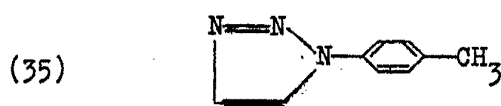
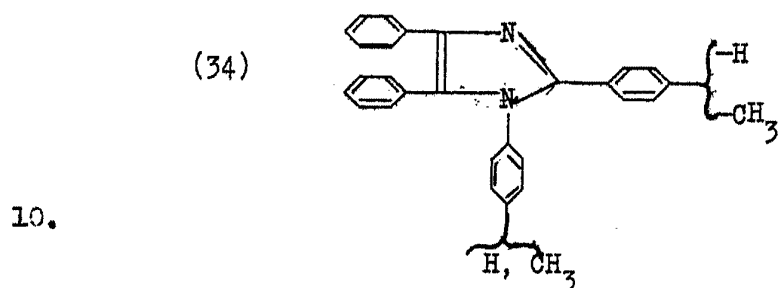
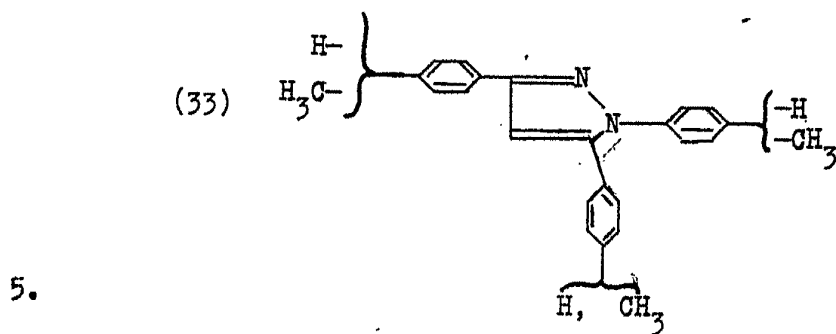
5.



(23)







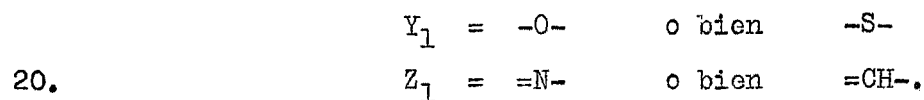


Para las fórmulas anteriores valen aún las aclaraciones siguientes:

- 1) Los radicales fenílicos terminales pueden contener todavía otros sustituyentes más, de la serie alquílica (en particular, con 1 a 4 átomos de carbono), halogénica (en particular, cloro) o alcoxílica (en particular, con 1 a 4 átomos de carbono).
- 2) Los radicales fenílicos en los anillos s-triacínicos pueden contener aún grupos metílicos.
- 3) A los productos de sustitución de compuestos de la fórmula (14) cabe sumar también los correspondientes 6-fenilbenzoxazoles, así como los 1- y 2-naftoxazoles análogos.

- 4) La indicación $\left. \begin{array}{l} \text{H-} \\ \text{H}_3\text{C-} \end{array} \right\}$ significa que debe hallarse un átomo de hidrógeno o un grupo metílico, pero en toda la molécula un solo grupo metílico.

- 5) Los símbolos que siguen significan (como en los Ejemplos correspondientes):



- 6) La indicación $\left. \begin{array}{l} \text{H-} \\ \text{C}_6\text{H}_5- \end{array} \right\}$ significa que en este lugar



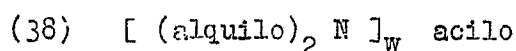
puede hallarse un átomo de hidrógeno o un grupo fenílico.

- Como se ve por la sinopsos que antecede, son accesibles en principio a la reacción de este invento todos los derivados p-metilfenílicos de heterociclos nitrogenados de carácter aromático, para lo cual cabe señalar una vez más, en resumen, los tipos más importantes, a saber: los derivados de tal índole del pirrol, de los pirazoles, de los triazoles (1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,4-), del tetrazol, de la piridina, de la pirimidina, de la piracina, de la quinozolina, de la quinoxalina, de las quinolinas, de las triacinas (1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-), de los oxdiazoles (1,2,4-, 1,3,4-), de los benzo- y naftoxazoles, de los (iso)oxazoles, de los imidazoles y de los correspondientes sistemas cíclicos condensados con anillos bencénicos o naftalínicos, siempre que no se hayan mencionado ya.

- Los compuestos de la fórmula (1) se hacen reaccionar con el oxígeno, conforme al procedimiento, en presencia de un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno)reemplazables por metal alcalino. Además, el disolvente, como tal, debe ser prácticamente anhidro (salvo el contenido de agua permitido para los componentes alcalinos). Tales disolventes están representados en particular por las acilamidas dialquiladas, preferentemente las del



tipo



donde

5. "alquilo" significa un grupo alquílico inferior (con 1 a 4 átomos de carbono), en particular un grupo metílico;
- "acilo" significa el radical de un ácido carboxílico inferior (con 1 a 4 átomos de carbono), en particular del ácido fórmico o del ácido acético, o del ácido fosfórico; y
10. W indica la basicidad del ácido.

Como representantes notables de tales disolventes cabe citar: la dimetilformamida, la dietilformamida, la dimetilacetamida y la triamida de ácido hexametil-fosfórico. También entran en consideración mezclas de disolventes.

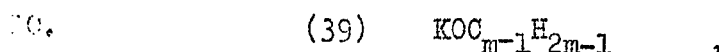
15.

