

P.- 46.012

POS 23455

SUMITOMO

384512

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>007</u>
SUBCLASE <u>D</u>

Memoria descriptiva

26



384512

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,
Japón

por: "UN METODO PARA PREPARAR UN DERIVADO DE OXAZOLILO"
(Clase Internacional C07d)

19.11.70

- 1 -

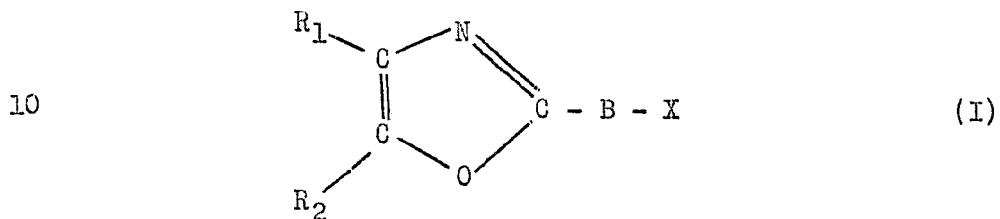


384512

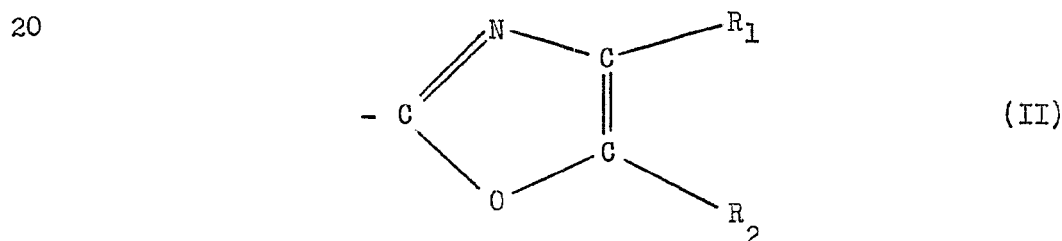
Esta invención se refiere a agentes de
abrillantamiento óptico y a un método para prepararlos.

Esta invención se refiere también a un mé-
todo para abrillantar o blanquear ópticamente materiales
5 polímeros orgánicos.

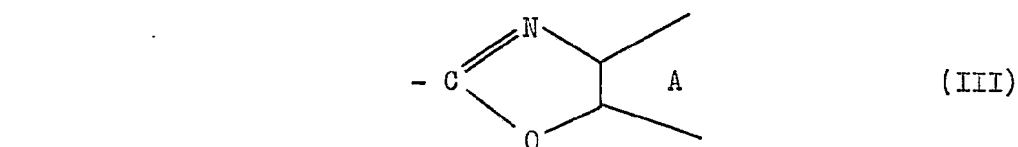
Esta invención proporciona un nuevo derivado
de oxazolilo que tiene la fórmula general:



15 donde cada uno de R_1 y R_2 representa un átomo de hidróge-
no, un grupo alcoholo, cicloalcoholo, o arilo que puede
estar sustituido por grupos alcoholo o alcoxi o átomos de
halógeno, o bien R_1 y R_2 pueden estar unidos entre sí para
formar un grupo cicloalcoholo y pueden ser iguales o dife-
rentes; B representa un grupo bivalente; y X representa un
grupo oxazolilo que tiene la fórmula (II)



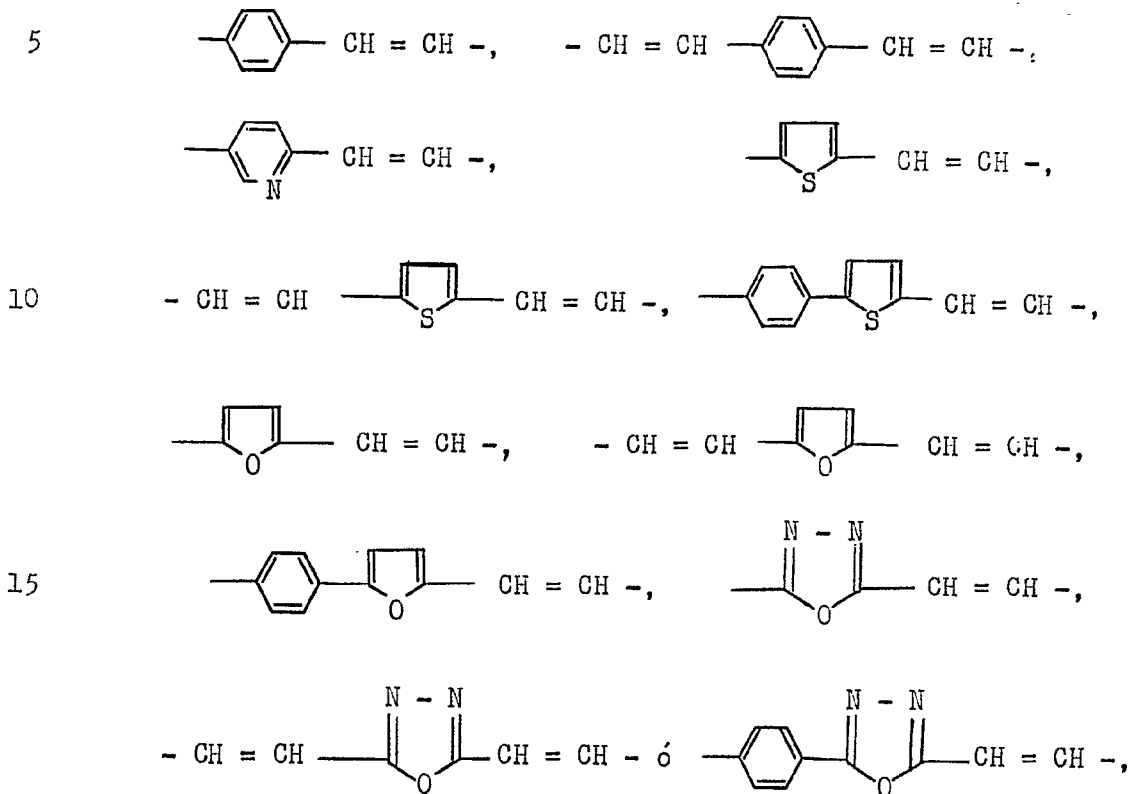
25 donde R_1 y R_2 son como se ha identificado arriba, un gru-
po ariloxazolilo que tiene la fórmula (III),



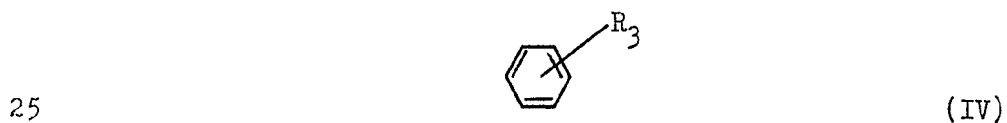
donde A representa un núcleo de benceno o naftaleno que



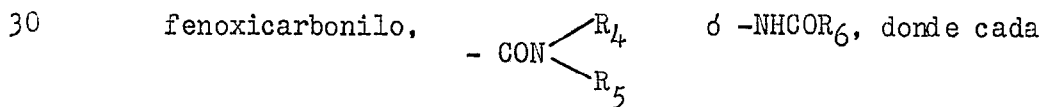
puede estar sustituido por grupos alcohilo o átomos de halógeno, o cuando el grupo bivalente representado por B es



20 X representa el grupo oxazolilo que tiene la fórmula (II), el grupo ariloxazolilo que tiene la fórmula (III), o un grupo arilo que tiene la fórmula (IV),



donde R₃ representa hidrógeno o un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, ciano, hidroxicarbonilo, alcocarbonilo, fenoxicarbonilo,



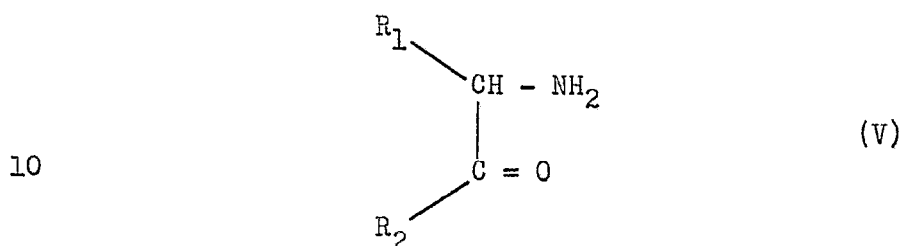
19.11.70

384512

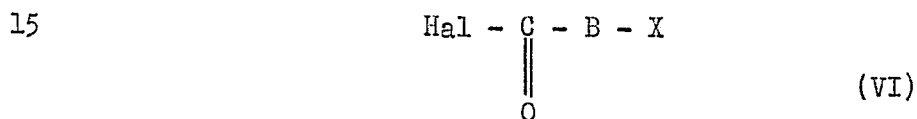


uno de R_4 y R_5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo y R_6 representa un grupo alcoholo o fenilo.

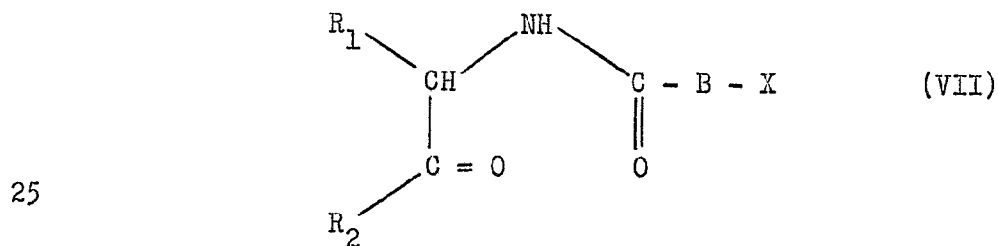
Esta invención proporciona también un método para preparar el derivado de oxazolilo que tiene la fórmula (I), que comprende hacer reaccionar una α -amino cetona que tiene la fórmula (V),



donde R_1 y R_2 son como se ha definido arriba, con un halogenuro de ácido que tiene la fórmula (VI),

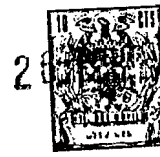


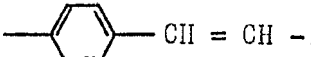
donde B y X son como se ha identificado arriba y Hal significa un átomo de halógeno, en presencia de una base, y ciclar la amida de ácido resultante que tiene la fórmula (VII),

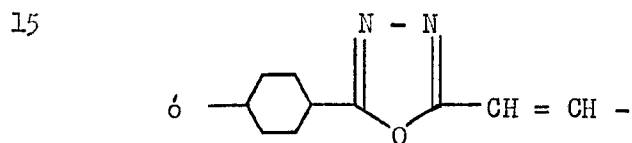
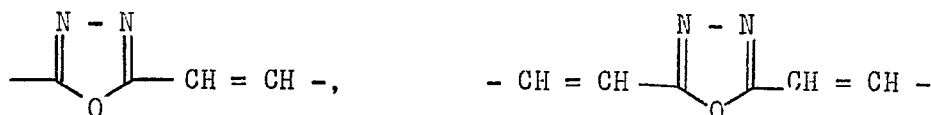
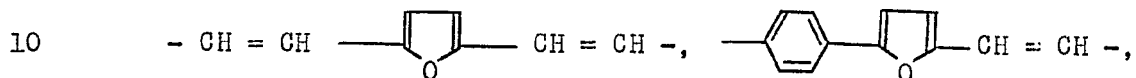
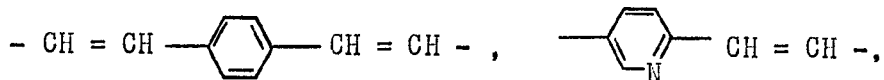


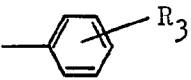
donde R_1 , R_2 , B y X son como se ha identificado arriba, en presencia de un agente deshidratante.

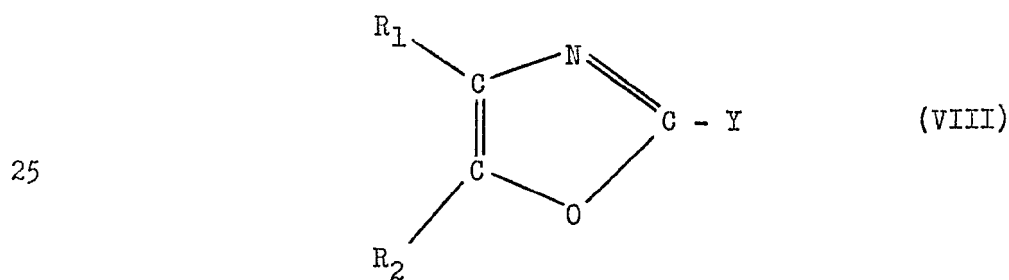
30 Además, el derivado de oxazolilo de la



fórmula (I), en la que B es  -CH = CH - ,



20 y X es  , donde R₃ es como se ha identificado arriba, puede prepararse haciendo reaccionar un p-tolil derivado que tiene la fórmula (VIII),

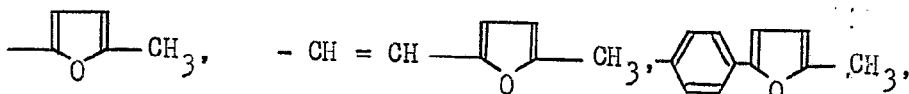
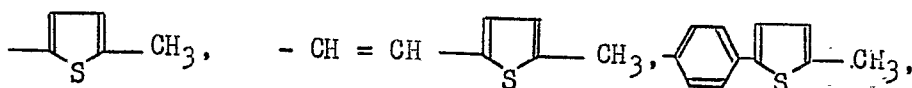
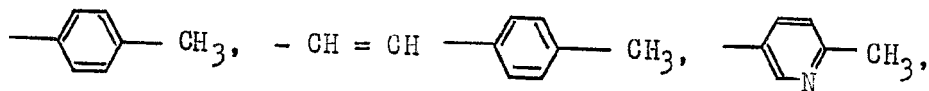


donde R₁ y R₂ son como se ha identificado arriba e Y es

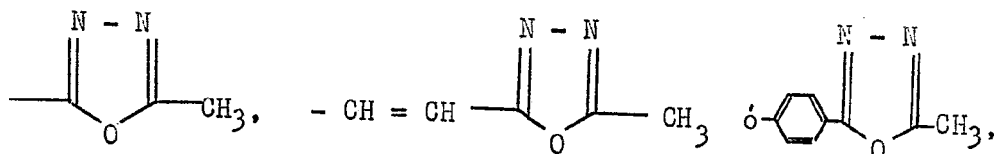
384512



5

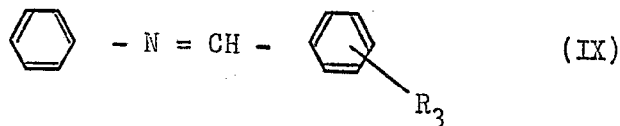


10



con un derivado anílico que tiene la fórmula (IX),

15



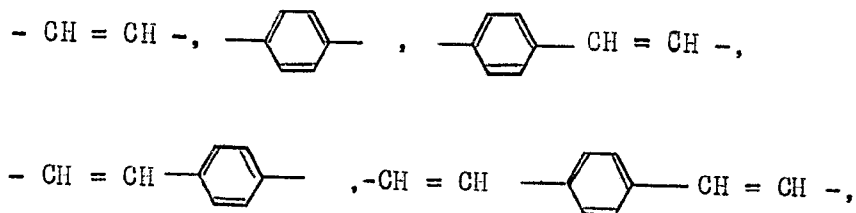
donde R_3 es como se ha identificado arriba, en presencia de una base fuerte en un disolvente polar aprótico.

20

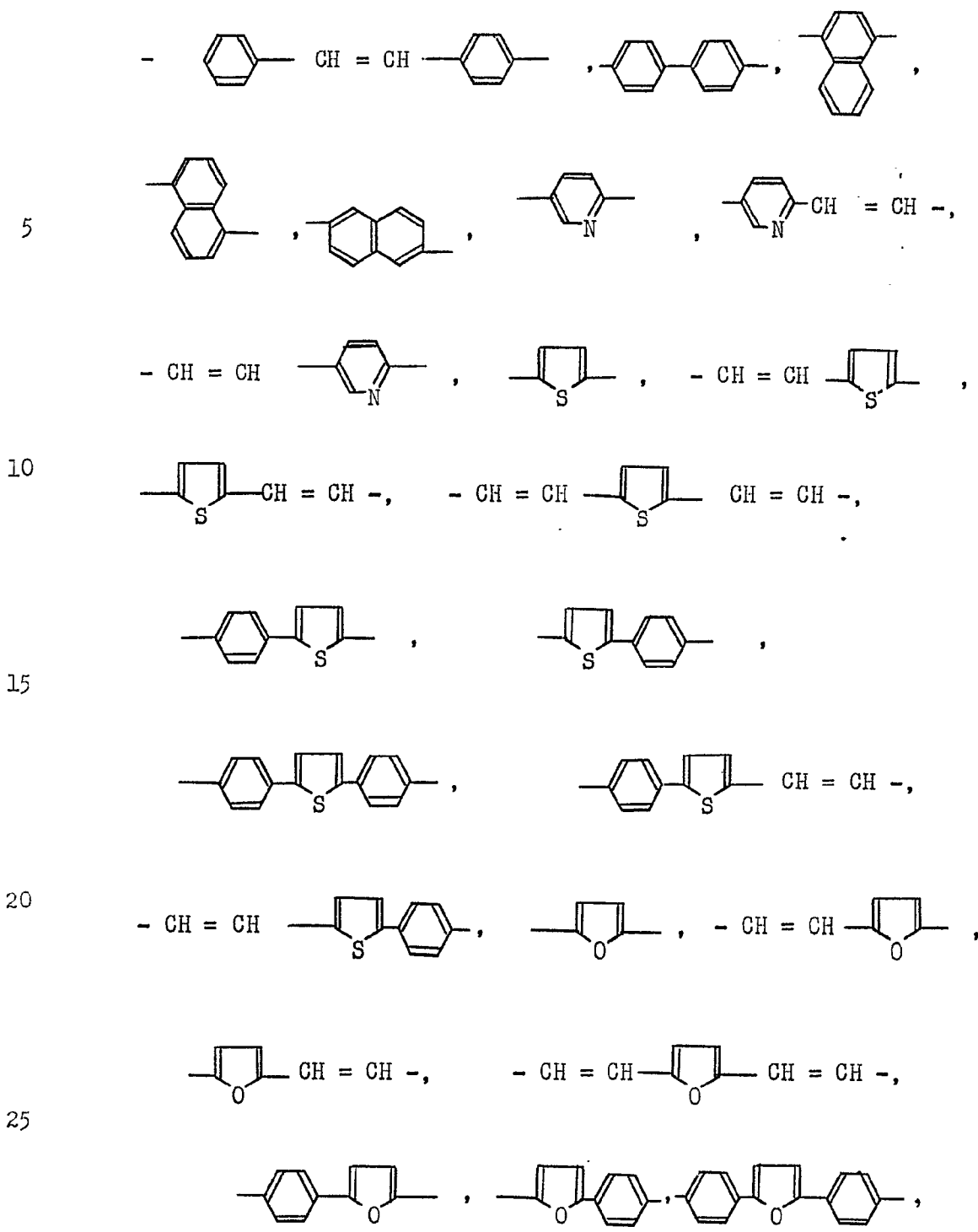
En la presente invención, los términos "alcohilo" y "alcoxi" significan un alcohilo y alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos del grupo bivalente representado por B son

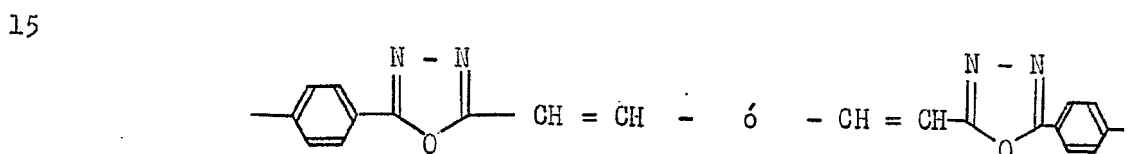
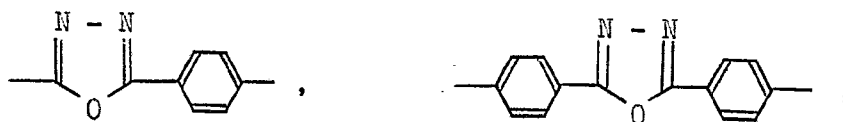
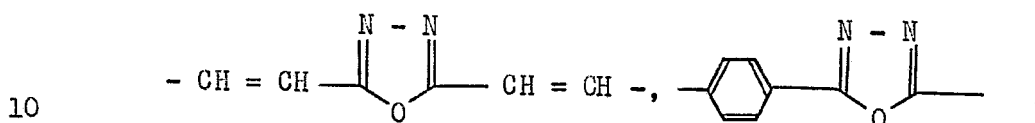
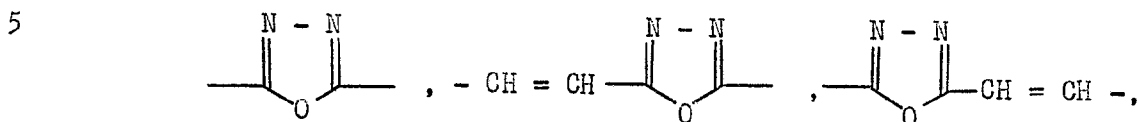
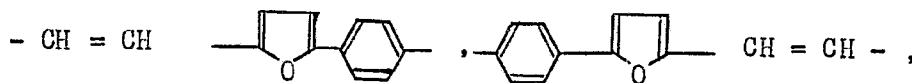
25



19.11.70



384512



20 La presente invención se explicará con detalle a continuación.

25 En la reacción entre la α -aminocetona (V) y el halogenuro de ácido (VI), ejemplos de la base incluyen bicarbonatos alcalinos tales como bicarbonato sódico o bicarbonato potásico, carbonatos alcalinos tales como carbonato sódico o carbonato potásico, hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico, acetatos alcalinos tales como acetato sódico o acetato potásico, piridina y sus derivados metílicos, y trialcoholaminas tales como trietilamina.

30 Pueden utilizarse disolventes adecuados para

19.11.70



hacer la reacción homogénea. Como disolventes, son útiles los siguientes materiales: éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, o dioxano, piridina y sus derivados metílicos, disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida o sulfóxido de dimetilo, y disolventes orgánicos inactivos tales como benceno, tolueno monoclorobenceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, o dicloroetano.

Los disolventes orgánicos inactivos o éteres mencionados arriba se utilizan convenientemente cuando están húmedos o mezclados con agua. En este caso, las α -aminocetonas existen en una capa acuosa y los halogenuros de ácido en una capa orgánica; y puede producirse la condensación interfacial.

La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 20°C y 100°C, y el tiempo requerido es 0,5-8 horas.

En la ciclación o cierre del anillo, ejemplos de los agentes deshidratantes utilizables en la reacción son ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, o ácido tripolifosfórico, compuestos de fósforo tales como pentóxido de fósforo, pentacloruro de fósforo, u oxiclорuro de fósforo, y compuestos de azufre tales como cloruro de tionilo, o cloruro de sulfurilo.

La reacción puede verificarse fácilmente a una temperatura de 100°C o inferior, y el tiempo requerido es 0,5-8 horas.

En la reacción entre el p-tolil derivado (VIII) y el derivado anílico (IX), ejemplos de la base fuerte in

384512



cluyen alcoholatos tales como metilato sódico, etilato sódico, metilato potásico, etilato potásico, terc-butilato sódico, terc-butilato potásico, etc., e hidróxidos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, etc.

5 Ejemplos de los disolventes polares apróticos incluyen dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, triamida hexametilfosfórica, etc.

Una mezcla de p-tolil derivado (VIII) y el derivado anílico (IX) en el disolvente polar aprótico en presencia de la base se calienta a una temperatura no inferior a la temperatura ambiente, preferiblemente a 100°C. Aunque el tiempo de reacción depende de la temperatura de reacción y de la clase y cantidad de la base, usualmente la reacción se completa en 5 horas. La cantidad del derivado anílico (IX) es de 1,0 a 1,2 moles por mol de tolil derivado (VIII), y la cantidad de la base no es inferior a 1 mol por mol del tolil derivado (VIII).

Los derivados de oxazolilo (I) así obtenidos son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos tales como o-diclorobenceno o dimetilformamida, y presentan fluorescencia muy acusada bajo una lámpara ultravioleta o a la luz del sol.

De acuerdo con esta invención, los derivados de oxazolilo de la fórmula I son muy útiles como agentes de abrillantamiento o blanqueo óptico para materiales polímeros orgánicos tales como algodón, lana, acetatos de celulosa, poliésteres, poliolefinas, poliestirenos, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, poliacrilatos, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, resinas de acri-



lonitrilo-butadieno-estireno, resinas alquídicas, resinas
fenólicas, o resinas de melamina. Los materiales polímeros
orgánicos incluyen materiales fibrosos y plásticos. En
aplicación de dichos derivados (I) a las fibras o textiles
5 de materiales polímeros orgánicos arriba mencionadas, aque-
llos se emplean preferiblemente en dispersión acuosa. Más
concretamente, se dispersa en agua uno de dichos derivados
(I) y las fibras o textiles se sumergen en la dispersión
acuosa resultante y luego se calienta el total. Después
10 del tratamiento (método de "teñido en dispersión"), el
derivado (I) se introduce en las fibras o materiales tex-
tiles, los cuales quedan así abrillantados ópticamente.

Estos derivados (I) se fijan también sobre
las fibras o materiales textiles por el método siguiente
15 (método "termosol"):

Las fibras o materiales textiles se sumergen
en la misma dispersión acuosa que en el método de "teñido
en dispersión" para absorber una cierta cantidad de dicha
dispersión, y luego se calientan a más de 100°C después
20 del pre-secado.

Por este procedimiento, dicho derivado (I) que
da termo-fijado sobre las fibras o textiles, o bien in-
troducido en éstos.