Para la reacción se necesita además un compuesto alcalino fuertemente básico. Por compuestos alcalinos fuertemente básicos deben entenderse en el ámbito del invento aquí expuesto los compuestos de metales alcalinos (grupo principal I del Sistema periódico de los elementos), incluido el amonio, que presentan una basicidad aproxima-

20.



damente igual, por lo menos, a la del hidróxido de litio. Pueden ser, por lo tanto, compuestos de litio, de sodio, de potasio, de rubidio, de cesio o de amonio del tipo, por ejemplo, de los alcoholatos, los hidróxidos, las amidas, los hidruros, los sulfuros o cambiadores de iones fuertemente básicos. Más ventajosamente se emplean (sobre todo cuando resultan indicadas condiciones de reacción suaves respecto a la temperatura de reacción) los compuestos potásicos de la composición.



donde

m representa un número entero por valor de 1 a 6, como por ejemplo el hidróxido potásico o el butilato terciario de potasio. En el caso de los alcoholatos alcalinos y las amidas alcalinas (así como de los hidruros alcalinos) hay que actuar aquí en medio prácticamente anhidro, mientras que con los hidróxidos alcalinos están permitidos contenidos de agua hasta el 25% (por ejemplo, contenidos de agua de cristalización). En el caso del hidróxido potásico se ha demostrado conveniente un contenido de agua hasta el 10 % aproximadamente. Como ejemplos de otros compuestos alcalinos utilizables, cabe citar el metilato sódico, el hidróxido sódico, la amida sódica, la amida lítica, el hidróxido lítico, el hidróxido de rubidio, el hidróxido



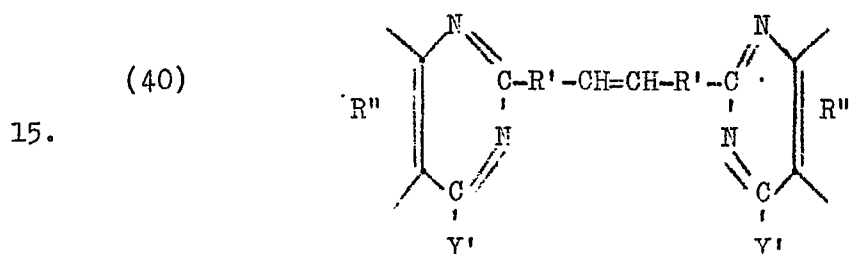
de cesio, etc. Como se comprende, también es posible actuar con mezclas de tales basos. El hidróxido alcalino puede emplearse en cantidad de 0,1 a 10 moles aproximadamente por cada mol de compuesto de la fórmula (1); entera-
5. preferentemente en consideración la cantidad de 1 a 5 moles aproximadamente.

El oxígeno molecular necesario para la reacción se aporta con ventaja a la mezcla reaccional introduciendo en ella aire, otro gas que contenga oxígeno molecular o bien oxígeno puro, a temperatura, por ejemplo, entre
10. 15 y 30°C, lo que hace que la reacción se desarrolle con ligero aumento de temperatura. En general, las temperaturas de reacción pueden hallarse entre 10 y 150°, y preferentemente entre 30 y 100° C. La reacción puede facilitar-
15. se mediante calentamiento; por ejemplo, una vez que ha cesado el aumento inicial de temperatura, originado por el curso exotérmico de la reacción, se calienta la mezcla reaccional despacio a temperatura de 50 a 120° C y luego se la mantiene a este nivel durante algún tiempo, por ejemplo
20. durante $\frac{1}{2}$ hora a 2 horas. El tiempo de reacción depende, no solo de la temperatura de reacción, sino también del contenido de oxígeno del gas empleado. A partir de la mezcla reaccional, las materias finales pueden elaborarse por métodos usuales, ya de sí conocidos. Entre los disolventes
25. merece destacarse particularmente la dimetilformamida.



Una forma de realización de este invento muy adecuada consiste, según eso, en efectuar la reacción de los compuestos de la fórmula (1), pero sobre todo los de las fórmulas (3), (4) y (8), con oxígeno molecular en dimetilformamida como disolvente, a temperaturas entre 30 y 100°C, para lo cual se introducen como álcali 1 a 8 moles de hidróxido potásico con un contenido de agua de 0 a 15%.

Los compuestos obtenibles por el procedimiento aquí expuesto son, en parte, conocidos. Son nuevos, entre otros, los compuestos de la fórmula



20. donde

R'' significa un radical ligado al anillo diacénico por un anillo bencénico monocíclico;

R' significa un radical bencénico ligado en posición 1,4 al anillo diacénico y al grupo -CH=;



e

Y' significa un átomo de hidrógeno o un radical
bencénico;

así como los compuestos oxazólicos de la fórmula



donde

10. R₆ significa un átomo de hidrógeno o un grupo fe-
nílico y

R₇ significa un grupo fenílico.