Estas aplicaciones pueden llevarse a cabo
25 eficientemente utilizando aditivos tales como agentes
tenso-activos, vehículos, agentes coadyuvantes, o aná-
logos, así como también utilizando agentes oxidantes o
agentes de blanqueo.

Estas aplicaciones son también efectivas cuan-
do se combinan con otros tratamientos tales como acabado
30

384512

26



con resina o teñido.

De acuerdo con esta invención, dichos derivados (I) son muy estables al calor y por consiguiente pueden incorporarse en los polímeros orgánicos fundidos, los cuales dan, después de hilados, las fibras ópticamen-
5 te abrillantadas. Este método recibe el nombre de método de "coloración en masa" o "teñido por aditivación".

De acuerdo con esta invención, dichos derivados (I) pueden utilizarse también para abrillantar o blanquear
10 ópticamente plásticos o resinas por técnicas convencionales tales como los métodos de "mezclado en seco", de "mezcla madre", o de "recubrimiento".

De acuerdo con esta invención, dichos derivados (I) pueden añadirse a un pre-polímero, solos o junto
15 con otros aditivos, lo que produce un polímero ópticamente abrillantado después de la polimerización o copolimerización.

Como se ha mencionado, los derivados (I) de esta invención son excelentemente efectivos como agentes
20 de abrillantamiento óptico para materiales polímeros orgánicos y la cantidad de los derivados (I) utilizada es muy pequeña; por ejemplo, cuando un material polímero orgánico contiene 0,001-0,05% en peso de uno de dichos compuestos, está suficientemente abrillantado o blanqueado
25 ópticamente para alcanzar los propósitos de esta invención.

Pueden obtenerse resultados más útiles si se utilizan en una cantidad mayor de la anterior.

Como se ha indicado arriba, la práctica de esta invención puede llevarse a cabo en cualquier etapa
30

384512



antes o después del moldeo.

La presente invención se explicará haciendo referencia a los ejemplos que siguen, los cuales, por supuesto, no deben limitar el alcance de la invención. En los ejemplos que siguen, las partes y porcentajes se expresan en peso, la dimetilformamida se escribe abreviadamente DMF y el alcohol etílico EtOH.

Preparación del derivado de oxazolilo (I)

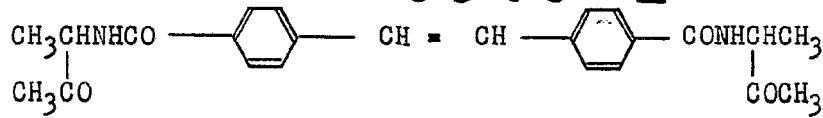
10 Ejemplo 1

Una solución caliente que contenía 30,5 g de cloruro del ácido estilbena-4,4'-dicarboxílico y 1200 ml de dioxano se añadió gota a gota a una solución que contenía 27,2 g de clorhidrato de α -metil- α -aminoacetona preparado de acuerdo con el método descrito en Helv. Chim. Acta, 33, 1217-26 (1950), y 600 ml de agua, agitando mientras tanto enérgicamente. Durante la adición de dicha solución, se añadió también una solución acuosa al 10% de carbonato sódico, para ajustar el pH a 7-8. Después de ello, se calentó la mezcla en un baño durante una hora, y se enfrió para depositar precipitados, los cuales se separaron por filtración, se lavaron con una solución acuosa al 10% de carbonato sódico, se volvieron a lavar con agua hasta que el filtrado fué neutro, y se secaron. Se obtuvieron así 31,3 g de 4,4'-bis[N-(α -acetil)carbamoil]estilbena, que tenía la fórmula

19.11.70



384512



5 en estado de polvo cristalino blanco. Rendimiento: 77%;
 punto de fusión: 218-220°C (se descompone).

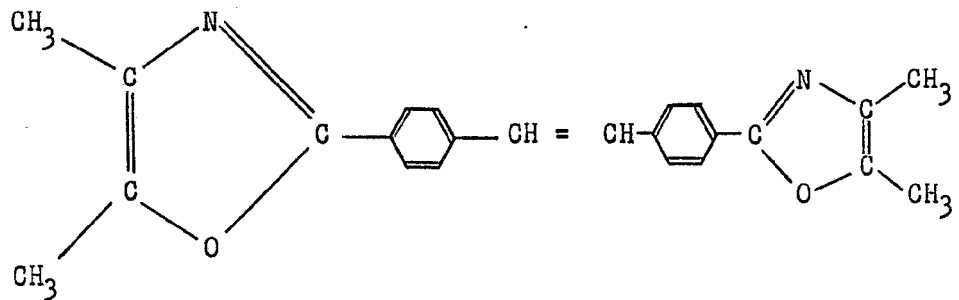
Análisis elemental

Calculado (como $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$): C, 70,91%; H, 6,45%;
 N, 6,89%

10 Encontrado: C, 70,51%; H, 6,30% N, 6,98%

40,6 g del derivado de estilbeno obtenido arriba se disolvieron en 300 ml de ácido sulfúrico concentrado a una temperatura no superior a 30°C, y la solución se agitó durante 2 horas a 30°C y se vertió en 1,2 lt. de agua de hielo. Los precipitados depositados se separaron por filtración, se lavaron con agua hasta que el filtrado fué neutro, y se secaron. De este modo se obtuvieron 25,9 g de 4,4'-bis(4,5-dimetiloxazol-2-il)estilbeno que tenía la fórmula

20



25

en estado de polvo cristalino amarillo. Rendimiento: 70%;
 punto de fusión: 266°-268°C (recristalizado en DMF, lo que se indica más adelante como p. f. 266°-268°C (DMF) en los Ejemplos que siguen).

384512



Análisis elemental

Calculado (como $C_{24}H_{22}N_2O_2$): C, 77,81%; H, 5,99%; N, 7,56%

Encontrado: 77,54 6,03 7,55

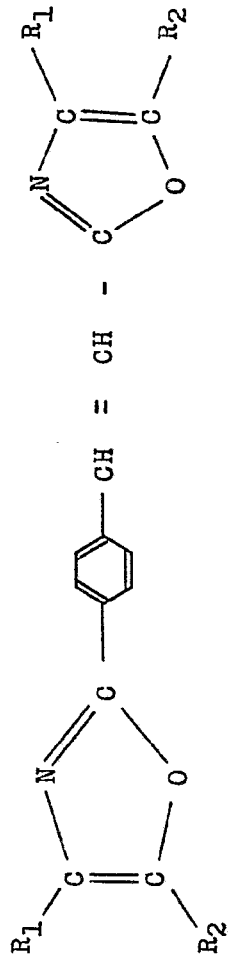
5 La solución en DMF del producto obtenido exhibe fluorescencia azul intensa.

Ejemplos 2-36

10 De acuerdo con el método similar al del Ejemplo 1, se obtuvieron los siguientes derivados de oxazolilo.



384512



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	p.f. (°C)	Fluorescencia en disolvente
2	H-	CH ₃ -	197 - 199 (DMF)	Azul (DMF)
3	CH ₃ -	CH ₃ -	214 - 216 (DMF)	" (")
4	H	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	173 - 175 (DMF acuosa)	" (")
5	CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	202 - 204 (DMF)	" (")
6	H-		219 - 221 (DMF)	" (")
7	CH ₃ -		214 - 216 (DMF)	" (")



384512

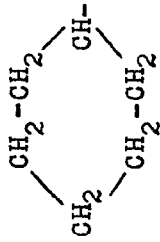
	CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	228 - 230 (EtOH)	Azul	(DMF)
15			228 - 230 (EtOH)	Azul	(DMF)
16	H-		254 - 256 (DMF)	Azul verdoso	(DMF)
17	CH ₃ -		249 - 252 (DMF)	" "	(")
18	CH ₃ -		252 - 254 (DMF)	" "	(")
19	H-		284 - 285 (DMF)	" "	(")
20	H-		257 - 258 (DMF)	" "	(")
21	H-		270 - 271 (DMF)	Azul verdoso	(")
22			260 - 262 (DMF)	" "	(")

19.11.70

19.11.70

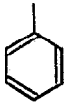
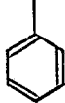

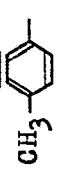

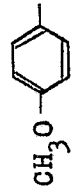
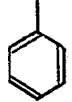
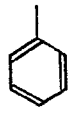
384512



Ejemplo núm.	R ₁	R ₂	p.f. (°C)	Fluorescencia en disolvente
23	H-	CH ₃ -	249 - 250 (DMF)	Azul (DMF)
24	H-		225 - 227 (EtOH)	" (")
25	CH ₃ -	CH ₃ -	266 - 268 (DMF)	" (")
26	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃	182 - 185 (DMF)	" (")
27	CH ₂ CH ₂ -	CH ₂ CH ₂ -	254 - 256 (DMF acuosa)	" (")

384512


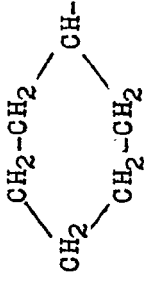


28	H-		245 - 246 (DMF)	Azul	(DMF)
29	CH ₃ -		240 - 241 (DMF)	"	(")
30	H-		276 - 277 (DMF)	Azul verdoso	(")
31	H-		248 - 249 (DMF)	Azul	(")
32	H-		261 - 262 (DMF)	Azul verdoso	(")
33	CH ₃ -		256 - 257 (DMF)	"	(")
34			290 - 292 (DMF)	"	(")

384512

26



35		279 - 280 (DMF)	Azul verdoso	(DMF)
36		225 - 227 (EtOH)	" "	(")

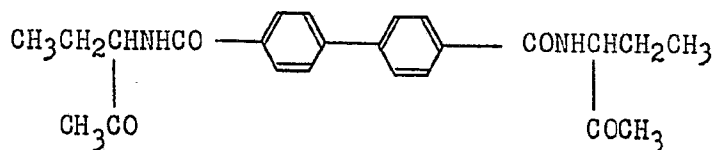
384512



Ejemplo 37

Una solución caliente que contenía 27,9 g de cloruro del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico y 300 ml de dioxano se añadió, gota a gota, a una solución que
5 contenía 30,3 g de clorhidrato de α -etil- α -aminocetona, preparado de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, y 600 ml de agua, mientras que se agitaba enérgicamente. Durante la adición de dicha solución, se añadió a la misma una solución acuosa al 10% de carbonato sódico para
10 ajustar el pH a 7-8. Después de ello, la mezcla se calentó durante 1 hora en un baño, y se enfrió para depositar precipitados, los cuales se separaron por filtración, se lavaron con una solución acuosa al 10% de carbonato sódico, se lavaron nuevamente con agua hasta que el filtrado
15 fué neutro, y se secaron. Se obtuvieron así 29,4 g. de 4,4'-[N-(α -acetil-n-propil)carbamoil]bifenilo, que tenía la fórmula,

20



en estado de polvo cristalino blanco. Rendimiento:

25

72%; p.f.: 190^o-192^oC.

Análisis elemental

Calculado (como C₂₄H₂₈N₂O₄): C, 70,57%; H, 6,91%, N, 6,86%

Encontrado: 70,51 6,80 6,98

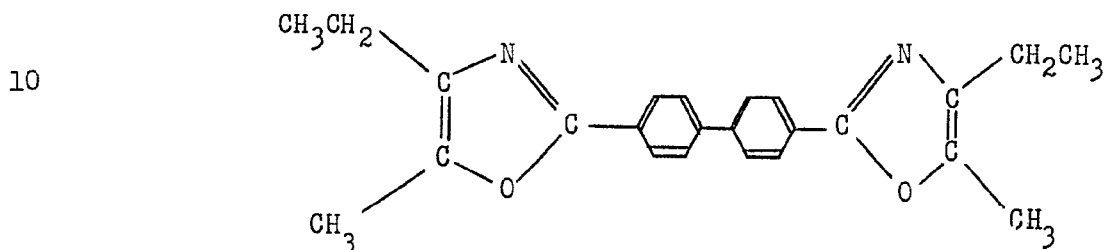
30

40,8 g del derivado de bifenilo obtenido

19.11.70



arriba se disolvieron en 300 ml de ácido sulfúrico a una temperatura no superior a 30°C, y la solución se agitó durante media hora a 30°C y se vertió en 4,8 l. de agua de hielo. Los precipitados depositados se separaron por filtración, se lavaron con agua hasta que el filtrado tuvo reacción neutra, y se secaron. De este modo se obtuvieron 35,0 g de 4,4'-bis(4-etil-5-metiloxazol-2-il)bifenilo, que tenía la fórmula,



15 en el estado de polvo cristalino amarillo. Rendimiento: 94%; p.f. 175°-177°C (DMF).

Análisis elemental

Calculado (como $C_{24}H_{24}N_2O_2$): C, 77,39%; H, 6,50%; N, 7,52%

20 Encontrado: 77,54 6,43 7,55

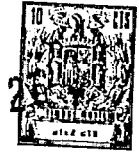
La solución en DMF del producto obtenido exhibe una intensa fluorescencia azul violeta.

Ejemplos 38-73

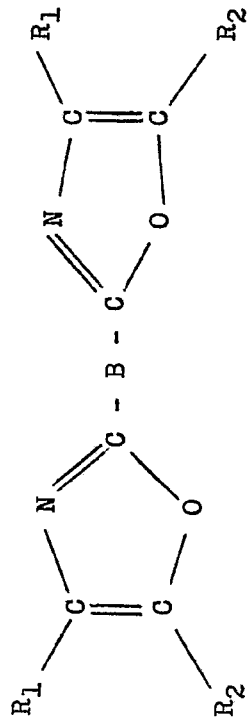
25 De acuerdo con un método similar al del Ejemplo 37, se obtuvieron los siguientes derivados de oxazolilo.

19.11.70

384512



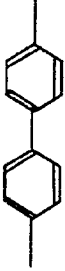
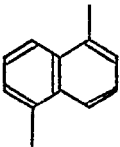
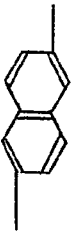
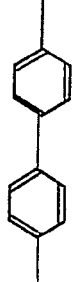
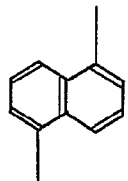
Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
38	H-	CH ₃ -		242 - 243 (EtOH)	Azul violeta (EtOH)
39	H-	CH ₃ -		142 - 144 (EtOH)	" "
40	H-	CH ₃ -		255 - 257 (DMF)	" "



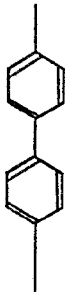

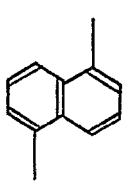
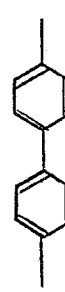
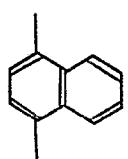
3845 12

2



41	CH ₃ -	CH ₃ -		253 - 254 (DMF)	Azul violeta	(EtOH)
42	CH ₃ -	CH ₃ -		266 - 268 (DMF)	"	(")
43	CH ₃ -	CH ₃ -		258 - 260 (DMF)	"	(")
44	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ -		175 - 177 (DMF)	"	(")
45	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ -		162 - 164 (DMF)	"	(")

19.11.70

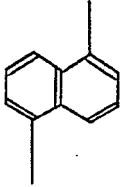

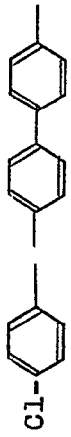
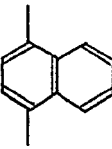
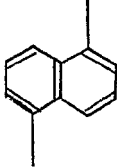
46	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$		151 - 153 (EtOH)	Azul violeta	(EtOH)
47	$\begin{array}{c} \text{H}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		127 - 129 (EtOH)	"	(")
48	$\begin{array}{c} \text{H}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		114 - 115 (EtOH)	"	(")
49	$\begin{array}{c} \text{H}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		220 - 222 (DMF)	Azul	(")
50	$\begin{array}{c} \text{H}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		167 - 169 (DMF acuosa)	"	(")

384512



384512



51	H-		257 - 260 (DMF)	Azul	(EtOH)
52	H-		227 - 229 (DMF)	"	(")
53	H-		275 - 277 (DMF)	"	(")
54	H-		225 - 227 (DMF)	"	(")
55	H-		> 300 (DMF)	"	(EtOH)

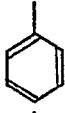
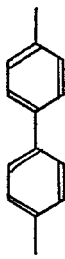
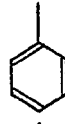
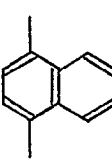
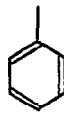
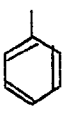
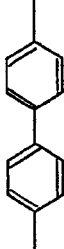
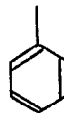
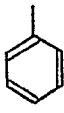
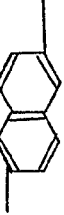
384512



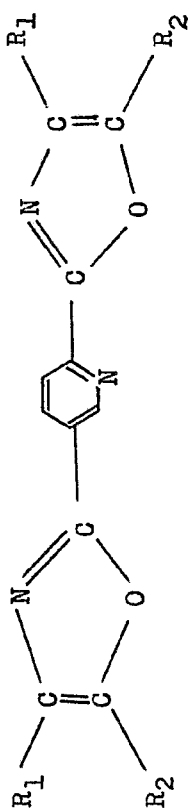
			283 - 284 (DMF)	Azul	(EtOH)
56	H-	<chem>Clc1ccc2ccccc2c1</chem>			
57	H-	<chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem>	223 - 225 (DMF)	"	(")
58	H-	<chem>Cc1ccc2c(c1)ccc3ccccc23</chem>	170 - 171 (EtOH)	"	(")
59	H-	<chem>COc1ccc2ccccc2c1</chem>	283 - 285 (DMF)	"	(")
	H-	<chem>Cc1ccc2c(c1)ccc3ccccc23</chem>	> 300 (DMF)	"	(")
60	H-	<chem>COc1ccc2ccccc2c1</chem>	> 300 (DMF)	"	(")

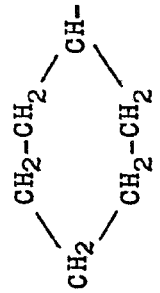
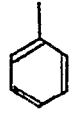
384512



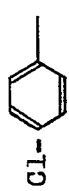
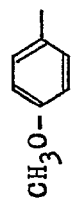
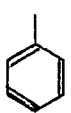
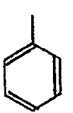
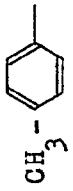
61	CH ₃ -			215 - 216 (DMF)	Azul	(EtOH)
62	CH ₃ -			162 - 163 (EtOH)	"	(")
63				287 - 289 (DMF)	Azul verdoso	(")
64				272 - 274 (DMF)	"	(")

384512



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
65	H-	CH ₃ -	248 - 249 (EtOH acuoso)	Azul violeta (EtOH)
66	CH ₃ -	CH ₃ -	265 - 266 (EtOH acuoso)	" "
67	H-		198 - 200 (EtOH acuoso)	" "
68	H-		249 - 251 (DMF)	" "



		280 - 281 (DMF)	Azul	(EtOH)
69	H- 	> 300 (DMF)	"	(")
70	H- 	> 300 (DMF)	"	(")
71	CH3- 	245 - 246 (DMF)	"	(")
72		> 300 (DMF)	"	(")
73		> 300 (DMF)	"	(")

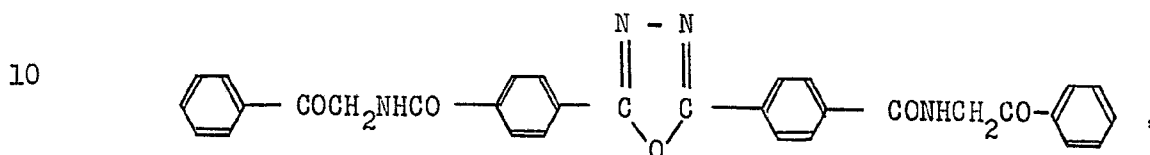
384512

26



Ejemplo 74

De acuerdo con un método similar al del Ejemplo 1, se condensaron 34,7 g de dicloruro del ácido 1,3,4-oxadiazol-2,5-dicarbóxico con 37,6 g de clorhidrato de β -amino-acetofenona para dar 48,7 g de 1,3,4-oxadiazol-2,5-dicarbonil-N-(α -benzoilmetil)amida que tenía la fórmula siguiente,



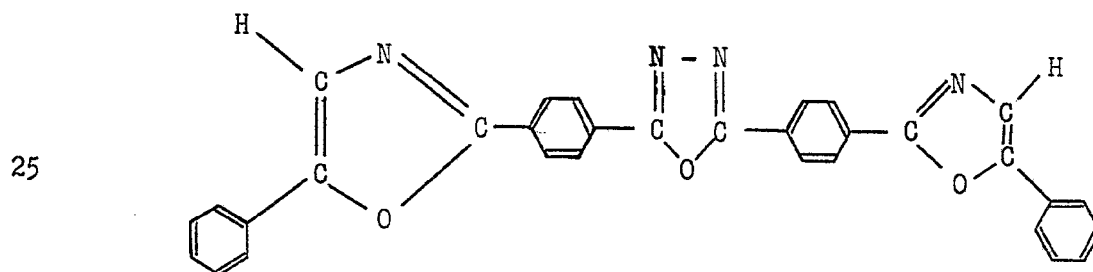
Rendimiento: 89,5%; p.f.: 266^o-268^oC.

Análisis elemental:

15 Calculado (como C₃₂H₂₄N₄O₅): C, 70,58%; H, 4,44%; N, 10,29%
 Encontrado: 70,77 4,81 10,57

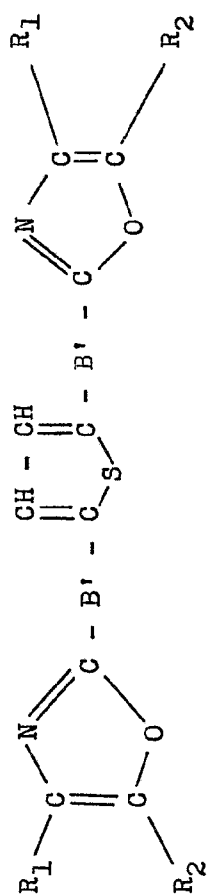
54,4 gramos de la 1,3,4-oxadiazol-2,5-dicarbonil-N-(α -benzoil-metil)amida así obtenida se deshidrataron como en el Ejemplo 1, para obtener 46,3 g de 2,5-bis [p-(5-feniloxazol-2-il)fenil]-1,3,4-oxadiazol, que tenía la fórmula siguiente:


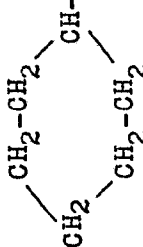
20



Rendimiento: 91,0%; p.f.: >300^oC (DMF).

19.11.70



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B'	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
75	H-	CH ₃ -	-	137... 138 (EtOH acuoso)	Azul-violeta (DMF)
76	H-	CH ₃ -		175 - 176 (EtOH)	Azul (")
77	CH ₃ -	CH ₃ -	-	154 - 155 (EtOH acuoso)	Azul-violeta (")
78	H-		-CH=CH-	128 - 130 (EtOH)	Azul (")

384512



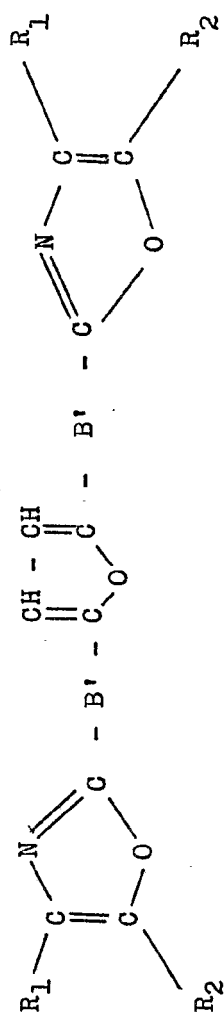
384512



79	H-		-	138 - 140 (EtOH)	Azul	(DMF)
80	H-			177 - 179 (EtOH)	Azul verdoso	(")
81	H-		-CH=CH-	184 - 186 (DMF)	"	(")
82	H-		-	154 - 156 (EtOH)	Azul	(")
83	CH ₃ -			172 - 174 (EtOH)	Azul-verdoso	(")
84			-	199 - 200 (DMF)	Azul	(")
85				237 - 239 (DMF)	Azul	(")

19.11.70

384512



Fluorescencia en Disolvente

Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B ¹	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
86	H-	CH ₃ -		209 - 211 (EtOH)	Azul (EtOH)
87	CH ₃ -	CH ₃ -		226 - 228 (EtOH)	" (")
88	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH=CH-	203 - 204 (EtOH)	" (")
89	H-			149 - 151 (EtOH)	" (")

384512

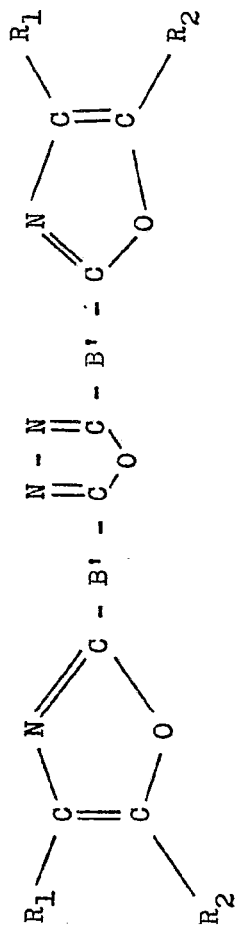
20



				Azul verdoso	(EtOH)
90	H-			211 - 212 (DMF)	
91	H-		-CH=CH-	187 - 189 (DMF)	"
92	H-			242 - 244 (DMF)	"
93	CH ₃ -			215 - 217 (DMF)	"
94				271 - 272 (DMF)	"
95			-CH=CH-	248 - 249 (DMF)	"