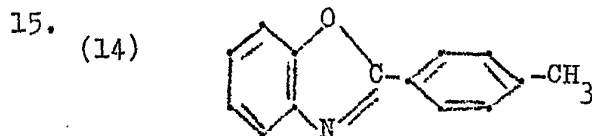
15. Siempre que los nuevos compuestos de las fór-
mulas (40) y (41) carezcan de todo grupo cromóforo, pueden
emplearse directamente como aclaradores ópticos para los
materiales orgánicos más diversos. Los nuevos compuestos
pueden contener grupos hidrosolubilizantes ácidos o estar
exentos de ellos. Sobre todo en este último caso, sirven
para la aclaración óptica de poliamidas, poliolefinas,
ésteres de celulosa (por ejemplo, triacetato de celulosa,
20. o también el llamado "acetato 2^a"), cloruro de polivinilo
o, en particular, poliésteres. En calidad de aclaradores,
estos compuestos pueden añadirse a dichos materiales antes



- de la deformación o durante ella. Así, por ejemplo, se los puede añadir, en la preparación de películas u otros cuerpos moldeados, a la masa para prensa, o, antes de la hilatura, disolver, dispersar o distribuir finamente de algún otro modo en la masa para hilar. Los aclaradores ópticos pueden añadirse también a las materias de partida, las mezclas de reacción o los productos intermedios para la preparación de materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos, o sea también antes de la reacción química o durante ella, por ejemplo en una policondensación, una polimerización o una poliadición.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 1

Se agitan en 250 cc de dimetilformamida 20,9 g de 1-[benzoxazolil-(2')]-4-metil-benceno, de la fórmula



y 12,5 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10% aproximadamente. Durante 15 a 18 horas,

20.

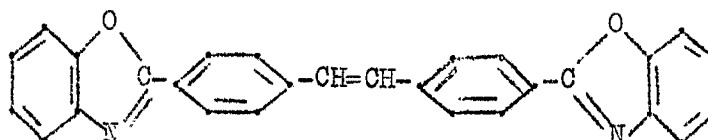


se hace pasar por la mezcla reaccional una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora, con lo que al principio se origina una coloración pardorrojiza. Una vez ha remitido la reacción, al principio exotérmica, se calienta

5. a temperatura de 50 a 60° C. Terminada la reacción, se agregan a la mezcla reaccional, ahora de color amarillo pardusco, 500 cc de metanol. Se refriera hasta unos 20° C, se filtra por succión, se lava con metanol hasta neutralidad y se seca. Se obtienen alrededor de 11,2 g (correspondientes al 54 % de la teoría) de 4,4'-di-[benzoxazolil-(2')]-estilbeno, de la fórmula

(42)

15.



- en forma de un polvo amarillo que funde por encima de 360°. La recrystalización por tres veces a partir de o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da agujetas finas y brillantes, de color amarillo claro con viso verdoso,
20. luciente, y punto de fusión de 362 a 363° C.



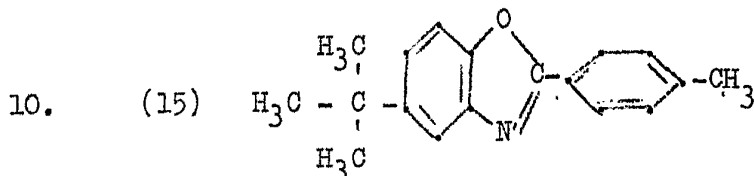
Análisis: C₂₈H₁₈O₂N₂ (414,44)

calculado: C 81,14 H 4,38 N 6,76

hallado: C 80,88 H 4,41 N 6,80

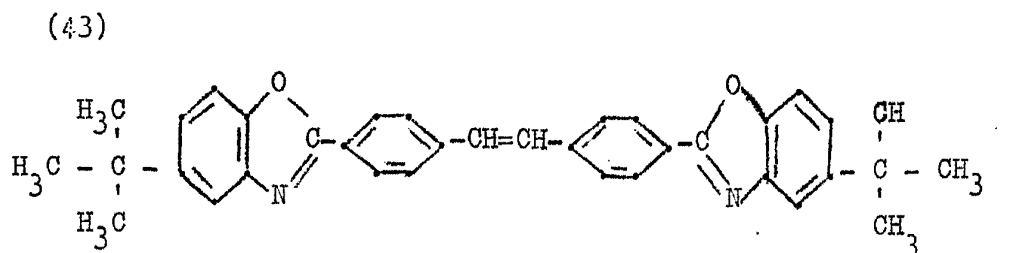
Si en lugar de 20,9 g de 1-[benzoxazolil-(2')]-

5. ~~4~~-metil-benceno de la fórmula (14) se emplean 26,5 g de
 1-[5'-tercibutil-benzoxazolil-(2')]-4-metil-benceno de la
 fórmula



y se realiza la reacción con 25,0 g de hidróxido potásico, se obtienen alrededor de 8,7 g (correspondientes al 33,1 % de la teoría) de 4,4'-di-[5"-tercibutil-benzoxazolil-

15. (2")]-estilbena de la fórmula



20.



que, después de recristalización por tres veces a partir de tetracloroetileno, con ayuda de tierra decolorante, da plaquitas claras y brillantes, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 320 a 320,5° C.

5. Análisis: $C_{36}H_{34}O_2N_2$ (526,65)
- calculado: C 82,10 H 6,51 N 5,32
- hallado: C 81,97 H 6,55 N 5,29

- Si en lugar de 25,0 g de hidróxido potásico se emplean 25,0 g de hidróxido sódico, se obtienen 1,6 g
10. (correspondientes al 6,1 % de la teoría) de 4,4'-di-[5"-tercibutil-benzoxazolil-(2'')]-estilbeno de la fórmula (43).

EJEMPLO 2

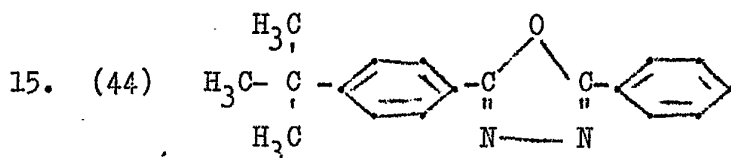
- Se agitan en 300 cc de dimetilformamida 26,5 g de 1-[5'-tercibutil-benzoxazolil-(2')]-4-metilbenceno de
15. la fórmula (15) y 50 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Sin calentamiento externo (20° C), se hace pasar por la mezcla reaccional, durante 21 horas, una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora. Durante las 2½ horas primeras, la
20. temperatura aumenta en unos 7° C y luego vuelve a bajar gradualmente hasta el nivel inicial. Terminada la reacción,



- se diluye con 300 cc de metanol el producto reaccional, de color pardo amarillento, y luego se le filtra por succión y se le lava hasta neutralidad con metanol y agua. Después de secar, se obtienen alrededor de 6,0 g (correspondientes al 22,8 % de la teoría) de 4,4'-di-[5"-tercibutil-benzoxazolil-(2")]-estilbeno de la fórmula (43), en forma de un polvo de color amarillo claro y punto de fusión de 311 a 312° C.

EJEMPLO 3

10. Se agitan en 300 cc de dimetilformamida 29,2 g de 2-[4'-tercibutil-fenil-(1')]-5-[4"-metil-fenil-(1")]-1,3,4-oxdiazol, de la fórmula

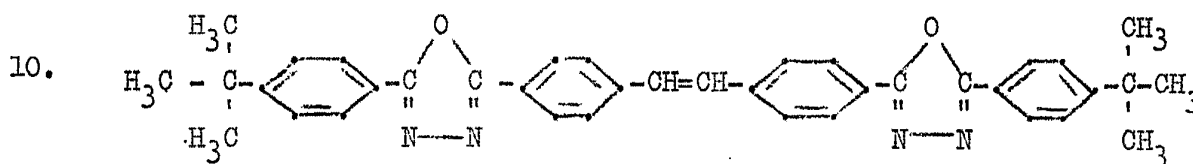


- y 25,0 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Durante 15 a 18 horas, se hace pasar por la mezcla reaccional una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora, con lo que al principio se origina una coloración roja. Cuando ha remitido la



- reacción, al principio exotérmica, se calienta a temperatura de 55 a 56° C. Terminada la reacción, se añaden a la mezcla reaccional, ahora amarilla, 300 cc de metanol. Se la enfría hasta unos 10° C, se filtra por succión, se lava con metanol hasta neutralidad y se seca. Se obtienen alrededor de 12,4 g (correspondientes al 42,7 % de la teoría) de 4,4'-di-[5"-p-tercibutil-fenil-1",3",4"-oxdiazolil-(2")]-estilbeno, de la fórmula
- 5.

(45)



15. en forma de un polvo de color amarillo claro, que funde a temperatura de 345 a 352° C. La recristalización por tres veces a partir de o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da cristales claros, brillantes, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 350 a 350,5° C.

Análisis: $C_{38}H_{36}O_2N_4$ (580,70)

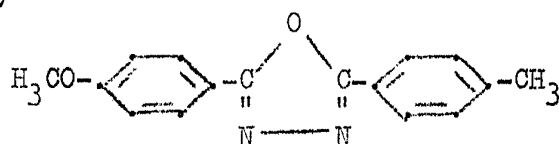
calculado: C 78,59 H 6,25 N 9,65

20. hallado: C 78,52 H 6,40 N 9,79.



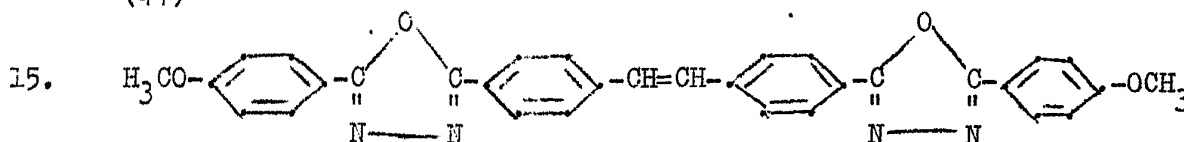
Si en lugar del 2-[4'-tercibutil-fenil-(1')]-5-[4''-metil-fenil-(1'')]-1,3,4-oxdiazol de la fórmula (44) se emplea una cantidad equimolecular de 2-[4'-metoxi-fenil-(1')]-5-[4''-metil-fenil-(1'')]-1,3,4-oxdiazol de la fórmula

5. (46)



10. se obtiene, con un rendimiento del 25 % aproximadamente de la teoría, el 4,4-di-[5''-p-metoxi-fenil-1'',3'',4''-oxdiazolil-(2'')]-estilbeno de la fórmula

(47)



20. La recristalización por tres veces a partir de o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da cristales claros, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 293,5 a 294,5° C.