384512

26



Fluorescencia en Disolvente

Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B'	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
96	H-	CH ₃	-	265 - 267 (EtOH)	Azul-violeta (DMF)
97	CH ₃ -	CH ₃ -	-	282 - 285 (EtOH)	" " (")
98	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ -		256 - 257 (DMF)	" " (")
99	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH=CH-	297 - 300 (DMF)	Azul (")
100	H-			202 - 204 (EtOH)	" (")
101	H-		-	277 - 279 (DMF)	" (")



Number	Substituent	Core Structure	IR (cm ⁻¹)	Color	Solvent
102	H-		> 300 (DMF)	Azul verdoso	(DMF)
103	H-		> 300 (DMF)	"	(")
104	H-		> 300 (DMF)	"	(")
105	H-		> 300 (DMF)	"	(")
106	CH ₃ -		> 300 (DMF)	"	(")
107		-	> 300 (DMF)	Azul	(")
108		-CH=CH-	> 300 (DMF)	Azul verdoso	(")

19.11.70

384512

26



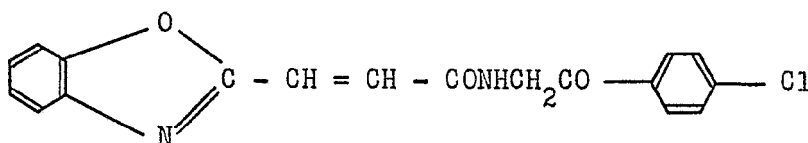
Ejemplo 109

Una mezcla de 20,8 g de cloruro del ácido β -(benzoxazol-2-il)-acrílico obtenido de acuerdo con el método convencional y 20,8 g de α -amino-p-cloroacetofeno

5 na en 200 ml de dimetilformamida se calentó a 50^o-60^oC en un baño y se añadieron gota a gota a la mezcla 45 g de trietilamina mientras que se agitaba enérgicamente. Después de ello, la mezcla se mantuvo a 70^o-80^oC durante 2 horas y se dejó en reposo. Después de enfriar, la mezcla

10 de reacción se vertió en 500 ml de agua para depositar precipitados, los cuales se separaron por filtración, se lavaron con agua y se secaron. De este modo, se obtuvieron 26,6 g de β -(benzoxazol-2-il)acrilamida que tenía la fórmula,

15



en estado de polvo cristalino de color pardo claro. Rendimiento: 78%; p. f.: 215^o-217^oC.

20

Análisis elemental

Calculado (como $C_{18}H_{13}N_2O_3$): C, 63,44%; H, 3,85%; N, 8,22%

Encontrado: 63,21 3,92 8,07

25

34,1 gramos del derivado de acrilamida obtenido arriba se disolvieron en 150 g. de ácido polifosfórico mantenido a 100^oC mientras que se agitaba. La temperatura se elevó a 130^o-140^oC y la mezcla se mantuvo durante 1 hora al mismo nivel de temperatura.

30

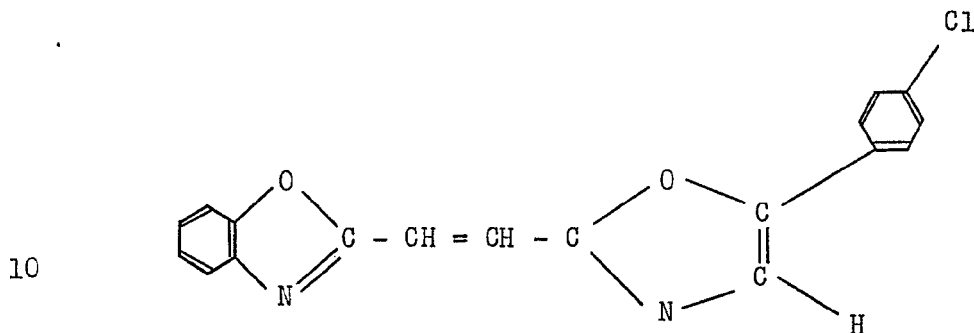
Después de enfriar a una temperatura no superior a 100^oC, la mezcla de reacción se vertió en 300 g. de agua de hielo y la mezcla resultante se agitó durante

19.11.70



aproximadamente 1 hora. Los precipitados depositados se separaron por filtración, se lavaron con agua hasta que el filtrado fué neutro, y se secaron. Así se obtuvieron 28,1 g del compuesto que tenía la fórmula,

5



en estado de polvo cristalino amarillo. Rendimiento: 87%,
p.f.: 176^o-177^oC (etanol).

15

Análisis elemental

Calculado (como C₁₈H₁₁N₂O₂Cl): C, 66,98%; H, 3,44%; N, 8,68%

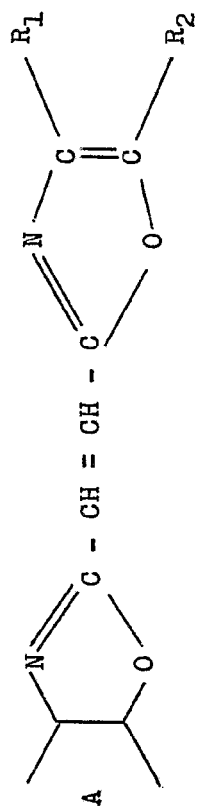
Encontrado: 66,79 3,51 8,71

Las soluciones del producto obtenido en etanol, benceno y DMF exhibían fluorescencia azul intensa.

20

Ejemplos 110-221

De acuerdo con un método similar al del Ejemplo 109, se obtuvieron los siguientes derivados de oxazolilo.


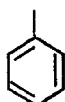
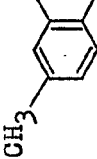
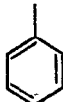

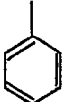
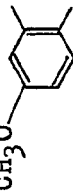
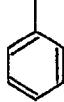
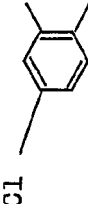
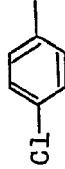







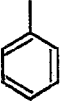
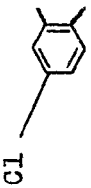

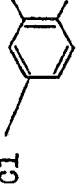

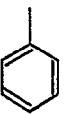
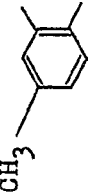
Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	A	p. f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
110	H-	CH ₃ -		132 - 134 (EtOH acuoso)	Violeta-azul (EtOH)
111	CH ₃ -	CH ₃ -		142 - 143 (EtOH. acuoso)	" (")
112	CH ₃ -	CH ₃ -		162 - 163 (EtOH acuoso)	" (")
113	$\underbrace{\text{CH}_2\text{CH}_2-}_{2}$	$\underbrace{\text{CH}_2\text{CH}_2-}_{2}$		147 - 148 (EtOH acuoso)	" (")
114	$\underbrace{\text{CH}_2\text{CH}_2-}_{2}$	$\underbrace{\text{CH}_2\text{CH}_2-}_{2}$		97 - 100 (EtOH acuoso)	" (")

384512

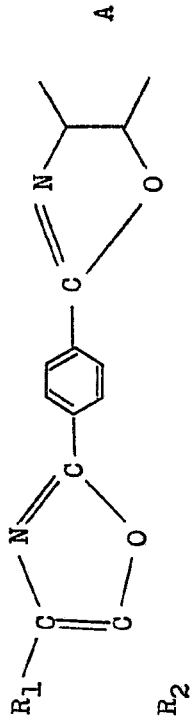





115	H-	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $		101 - 103 (EtOH. acuoso)	Violeta-azul (EtOH)
116	H-			148 - 150 (EtOH)	" " (")
117	H-			143 - 145 (EtOH acuoso)	" " (")
118	H-			161 - 163 (EtOH)	Azul verdoso (")
119	H-			170 - 172 (EtOH)	" " (")
120	H-			176 - 177 (EtOH)	Azul (")
121	H-			146 - 148 (EtOH acuoso)	Violeta-azul (")

Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	159 - 161 (EtOH)	Azul verdoso (EtOH)
122	H-			Azul verdoso (EtOH)
123	CH ₃ -			Azul (")
124	CH ₃ -			" (")
125				" (")

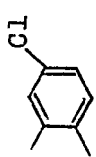
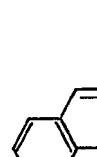
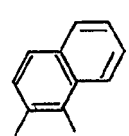
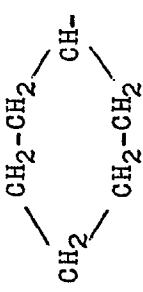
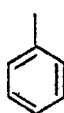
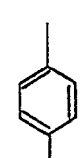
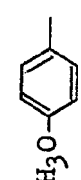
3845 12



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	A	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
126	H-	CH ₃ -		189 - 190 (DMF)	Azul-violeta (EtOH)



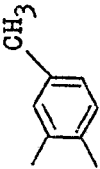
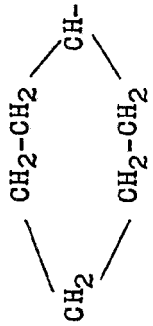

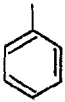
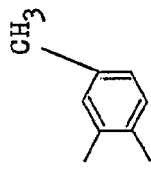

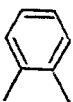


127	CH ₃ -	CH ₃ -				211 - 213 (DMF)	Azul-violeta	(EtOH)			
128	CH ₃ -	CH ₃ -				196 - 197 (DMF)	"	(")			
129	H-					173 - 175 (EtOH)	"	(")			
130	H-					190 - 191 (DMF)	Azul	(")			
131	H-					200 - 202 (DMF)	"	(")			
132	H-					225 - 227 (DMF)	"	(")			

19.11.70

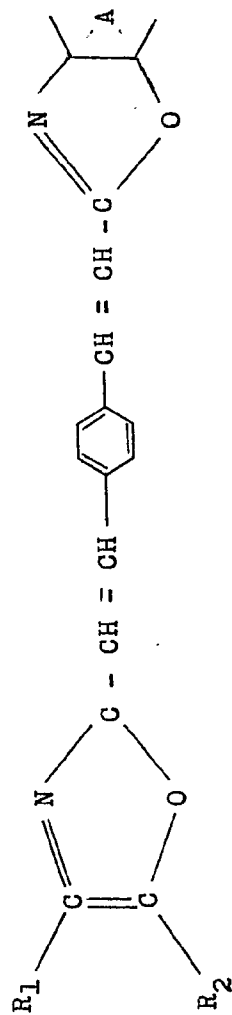
3845 12



143	CH ₃ -	CH ₃ -		122 - 124 (EtOH)	Azul violeta	(DMF)
144	H-			144 - 147 (EtOH)	"	(")
145	H-			169 - 170 (DMF)	Azul	(")
146	H-			233 - 235 (DMF)	Azul verdoso	(")

19.11.70

19.11.70



Fluorescencia en Disolvent

p.f. (°C)

A

R₂

R₁

Ejemplo Núm.

147	H-	CH ₃ -		181 - 182 (DMF acuosa)	Azul	(DMF)
148	CH ₃ -	CH ₃ -		200 - 202 (DMF acuosa)	"	(")
149	CH ₃ -	CH ₃ -		195 - 197 (DMF acuosa)	"	(")
150	H-			172 - 175 (EtOH)	"	(")

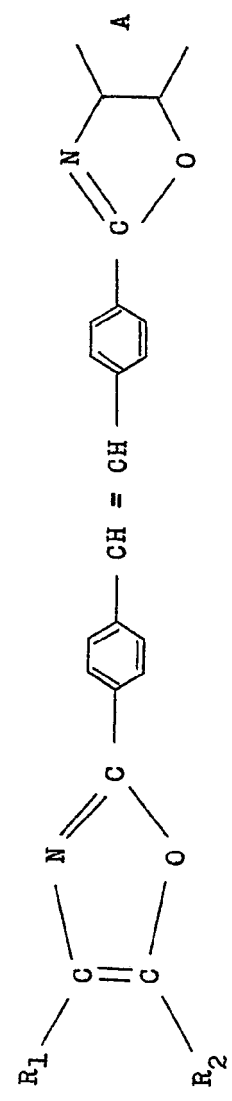
204317



384512



			200 - 201 (DMF)	Azul verdoso	(DMF)
151	H-			"	"
152	H-		208 - 210 (DMF)	"	"
153	H-		210 - 211 (DMF)	"	"
154	CH ₃ -		200 - 202 (DMF acuosa)	"	"
155			190 - 191 (DMF)	"	"
156			216 - 217 (DMF)	"	"



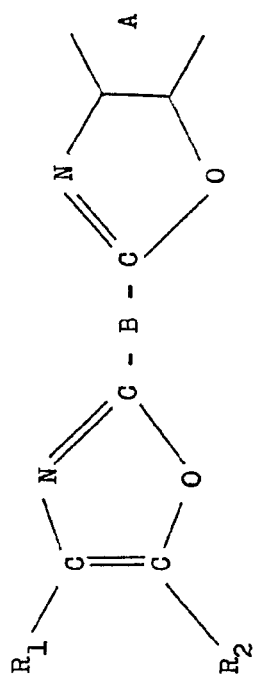
Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	A	p.f. (°C)	Fluorescencia en disolvente
157	H-	CH ₃ -		214 - 216 (DMF)	Azul (DMF)
158	CH ₃ -	CH ₃ -		218 - 220 (DMF acuosa)	"
159	CH ₃ -	CH ₃ -		208 - 209 (EtOH)	"
160	H-			179 - 181 (EtOH)	"