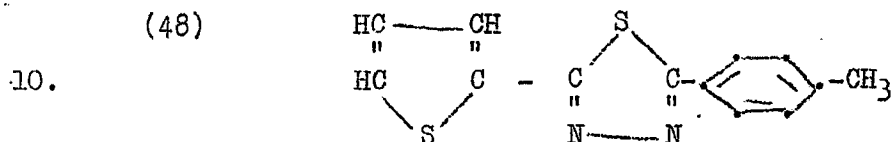
Análisis: $C_{32}H_{24}O_4N_4$ (538,54)

calculado: C 72,71 H 4,58 N 10,60

hallado: C 72,68 H 4,71 N 10,48

EJEMPLO 4

5. Se agitan en 200 cc de dimetilformamida 12,2 g de 2-[tienil-(2')]-5-[4"-metil-fenil(1'')]-1,3,4-tiadiazol de la fórmula



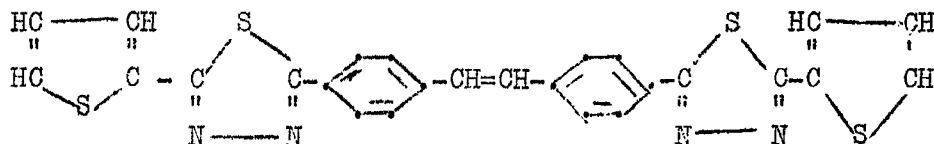
15. y 12,5 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Durante 22 horas, se hace pasar por la mezcla reaccional, de color amarillo claro seco de 1 a 2 litros por hora, lo que hace que la mezcla se tiña al principio de un violado oscuro. Una vez ha remitido la reacción, inicialmente exotérmica, se ajusta la temperatura entre 55 y 60° C y, terminada la reacción, se añaden a la mezcla reaccional, de color amarillo claro, 300 cc de metanol. Se enfria hasta unos 10° C, se filtra



por succión, se lava primeramente con metanol y luego con agua, hasta neutralidad y se seca. Se obtienen alrededor de 2,25 g (correspondientes al 17,2 % de la teoría) de 4,4'-di-[tienil-(2'')-1'',3'',4''-tiadiazolil-(2'')]-estil-

5. beno de la fórmula

(49)



10. en forma de un polvo amarillo. La recristalización por tres veces a partir de o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da cristales brillantes, de color amarillo claro y punto de fusión de 346,5 a 347,5° C.

Análisis: $C_{26}H_{16}N_4S_4$ (512,70)

15.

calculado: C 60,91 H 3,15 N 10,93

hallado: C 61,17 H 3,39 N 10,88 .

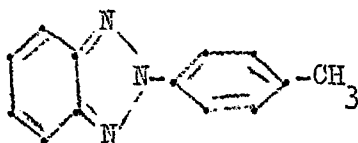
EJEMPLO 5

Se agitan en 200 cc de dimetilformamida 10,46

20. g del compuesto de la fórmula

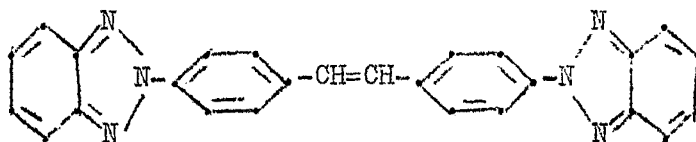


(12)



5. y 12,5 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Durante 20 a 22 horas, se hace pasar por la mezcla reaccional una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora, mientras se mantiene la temperatura a 55-57° C. Se origina gradualmente un cuerpo sólido de color amarillo pardusco. Terminada la reacción, se añaden 300 cc de metanol, se filtra por succión, se lava con metanol de 2,1 g (correspondientes al 20,3 % de la teoría) del compuesto de la fórmula
- 10.

15. (50)



20. en forma de un polvo amarillo. La recristalización por tres veces a partir de o-diclorobenceno da, con ayuda de tierra decolorante, cristales brillantes, de color amarillo claro



con viso verdoso, luciente, y punto de fusión de 377,5 a 378,5°C.

Análisis: $C_{26}H_{18}N_6$ (414,45)

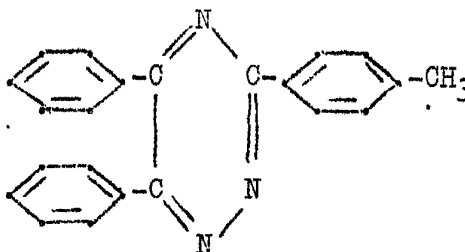
calculado: C 75,34 H 4,38 N 20,28

5. hallado : C 75,18 H 4,38 N 20,35.

EJEMPLO 6

Se agitan en 200 cc de dimetilformamida 16,15 g de 5,6-difenil-3-[4'-metil-fenil-(1')]-1,2,4-triacina de la fórmula

10. (20)

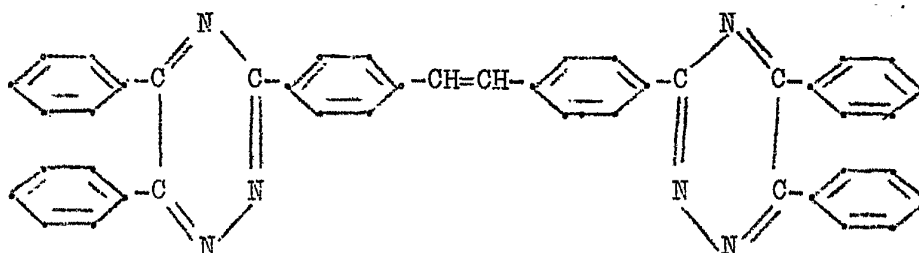


15. y 12,5 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10 % aproximadamente. Durante 20 horas, se hace pasar por la mezcla reaccional una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora y se ajusta la temperatura, en el curso de 3 horas, a 55-58° C, manteniéndola a este nivel
20. hasta el final de la reacción. Luego se diluye la mezcla



reaccional, amarilla, con 300 cc de metanol y se la enfría hasta unos 10° C. Se filtra por succión, se lava con metanol hasta neutralidad y se seca. Se obtienen alrededor de 3,05 g (correspondientes al 19 % de la teoría) de 4,4'-di-[5",6"-difeníl-1",2",4"-triacín-3"-il]-estilbeno de la fórmula

(51)



en forma de un polvo amarillo, que funde a temperatura de 343 a 346° C. La recristalización por tres veces a partir de o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da cristales muy finos, amarillos y de punto de fusión 348 a 348,5° C.