19.11.70

384512



				Azul verdoso	(DMF)
161	H-			"	201 - 202 (DMF)
162	H-			"	203 - 205 (DMF)
163	H-			"	232 - 235 (DMF)
164	CH ₃ -			"	211 - 212 (DMF)
165				"	242 - 244 (DMF)
166				"	224 - 225 (DMF)



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	A	B	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
167	H-	CH ₃ -			191 - 193 (DMF)	Azul-violeta (EtOH)
168	CH ₃ -	CH ₃ -			166 - 167 (EtOH)	" "
169	CH ₃ -	CH ₃			203 - 204 (DMF)	" "
170	H-				162 - 165 (EtOH)	Azul



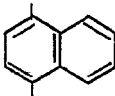

19.11.70

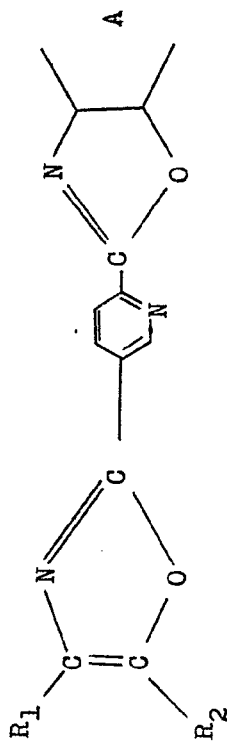
171	H-			144 - 145 (EtOH)	Azul	(EtOH)
172	H-			192 - 193 (DMF)	"	(")
173	H-			226 - 227 (DMF)	"	(")
174	H-			236 - 237 (DMF)	"	(")
175	CH ₃ -			148 - 150 (DMF acuosa)	"	(")
176				215 - 216 (DMF)	Azul verdoso	(")


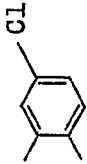
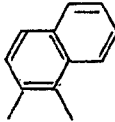
384512





177					158 - 160 (DMF)	Azul verdoso (EtOH)
-----	---	---	---	--	-----------------	---------------------



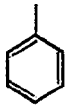

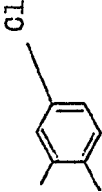
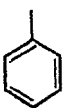
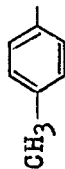
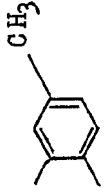
Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	A	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
178	H-	CH ₃ -		214 - 216 (EtOH)	Violeta (EtOH)
179	CH ₃ -	CH ₃ -		236 - 237 (EtOH)	Azul-violeta (")
180	CH ₃ -	CH ₃ -		215 - 217 (EtOH)	" (")

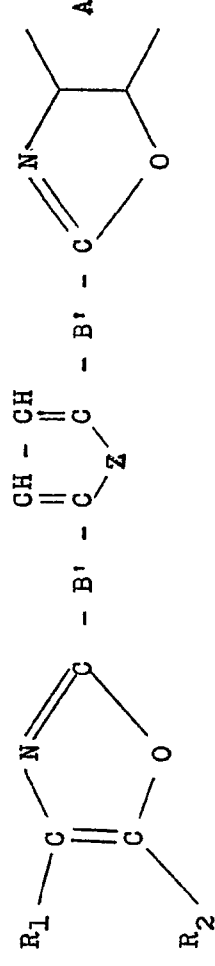
3845 12 26


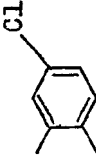


			187 - 189 (DMF acuoso)	Azul-violeta	(EtOH)
181	H-				
182	H-		210 - 212 (DMF)	Azul	(")
183	H-		212 - 215 (DMF)	"	(")
184	H-		225 - 226 (DMF)	"	(")
185	H-		248 - 250 (DMF)	"	(")
186	CH ₃ -		208 - 210 (EtOH)	"	(")

384512

187				255 - 256 (DMF)	Azul	(EtOH)
188				235 - 237 (DMF)	"	(")



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B'	Z	A	p.f.(°C)	Fluorescencia en Disolvente
189	H-	CH ₃ -	-	S		119 - 120	(EtOH) Azul-violeta (DMF)
190	H-	CH ₃ -	-	S		136 - 138	(EtOH) " " (")

19.11.70



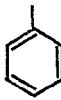




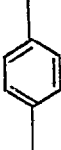
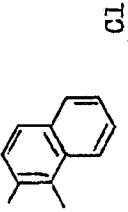
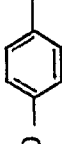
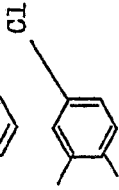
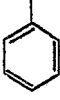
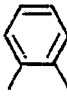
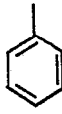
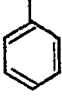
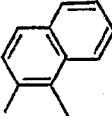
384512



191	CH ₃ -	CH ₃ -	-	S		138 - 139 (EtOH acuoso)	Azul-violeta (DMF)
192	CH ₃ -	CH ₃ -	-	S		142 - 143 (EtOH)	" (")
193	CH ₃ -	CH ₃ -		S		163 - 165 (EtOH)	Azul (")
194	H- CH ₂	CH ₂ -CH ₂	-	S		109 - 110 (EtOH acuoso)	Azul-violeta (")
195	H-		-	S		133 - 135 (DMF)	Azul (")
196	H-			S		160 - 163 (DMF)	Azul verdoso (")
197	H-			S		158 - 160 (DMF)	" (")

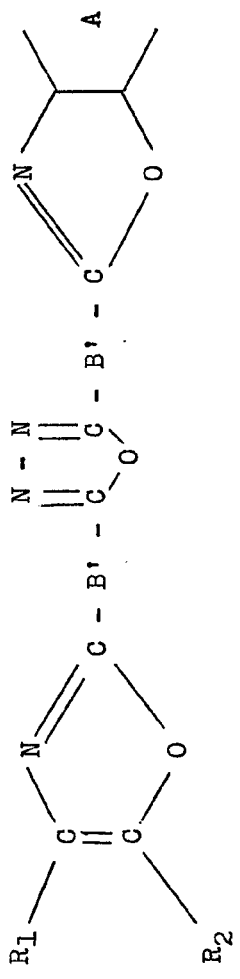


198	H-		-CH=CH-	S		136 - 137 (DMF)	Azul verdoso (DMF)
199	H-	Cl-	-CH=CH-	S		145 - 146 (DMF)	" (")
200	H-	CH ₃ O-	-	S		142 - 145 (DMF)	Azul (")
201		-	-	S		153 - 155 (DMF)	" (")
202	H-	CH ₃ -	-	O		165 - 166 (EtOH. acuoso)	Azul-violeta (")
203	CH ₃ -	CH ₃ -	-	O		168 - 170 (EtOH)	" (")
204	CH ₃ -	CH ₃ -		O		192 - 193 (EtOH)	Azul (")
205	H-		-	O		87 - 90 (EtOH acuoso)	Azul-violeta (")

206	H-		-	0		181 - 182 (DMF)	Azul	(DMF)
207	H-		-CH=CH-	0		146 - 147 (EtOH)	Azul verdoso	(")
208	H-			0		173 - 175 (DMF)	"	(")
209	H-		-	0		177 - 180 (DMF)	Azul	(")
210	CH ₃ -		-CH=CH-	0		160 - 161 (EtOH)	Azul verdoso	(")
211			-	0		182 - 185 (DMF)	Azul	(")

384512

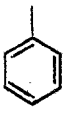
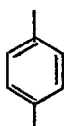

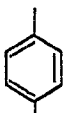
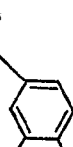
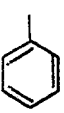
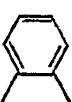
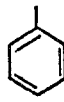
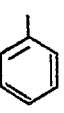
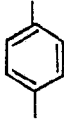
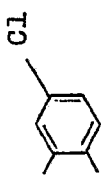
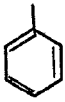

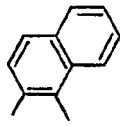




Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B'	A	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
212	H-	CH ₃ -	-		213 - 215 (EtOH)	Azul-violeta (DMF)
213	CH ₃ -	CH ₃ -	-		214 - 216 (EtOH)	" (")
214	CH ₃ -	CH ₃ -			268 - 270 (DMF)	Azul (")
215	H-		-		196 - 198 (EtOH)	Azul-violeta (")
216	H-		-		212 - 213 (DMF)	Azul (")

384512



217	H-				267 - 268 (DMF)	Azul verdoso (DMF)
218	H- Cl-		-		224 - 225 (DMF)	Azul (")
219	CH ₃ -		-CH=CH-		241 - 242 (DMF)	Azul verdoso (")
220					> 300 (DMF)	" " (")
221			-CH=CH-		240 - 242 (DMF)	" " (")

384512





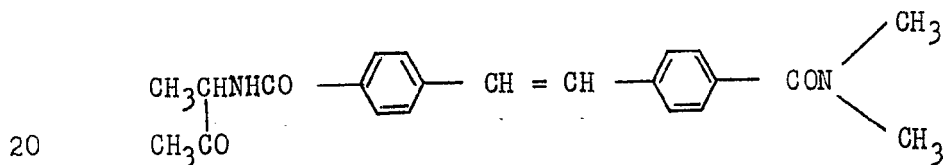
Ejemplo 222

Una solución caliente que contenía 31,4 g. de cloruro del ácido 4'-dimetilaminocarbonilestilbeno-4-carboxílico (p.f. 220^o-222^oC) y 1200 ml de dioxano se

5 añadió gota a gota a una solución que contenía 14,8 g. de clorhidrato de α -metil- α -aminocetona y 600 ml de agua, mientras que se agitaba enérgicamente. Durante la adición de dicha solución, se añadió una solución acuosa al 10% de acetato sódico a la misma para ajustar el pH a 7-8.

10 Después de ello, se calentó la mezcla en un baño durante aproximadamente 1 hora y se dejó en reposo. Después de enfriar, la mezcla de reacción se sometió a filtración para separar precipitados, los cuales se lavaron con una solución acuosa al 10% de acetato sódico, se volvieron a

15 lavar con agua hasta que el filtrado fue neutro, y se secaron. Así se obtuvieron 31,2 g. del derivado de estilbeno que tenía la fórmula,



en estado de polvo cristalino blanco. Rendimiento: 85,6%.
p.f.: 236^o-239^oC.

Análisis elemental

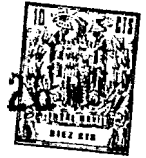
25 Calculado (como C₂₂H₂₄N₂O₃): C, 72,50%; H, 6,64%; N, 7,69%
Encontrado 72,47 6,65 7,81

36,4 gramos del derivado de estilbeno obtenido arriba se dispersaron en 300 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se agitó durante 2 horas a 80^o-90^oC

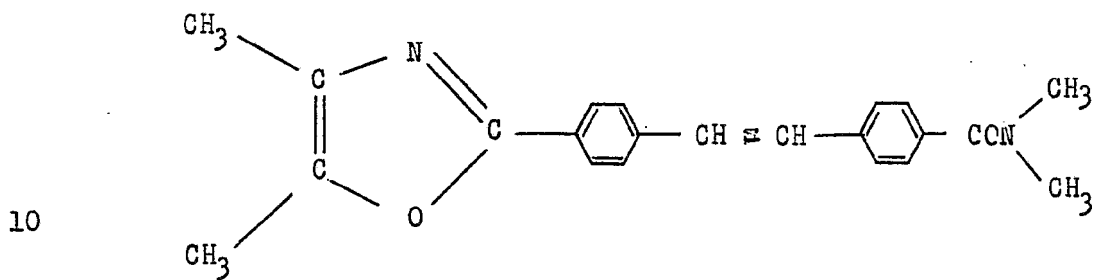
30 y después de ello se vertió sobre 600 ml de agua de hielo.

19.11.70

384512



Los precipitados depositados se separaron por filtración,
se lavaron con agua hasta que el filtrado fue neutro, y
se secaron. Así se obtuvieron 26,0 g de 4'-N,N-dimetil-
carbamoil-4-(4,5-dimetiloxazol-2-il)-estilbeno que tenía
5 la fórmula,



en estado de polvo cristalino amarillo. Rendimiento 75%,
p.f.: 258°-260°C (DMF).

Análisis elemental

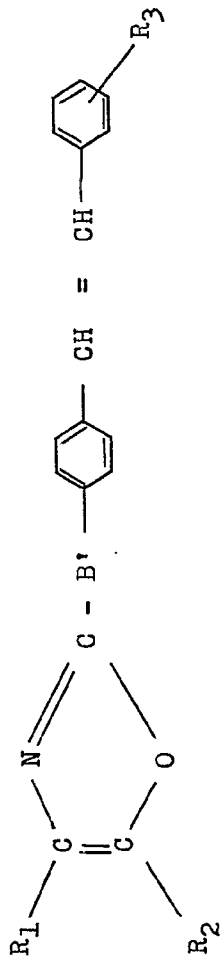
15 Calculado (como C₂₂H₂₂N₂O₂): C, 76,27%; H, 6,40%; N, 8,09%
Encontrado: 76,30 6,37 8,01

La solución en DMF del producto obtenido exhibe fluorescencia azul intensa.

Ejemplos 223 - 269

20 De acuerdo con un método similar al del Ejemplo 222, se obtuvieron los siguientes derivados de oxazolilo.

19.11.70



Ejemplo Núm.	R ₁	R ₂	B'	R ₃	p.f. (°C)	Fluorescencia en Disolvente
223	H-	CH ₃ -	-CH=CH-	P-CN	161 - 163 (DMF acuosa)	Azul (DMF)
224	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH=CH-	H	172 - 175 (EtOH)	" (")
225	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH=CH-	m-Cl	178 - 180 (EtOH)	" (")
226	H-		-CH=CH-	o-Cl	122 - 126 (EtOH acuoso)	" (")
227	H-		-CH=CH-	p-CH ₃	178 - 180 (DMF)	Azul verdoso

384512



3845 12

20



Number	Substituent	Group	IR (cm ⁻¹)	Color (DMF)
228		-CH=CH-	> 300 (DMF)	Azul verdoso (DMF)
229		-CH=CH-	230 - 232 (DMF)	" (")
230		-CH=CH-	> 300 (DMF)	" (")
231		-CH=CH-	230 - 233 (DMF)	" (")
232		-CH=CH-	248 - 250 (DMF)	" (")
233		-	136 - 137 (EtOH)	Azul (")
234		-	145 - 146 (DMF)	" (")
235		-	157 - 160 (EtOH)	Azul violeta (")
236		-	151 - 153 (EtOH)	" (")

384512


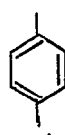
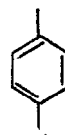
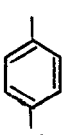
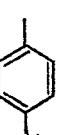
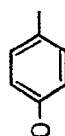




Number	Structure	Substituent	Wavenumber Range (cm ⁻¹)	Solvent	Assignment
246		H	155 - 156 (DMF)	Azul	(DMF)
247		p-CH ₃	162 - 163 (DMF)	"	(")
248		p-Cl	1988 - 200 (DMF)	"	(")
249		p-CN	166 - 168 (EtOH)	"	(")
250		p-CO ₂ H	> 300 (DMF)	"	(")
251		p-CO ₂ C ₂ H ₅	215 - 216 (DMF)	"	(")
252		p-CON(CH ₃) ₂	240 - 242 (DMF)	"	(")
253		p-CON(C ₂ H ₅) ₂	231 - 233 (DMF)	Azul verdoso	(")

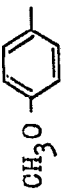

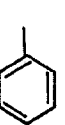
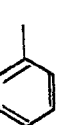
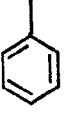
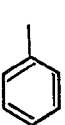
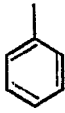
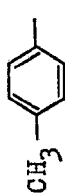
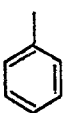

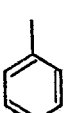
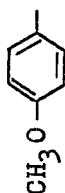

384512

26



254	H-		-	H	176 - 178 (DMF)	Azul	(DMF)		
255	H-		-	p-Cl	200 - 202 (DMF)	"	(")		
256	H-		-	p-OCH ₃	147 - 149 (DMF)	"	(")		
257	H-		-	p-CON(CH ₃) ₂	285 - 287 (DMF)	Azul verdoso	(")		
258	H-		-	p-CO ₂ H	> 300 (DMF)	Azul	(")		
259	H-		-	H	183 - 185 (DMF)	"	(")		
260	H-		-	m-Cl	162 - 164 (DMF)	"	(")		
261	H-		-	p-Cl	235 - 257 (DMF)	"	(")		

19.11.70

262	H-		p-OCH ₃	214 - 217 (DMF)	Azul	(DMF)
263	H-		p-CON(CH ₃) ₂	> 300 (DMF)	Azul verdoso	(")
264	CH ₃ -		m-CO ₂ H	> 300 (DMF)	Azul	(")
265	CH ₃ -		p-NHCOCH ₃	> 300 (DMF)	Azul verdoso	(")
266			p-CONH ₂	> 300 (DMF)	"	(")
267			p-OCH ₃	213 - 215 (DMF)	"	(")
268			H	244 - 245 (DMF)	"	(")
269			p-NHCO 	> 300 (DMF)	"	(")

384512



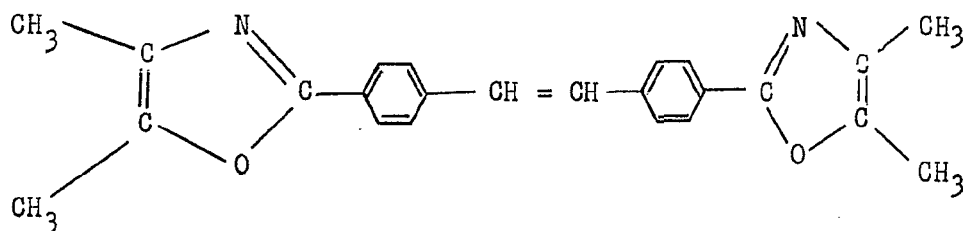


Aplicación del derivado de oxazolilo

Ejemplo 270

En una dispersión preparada dispersando 0,025 partes de un nuevo derivado de oxazolilo que tenía la fórmula,

5



10

en 1000 partes de agua con 3 partes de Emulgen (marca comercial de un agente tensoactivo no-iónico producido por Kao Sekken K.K. en Japón), se sumergió tela de polipropileno con una relación de líquido de 60:1. Se invirtió un período de 30 minutos para llevar a ebullición, la cual se mantuvo durante 1 hora. La tela teñida se trató después durante 15 minutos a 90°C con una solución acuosa de 3 g/litro de Monogen (marca comercial de un éster de ácido sulfúrico de un alcohol superior producido por Daiichi Kogyo Seiyaku K.K. en Japón), se lavó con agua y se secó. La tela teñida era de color blanco brillante. De acuerdo con el mismo procedimiento que se ha descrito arriba, el derivado de oxazolilo tiñó poliéster, acetato, poliamida y análogos en color blanco brillante.

15

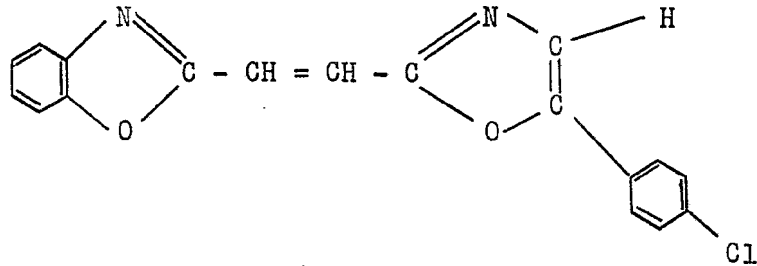
20

25

Ejemplo 271

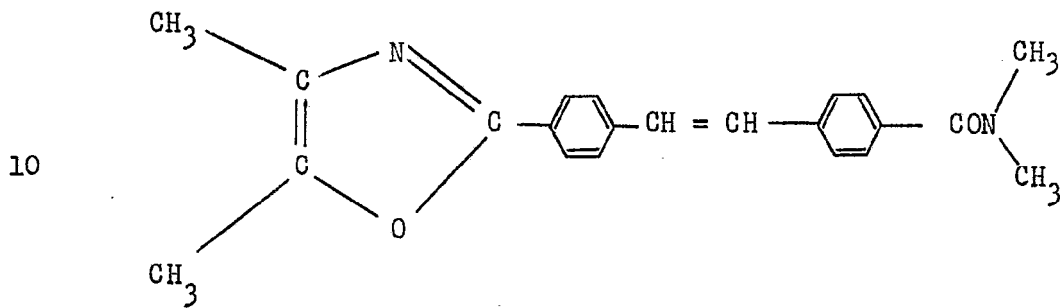
En una dispersión acuosa constituida por 0,1 partes del derivado de oxazolilo que tenía la fórmula,

384512



5

ó



10

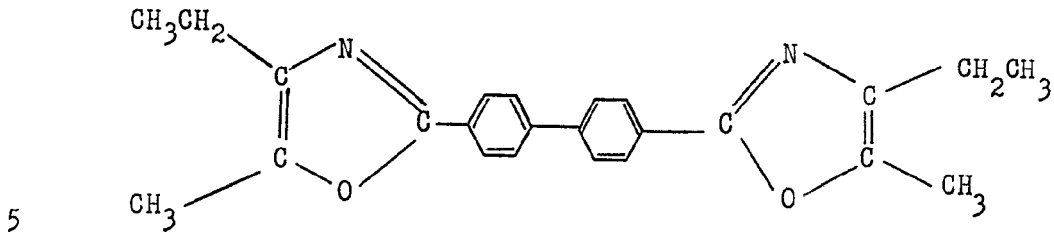
3 partes de Emulgen (marca comercial de un agente tensoactivo no-iónico producido por Kao Sekken K.K. en Japón),
 y 1000 partes de agua, se sumergió tela de poliéster, la cual se escurrió después con una calandria para dejar el aumento de peso fijado en un 80% y se sometió a impregnación en foulard. La tela se secó a 60°C y se sometió al tratamiento de termosol a 200°C durante 30 segundos. De este modo se obtuvo la tela blanqueada con un aspecto extremadamente elegante. De acuerdo con el mismo procedimiento que se ha descrito arriba, el derivado de oxazolilo tiñó acetato, polietileno, nylon, etcétera, en blanco brillante.

20

25

Ejemplo 272

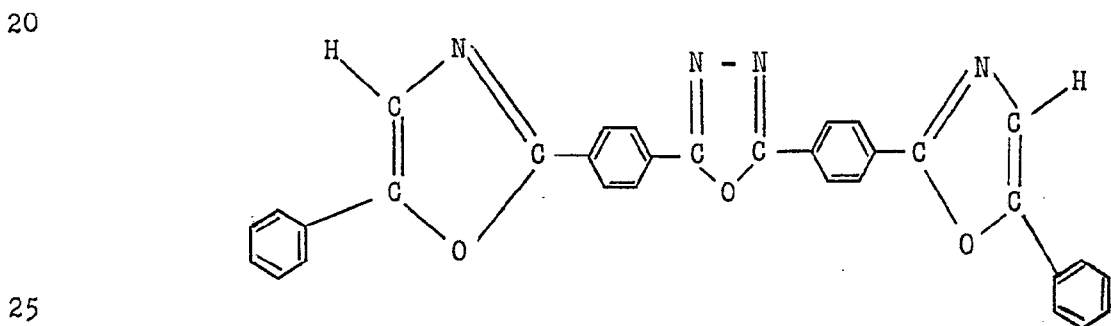
A resina de polipropileno fundida a aproximadamente 250°C, se añadió 0,01% en peso del derivado de oxazolilo que tenía la fórmula,



10 y la mezcla se amasó suficientemente y se sometió a hilado por medio del método convencional. De este modo se obtuvo la fibra ópticamente blanqueada. Por una parte, se añadieron ulteriormente al fundido arriba descrito 0,5 partes de dióxido de titanio y la mezcla se moldeó, obteniéndose así un artículo moldeado extremadamente blanqueado. De acuerdo con el mismo procedimiento que se ha descrito arriba, se obtuvieron artículos de acrilonitrilo-butadieno-estireno y poliestireno extremadamente blanqueados.

Ejemplo 273

0,01 partes del derivado de oxazolilo que tenía la fórmula,



se mezclaron suficientemente con 100 partes de gránulos de poli(cloruro de vinilo) (blando) que contenía un plastificante, un estabilizador, etc., a 150°C en un cilindro mezclador. Después de ello, la mezcla se cargó en un molde, un laminador o un extrusor para formar un artículo

30

19.11.70

384512



culo deseado. Los artículos así obtenidos tenían una extrema transparencia.