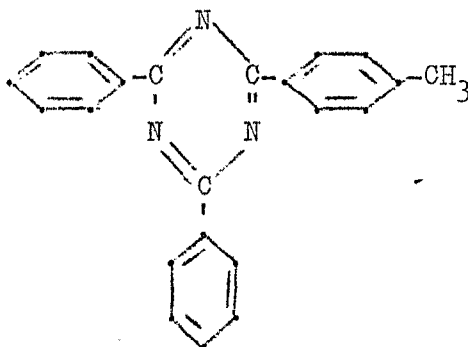
Análisis:	$C_{44}H_{30}N_6$	(642,77)
calculado:	C 62,22	H 4,70 N 13,08
hallado:	C 61,88	H 4,54 N 13,03.

Si en lugar de 16,15 g de 5,6-difeníl-3-[4'-



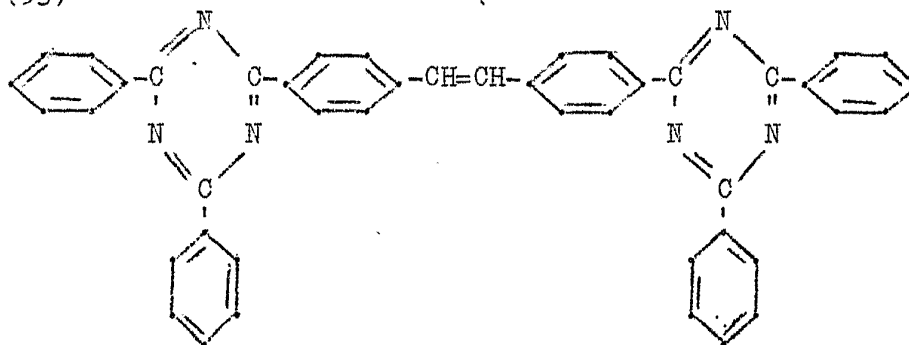
metil-fenil-(1')]-1,2,4-triacina de la fórmula (20) se emplean 16,15 g de 2,4-difenil-6-[4'-metil-fenil-(1')]-1,3,5-triacina de la fórmula

(52)



se obtienen alrededor de 6,55 g (correspondientes al 40,8 % de la teoría) de 4,4'-di-[2'',4''-difenil-1'',3'',5''-triacin-6''-il]-estilbeno de la fórmula

(53)





que, después de varias recristalizaciones a partir de o-
diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, aparecen
en forma de agujetas muy finas, de color amarillo claro y
punto de fusión de 357 a 360° C.

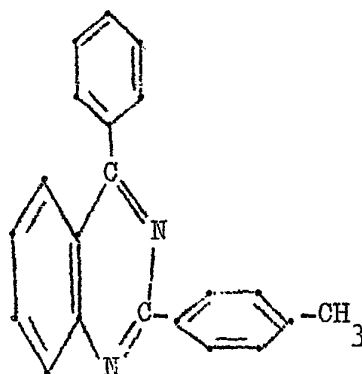
5. Análisis: $C_{44}H_{30}N_6$ (642,77)
calculado: C 82,22 H 4,70 N 13,08
hallado : C 82,06 H 4,76 N 12,68

EJEMPLO 7

10. Se agitan en 300 cc de dimetilformamida 29,6
g de 2-[4'-metil-fenil(1')]-4-fenil-quinazolina de la
fórmula

(54)

15.



20. y 25 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de
agua del 10 % aproximadamente. Durante 15 a 18 horas, se



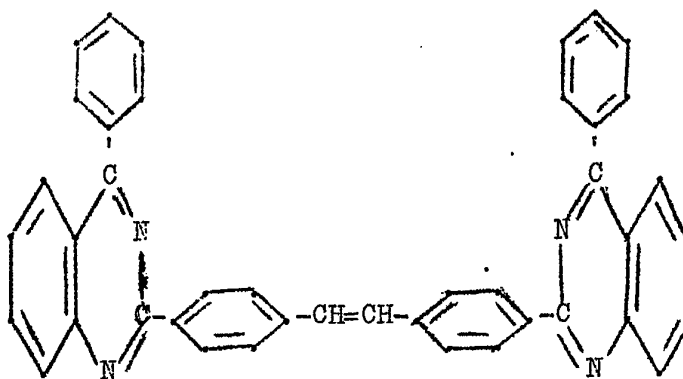
hace pasar por la mezcla reaccional una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora, a temperatura de 55 a 57° C. Terminada la reacción, se diluye la mezcla reaccional amarilla con 300 cc de metanol y se la enfría hasta unos 10°

5. C. Se filtra por succión, se lava primeramente con metanol y luego con agua, hasta neutralidad, y se seca. Se obtienen alrededor de 15,9 g (correspondientes al 53,8 % de la teoría) del derivado estilbénico de la fórmula

(55)

10.

15.