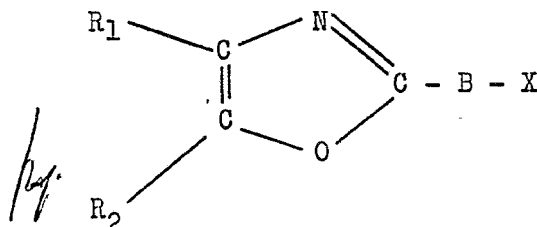
5 Por otro lado, se añadió una parte de dióxido de titanio y se mezcló después, obteniéndose así un artículo que tenía una blancura extremadamente alta.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, los días 21 de Octubre de 1969, bajo el N^o 83.990/69; 30 de Octubre de 1969, bajo los Núms. 87461/69 y 87462/69; 27 de Diciembre de 1969, bajo los Núms. 1867/70, 1869/70, 1870/70, 1871/70 y 1872/70; 20 de Enero de 1970, bajo el N^o 5570/70; 21 de Enero de 1970, bajo los Núms. 5956/70 y 5957/70; 26 de Enero de 1970, bajo el N^o 7210/70; 27 de Enero de 1970, bajo los Núms. 7587/70, 7588/70, 7589/70 y 7590/70; 28 Enero 1970, bajo el N^o 7893/70; 31 de Marzo de 15 1970, bajo el N^o 28095/70; 6 de Julio de 1970, bajo el N^o 59301/70 y 7 de Agosto de 1970, bajo los Núms. 69577/70 y 69578/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 - R E I V I N D I C A C I O N E S -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE AÑOS, son los 25 siguientes:

1^a.- Un método para preparar un derivado de oxazolilo que tiene la fórmula

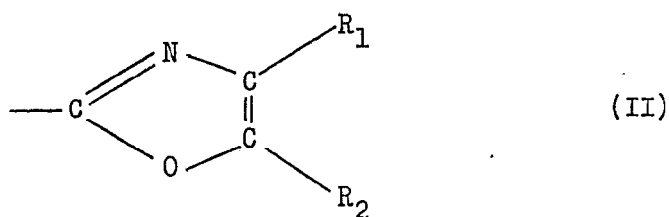


30
19.11.70



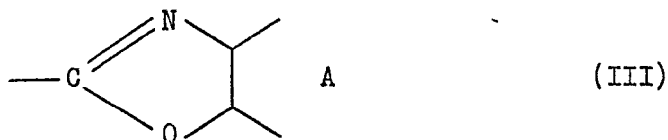
en que cada uno de R_1 y R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcohilo, cicloalcohilo, o arilo que puede estar sustituido por grupos alcohilo o alcoxi o átomos de halógeno, o R_1 y R_2 pueden estar unidos entre sí para formar un grupo cicloalcohilo y pueden ser iguales o diferentes; B representa un grupo bivalente; y X representa un grupo oxazolilo que tiene la fórmula (II)

10



15

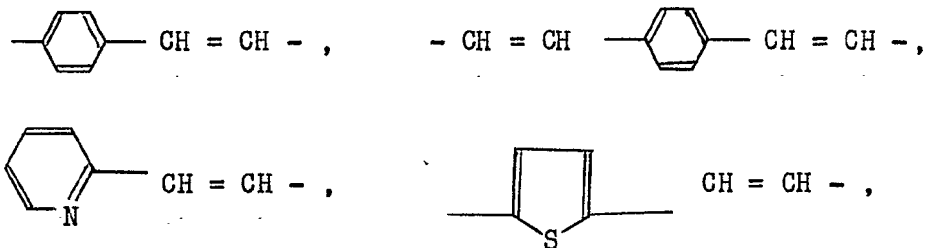
en que R_1 y R_2 son los mismos que se han identificado arriba, un grupo ariloxazolilo que tiene la fórmula (III)



20

en que A representa un núcleo de benceno o naftaleno que puede estar sustituido por grupos alcohilo o átomos de halogeno o cuando el grupo bivalente representado por B es

25

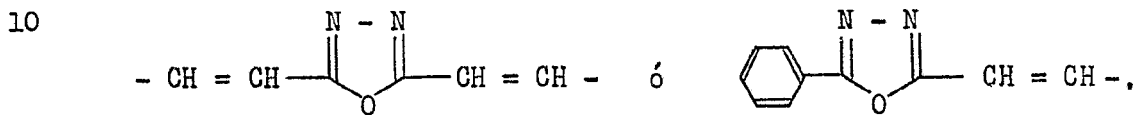
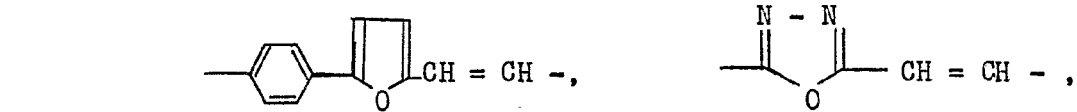
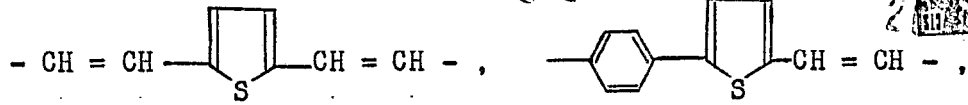


30

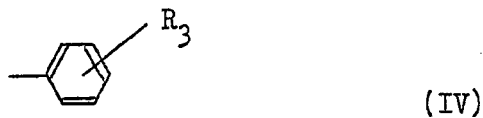
19..11.70

Handwritten signature or initials.

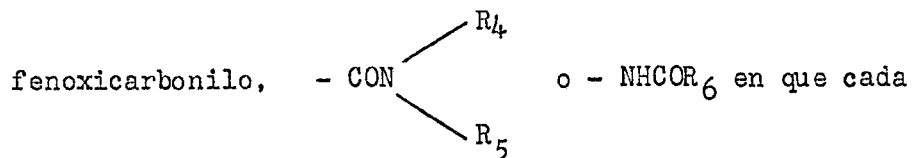
384512



15 X representa el grupo oxazolilo que tiene la fórmula (II),
el grupo ariloxazolilo que tiene la fórmula (III), o un
grupo arilo que tiene la fórmula (IV)



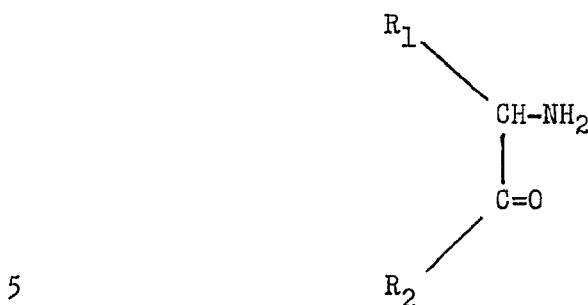
20 en que R₃ represente hidrógeno o un átomo de halógeno,
un grupo alcoxi, ciano, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo,



25 uno de R₄ y R₅ representa un átomo de hidrógeno o un gru
po alcoholo y R₆ representa un grupo alcoholo o fenilo,
caracterizado porque comprende hacer reaccionar una alfa-
aminocetona que tiene la fórmula

19..11.70

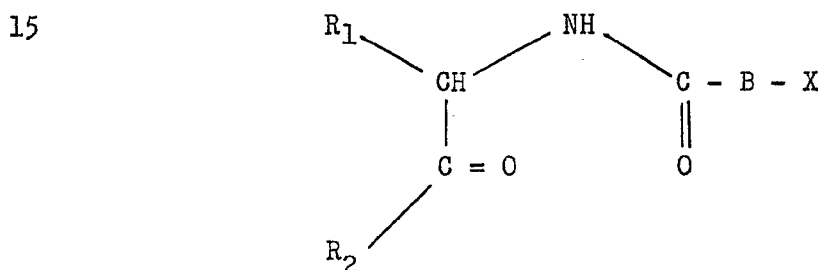
Hy.



en que R_1 y R_2 son tal como se definen en lo que antecede, con un halogenuro de ácido que tiene la fórmula

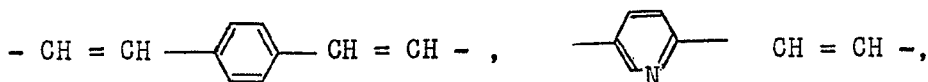


en que B y X son tal como se define en lo que antecede y Hal significa un átomo de halógeno, en presencia de una base, y cerrar en anillo la amida de ácido resultante que tiene la fórmula



20 en que R_1 , R_2 , B y X son tal como se define en lo que antecede en la presencia de un agente deshidratante.

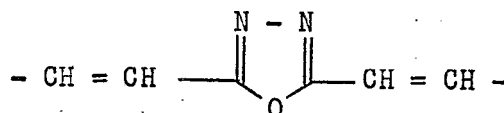
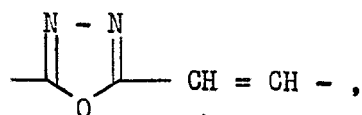
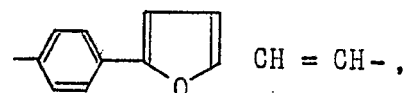
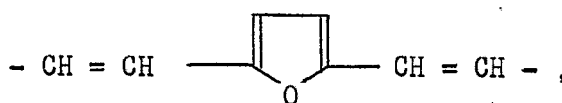
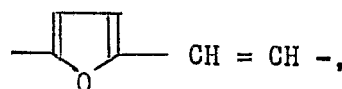
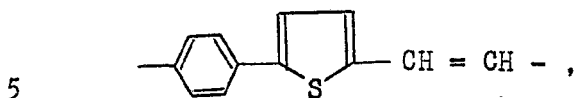
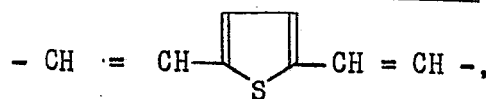
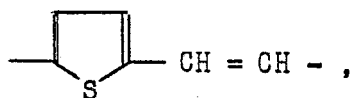
2ª.- Un método para preparar un derivado de oxazolilo, según la reivindicación 1, en que B es



19.11.70

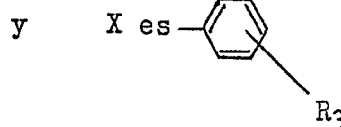
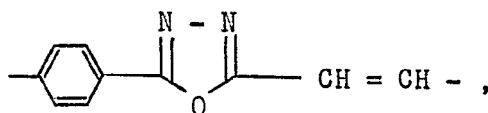
hapi

384512



6

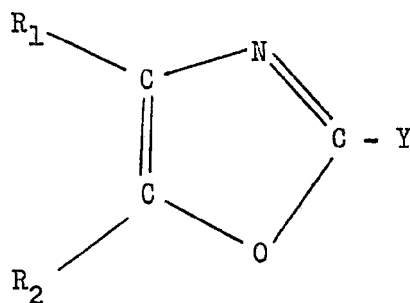
15



20

en que R_3 es tal como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un derivado de para-tolilo que tiene la fórmula

25



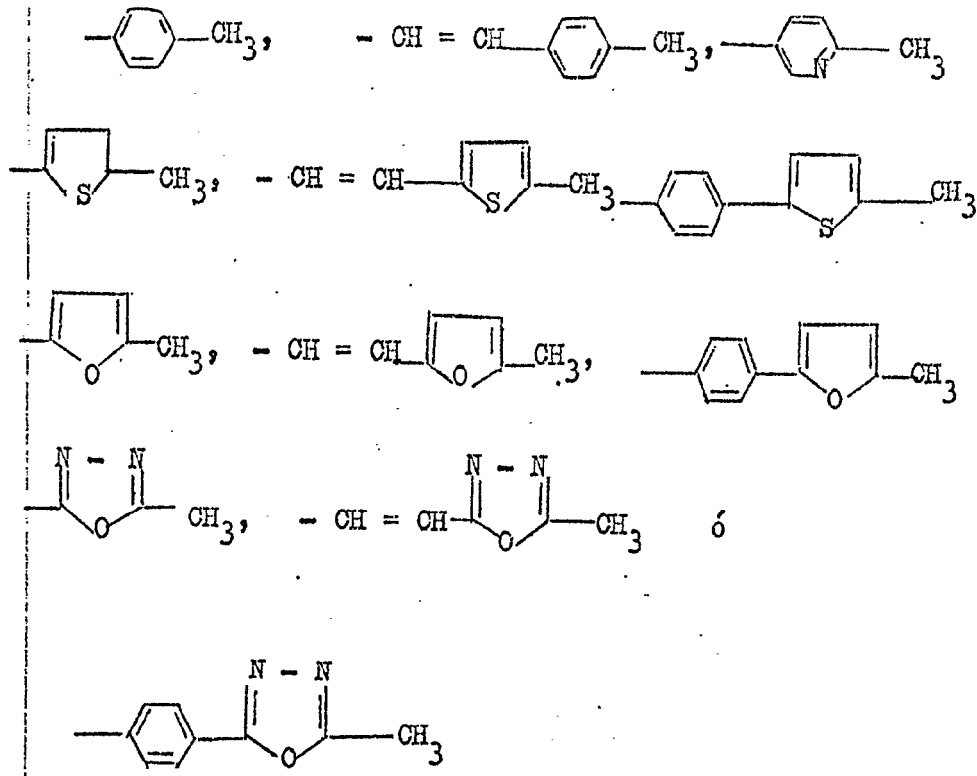
30

en que R_1 y R_2 son tal como se definen en la reivindicación

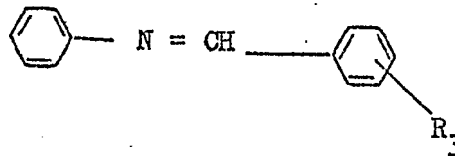
19.11.70



l, e Y es



con un derivado anílico que tiene la fórmula



en que R₃ es tal como se define en la reivindicación 1, en presencia de una base fuerte en un disolvente polar aprotido.

3.- UN METODO PARA PREPARAR UN DERIVADO DE OXAZOLIO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

30.1.73

Rep

384512 31 ENE 1973



Esta Memoria consta de ochenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 ENE. 1973
P.A.

Alfredo de Eizaburu
Per. P. A.

30.1.73
MCM

- 80 -

rep