20. en forma de un polvo de color amarillo claro. La recristalización por tres veces, primeramente a partir de dimetilformamida y luego a partir de o-diclorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, da agujetas finas, de color amarillo claro y punto de fusión de 335 a 335,5° C.



Análisis: $C_{42}H_{28}N_4$ (588,68)

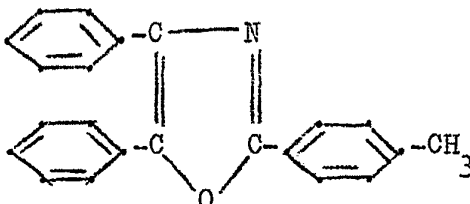
calculado: C 85,69 H 4,79 N 9,52

hallado: C 85,85 H 4,74 N 9,71

5. EJEMPLO 8

Se agitan en 200 cc de dimetilformamida 15,57 g de 2-[4'-metil-fenil-(1')]-4,5-difenil-oxazol de la fórmula

10. (56)

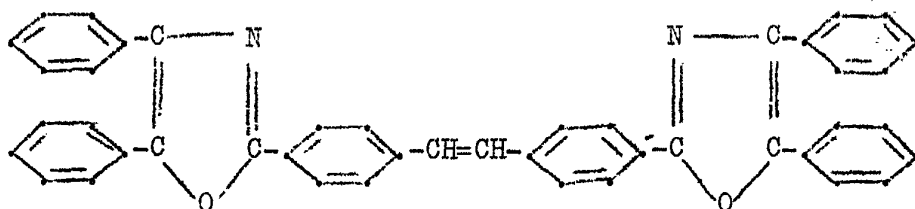


15. y 125 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 10% aproximadamente. Durante 16 horas se hace pasar por la mezcla reaccional una corriente de aire seco de 1 a 3 litros por hora, mientras se mantiene la temperatura de la reacción a 40-45° C. Terminada la reacción, se
20. añaden a la mezcla reaccional, ahora de color amarillo claro, 50 cc de agua y 200 cc de metanol. Se enfría hasta unos 10° C, se filtra por succión, se lava con agua y con



metanol, hasta neutralidad, y se seca. Se obtienen alrededor de 3,8 g (correspondientes al 24,5 % de la teoría) de 4,4'-di-[4*,5"-difenil-oxazolil-(2'')] -estilbeno, de la fórmula

5. (57)



10.

en forma de agujetas afieltradas, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 289,5 a 290°C.

Después de tres recristalizaciones a partir de xileno, el punto de fusión sube a 292° C.

15. Análisis: $C_{44}H_{30}O_2N_2$ (618,70)
calculado: C 85,41 H 4,89 N 4,53
hallado: C 85,25 H 4,94 N 4,33.

EJEMPLO 9

20. 100 g de granulado de poliéster a base de éster etilenglicólico de ácido politereftálico se mezclan íntima



mente con 0,1 g del compuesto de la fórmula (55) o (57) y se funden a 285° C, agitando. Después de hilar la masa mediante las hileras usuales y de estirar, se obtienen fibras de poliéster bien aclaradas.

5. El compuesto de la fórmula (55) o (57) puede añadirse también a las materias de partida antes de la policondensación para formar el poliéster o durante ella.

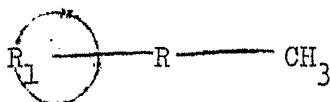


REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 16621/65 del 2 de Diciembre de 1965 y 15890/66 del 3 de Noviembre de 1966.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos estilbénicos heterocíclicos, caracterizado por hacerse reaccionar con oxígeno molecular un compuesto de la fórmula

10.



en la que

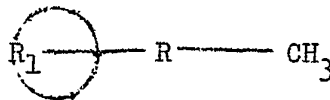
15. R_1 significa un sistema cíclico heterocíclico, libre de átomos de hidrógeno reemplazables por metal alcalino y que contiene por lo menos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros con un miembro cíclico ligado directamente a R y por lo menos un átomo de nitrógeno ligado exclusivamente en el anillo,
20. R representa un radical bencénico ligado en posición 1,4 a R_1 y al grupo H_3C ,



en un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que: a) carezca de átomos reemplazables por metal alcalino, y b) sea prácticamente anhidro, y en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, que puede
5. contener hasta el 25% en peso de agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar con oxígeno molecular un compuesto de la fórmula

10.



en la que

15.

R₁ significa un sistema cíclico heterocíclico, libre de átomos de hidrógeno reemplazables por metal alcalino y que contiene por lo menos un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros con un miembro cíclico ligado directamente a R y por lo menos un átomo de nitrógeno ligado exclusivamente en el anillo, mientras que

20.

R representa un radical bencénico ligado en posición 1,4 a R₁ y al grupo H₃C,



en dimetilformamida y en presencia de hidróxido sódico o hidróxido potásico.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar con oxígeno molecular, a temperaturas entre 10 y 150° C, compuestos de la fórmula
- 5.



10. donde

R'_1 significa un sistema cíclico heterocíclico de carácter aromático, que contiene 5 ó 6 miembros y que:

15. a) presenta de 1 a 4 átomos de nitrógeno cíclicos;
- b) carece de átomos de hidrógeno que:
- I) estén ligados a átomos de nitrógeno cíclicos y
- II) sean reemplazables por metal alcalino;
20. c) contiene todavía, como otros átomos cíclicos, átomos de carbono y puede contener además átomos de oxígeno o de azufre en la disposición de sistemas cíclicos heterocíclicos ya de sí conocidos; y



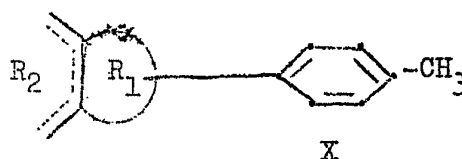
d) puede estar condensado con un anillo ben-
cénico o naftalínico o contener uno o más
radicales fenílicos,

en dimetilformamida y en presencia de hidróxido potásico
con un contenido de agua de 0 a 15% en peso.

5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por emplearse como materia de partida un com-
puesto de la fórmula

10.



donde

R_2 significa un radical benecónico condensado con
 R_1 de la manera que indican las rayas de valen-
cia;

15.

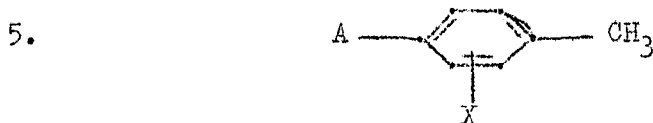
R_1 significa un anillo heterocíclico de cinco o
seis miembros, con un miembro cíclico ligado
directamente al radical metilfenílico y que
tiene por lo menos un átomo de nitrógeno ligado
exclusivamente en el anillo; y

20.

X significa un átomo de hidrógeno, un átomo de
cloro, un grupo metoxílico o un grupo metílico.



5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materia de partida un compuesto de la fórmula



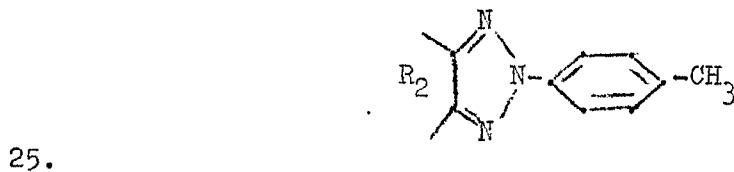
donde

10. A significa un radical 2-oxazolílico, 2-oxadiazolílico, 2-tiadiazolílico, 2-(as)-triacinílico, 2-s-triacinílico; o un radical 2- o 1-triazolil-(1,2,3)-ílico que a su vez puede contener aún radicales fenílicos, naftílicos, tienílicos o alquílicos,
- 15.

mientras que

- X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo metoxílico o un grupo metílico.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse como materia de partida un compuesto de la fórmula



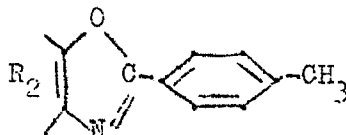


donde

R_2 significa un anillo bencénico o naftalínico condensado con el anillo triazólico de la manera que indican las rayas de valencia.

5. 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse como materia de partida un compuesto de la fórmula

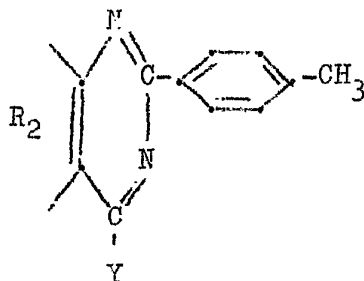
10.



donde

15. R_2 significa un anillo bencénico condensado con el anillo oxazólico de la manera que indican las rayas de valencia.

8. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse como materia de partida un compuesto de la fórmula



5.

donde

R_2 significa un anillo bencénico condensado con el anillo diazínico de la manera que indican las rayas de valencia,

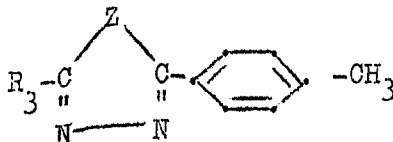
10.

mientras que

Y significa un átomo de hidrógeno o un radical bencénico.

9. Procedimiento según la reivindicación, caracterizado por emplearse como materia de partida un

15. compuesto de la fórmula





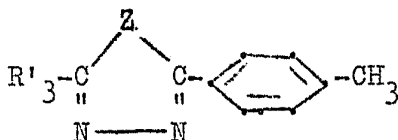
donde

R_3 significa un radical aromático o heterocíclico
mientras que

5. Z significa un átomo de oxígeno o un átomo de
azufre.

10. Procedimiento según la reivindicación 5, ca-
racterizado por emplearse como materia de partida un
compuesto de la fórmula

10.



donde

15. R'_3 significa un radical fenílico, difenílico,
naftílico o tienílico,

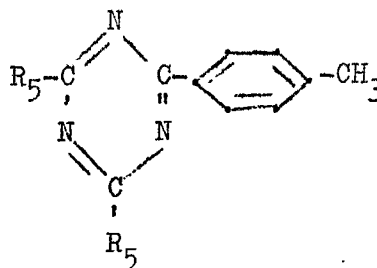
mientras que

Z significa un átomo de oxígeno o de azufre



11. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse como materia de partida un compuesto de la fórmula

5.



donde

10. R₅ representa un radical fenílico o un radical fenílico o difenílico alquil sustituido.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado en que la reacción con oxígeno molecular, en dimetilformamida como disolvente, se efectúa

15. a temperaturas entre 30 y 100°C y en presencia de 1 a 8 moles de hidróxido potásico, que puede contener 0 a 15 % en peso de agua.



- 50 -

13. Procedimiento para la preparación de compuestos estilbénicos heterocíclicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 50 hojas foliadas y escritas a máquina
5. por una sola cara.

Madrid, a 1 Diciembre de 1966

p.a. **JAIMESERVA**

P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA