

421404

12 DIC. 1973.

P.- 56.022

Hoe 72/F382

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VOR-
MALS MEISTER LUCIUS & BRUNING

entidad alemana

Int. Cl.²: C07D//A61K;
G03G; C09B

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal
Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUES-
TO DE FURANO"

(Clase Internacional C07d)

18-11-73

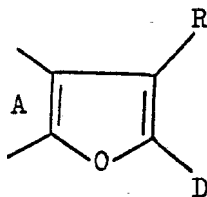
07 OCT. 1975

- 1 -

CONCEDIDA

Ya se ha propuesto preparar compuestos
de la fórmula general (1)

5



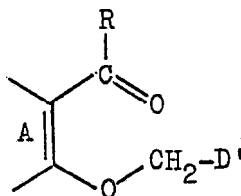
(1)

10

en que A significa un sistema de anillo aromático de
uno o varios núcleos, que del modo indicado tiene en
común con el núcleo de furano dos átomos de carbono
contiguos, R significa un átomo de hidrógeno, un gru-
po alcoholo inferior eventualmente sustituido o un
grupo fenilo eventualmente sustituido y D significa
un radical orgánico que se encuentra en conjugación
con el núcleo de furano, separando agua con agentes
de condensación fuertemente básicos a partir de un
compuesto de la fórmula general (2)

15

20



(2)

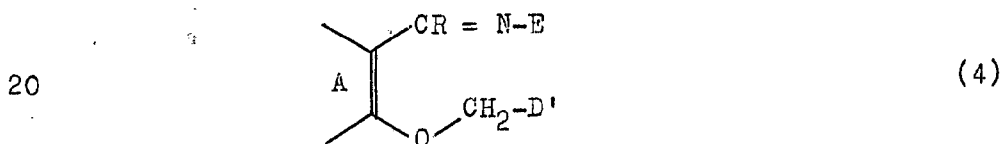
25

en que A y R tienen los significados arriba citados
y D' representa un radical orgánico, que después de
haberse efectuado el cierre de anillo se encuentra
en conjugación con los dobles enlaces del núcleo de
5 furano (solicitud de patente española número 405.653).

Objeto del presente invento es un pro-
cedimiento para la preparación de compuestos de la
fórmula general (1) el cual está caracterizado por-
que a partir de compuestos de la fórmula general (2)
10 y de aminas de la fórmula general (3)



15 se preparan compuestos de la fórmula general (4)



25 y a partir de éstos, en presencia de agentes de con-
densación fuertemente básicos en disolventes fuerte-

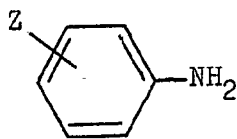
mente polares se separa nuevamente con cierre de anillo una amina de la fórmula (3).

5 En la fórmula (3) E representa un radical alifático, aromático carbocíclico o heterocíclico, que está unido a través de un átomo de carbono terciario con el átomo de nitrógeno de azometina. En la fórmula (4) A, R y D' poseen los significados citados en las fórmulas generales (1) y (2).

10 Las azometinas de la fórmula general (4) son preparadas de manera de por sí conocida a temperatura normal o elevada y eventualmente utilizando disolventes o diluyentes, por ejemplo calentando en tolueno, clorobenceno o compuestos similares, eventualmente en presencia de un catalizador ácido, tal como
15 un ácido mineral o un ácido orgánico fuerte, tal como ácido para-toluensulfónico.

Aminas de la fórmula (3) apropiadas son, por ejemplo, anilina, α - y β -naftilamina así como los productos de sustitución en el núcleo de estas
20 aminas aromáticas o, como amina alifática la ter.-butilamina. Dado que estas aminas son separadas de nuevo durante la reacción, en general no es ventajosa en este caso la presencia de sustituyentes. No obstante, por ejemplo, en aminas de la fórmula general (3')

25



(3')

5

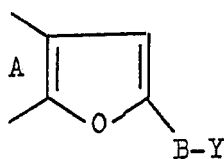
10

15

pueden estar presentes sustituyentes Z que no obstaculizan la reacción, por ejemplo átomos de cloro, grupos alcohol con 1 a 4 átomos de carbono o grupos hidroxialcohol con 2 a 4 átomos de carbono. De las aminas de la fórmula general (3) arriba citadas se prefieren las anilinas de la fórmula general (3'), en que Z significa un átomo de hidrógeno o de cloro. Entre estas se concede la preferencia sobre todo a la anilina no sustituida (en que Z = H).

Una forma preferida de realización del procedimiento consiste en la preparación de compuestos de la fórmula (1')

20



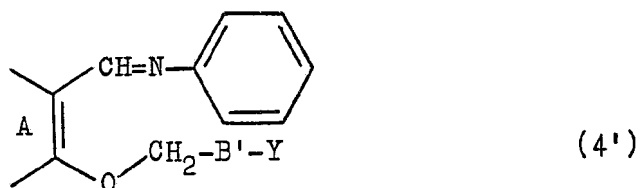
(1')

25

18-11-73

en que se ciclizan intramolecularmente, con acción de agentes de condensación fuertemente alcalinos, como puestas de la fórmula general (4')

5



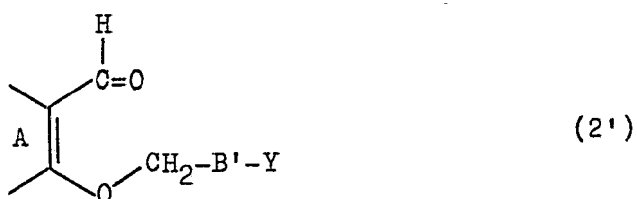
10

en disolventes orgánicos fuertemente polares.

Los compuestos de la fórmula general (4') son sintetizados, de acuerdo con el procedimiento arriba indicado, por reacción de compuestos de la fórmula general (2')

15

20



25 con anilina.

En las fórmulas generales (1'), (2') y (4') A tiene los significados precedentemente citados. Los símbolos restantes significan:

5 B un enlace directo o una cadena conjugada en sí misma de átomos de carbono, en que uno o varios átomos de carbono pueden ser reemplazados por heteroátomos, especialmente nitrógeno, y que puede ser total o parcialmente componente de un sistema de anillo carbocíclico o heterocíclico, y en que los dobles
10 enlaces están dispuestos de modo tal que la molécula está totalmente conjugada en sí misma;

B' significa un enlace directo o una cadena conjugada en sí misma de átomos de carbono, en que uno o varios átomos de carbono pueden estar reem-
15 plazados por heteroátomos, especialmente nitrógeno, y que puede ser total o parcialmente componente de un sistema de anillo carbocíclico o heterocíclico, y en que los dobles enlaces están dispuestos de modo tal que después del cierre de anillo resulta una molécula
20 totalmente conjugada;

Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, un grupo carboxi o sulfo, eventualmente modificado funcionalmente, un grupo acilo, sulfonilo o nitro.

25 Los sistemas de anillos carbocíclicos

o heterocíclicos de B o B' pueden contener una o varias veces otros sustituyentes, tales como Y, pero también átomos de halógeno, especialmente átomos de cloro. Con B', y por lo tanto, con B, pueden estar unidos también grupos alcohilo y/o alcoxi, especialmente grupos alcohilo y/o alcoxi inferiores, pero sólo cuando al mismo tiempo junto a B' se encuentran grupos atractores de electrones, cuya influencia atractora de electrones en lo que se refiere al grupo CH₂ (véase fórmula 4') compensa con exceso el efecto donador de electrones de los grupos citados.

En calidad de sustituyentes, que pueden estar unidos con A, entran en consideración naturalmente sólo aquellos que no impiden ni perturban fuertemente la reacción. Entran en consideración sobre todo átomos de halógeno, grupos alcohilo, alcohileno, arilo y alcoxi. No obstante, también pueden estar unidos con A grupos alquenilo, alquinilo, aralcohilo, aralquenilo, aralquinilo, carboxi o sulfo eventualmente modificados funcionalmente, grupos arilo y sulfonilo. En calidad de sustituyentes son especialmente ventajosos aquellos que contienen radicales alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono y en calidad de radical arilo un radical fenilo. Todos los sustituyentes no deben poseer ningún átomo de hidrógeno que sea reem

plazable por átomos de metal con mayor facilidad o con similar facilidad que los átomos de hidrógeno del grupo CH_2 en las fórmulas (4), (4') o de la fórmula (4'') que se da a continuación.

5 Como un grupo carboxi modificado funcionalmente han de entenderse en primer término las sales de éste con cationes incoloros, prefiriéndose iones de metal alcalino o de amonio, y además el grupo ciano (grupo nitrilo), el grupo éster de ácido carboxílico o el grupo amida de ácido carboxílico. Como 10 grupos de éster de ácido carboxílico se han de entender especialmente los de la fórmula general COOR^1 , en que R^1 representa un radical fenilo o un grupo alcohilo inferior eventualmente ramificado, pudiendo 15 contener estos radicales otros sustituyentes, tales como un grupo dialcoholamino, trialcoholamnio o alcoxi preferiblemente de bajo peso molecular. Como un grupo de amida de ácido carboxílico ha de entenderse especialmente uno con la fórmula CONR^2R^3 , en que los 20 radicales R^2 y R^3 significan átomos de hidrógeno o grupos alcohilo inferior eventualmente sustituidos, los cuales también, juntamente con el átomo de nitrógeno, pueden formar un anillo hidroaromático, que eventualmente puede contener otros heteroátomos, tales como átomos de oxígeno o de nitrógeno. 25

5 Como un grupo sulfo modificado funcio-
nalmente han de entenderse - por analogía a las prece-
dentes explicaciones - las sales con cationes incolo-
ros, preferiblemente iones de metal alcalino o de amo-
nio, y además aquellos derivados en los cuales el gru-
po SO_2 está unido con un heteroátomo, tal como en el
grupo éster de ácido sulfónico y en el grupo sulfona-
mido. Como grupo éster de ácido sulfónico ha de enten-
derse especialmente uno que tiene la fórmula SO_2OR^1 ,
10 en que R^1 tiene los significados arriba indicados, y
como grupo amida de ácido sulfónico ha de entenderse
uno con la fórmula $\text{SO}_2\text{NR}^2\text{R}^3$, en que R^2 y R^3 tienen los
significados precedentemente indicados.

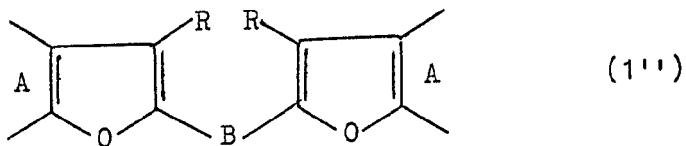
15 Como un grupo acilo ha de entenderse es-
pecialmente uno con la fórmula COR^4 , en que R^4 repre-
senta un radical alcohilo preferiblemente inferior y
eventualmente sustituido, o un radical fenilo eventual-
mente sustituido.

20 Como radical sulfonilo ha de entenderse
especialmente uno con la fórmula SO_2R^5 , en que R^5 re-
presenta un grupo alcohilo inferior o fenilo eventual-
mente sustituido, que en calidad de sustituyentes pue-
de contener preferiblemente un grupo dialcoholamino,
trialcoholamonio, acilamino inferior o sulfo.

25 Una variante especial del procedimiento

consiste en que se preparan compuestos de la fórmula general (1''')

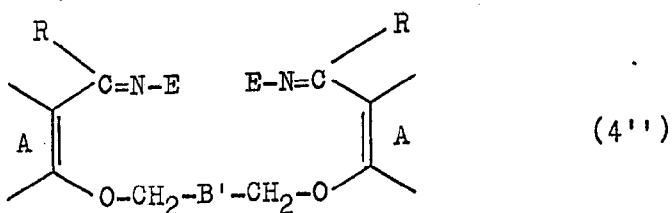
5



10

mediante separación de amina a partir de compuestos de la fórmula general (4''')

15



20

es decir que el radical D o D' contiene por su parte un radical furano o una etapa previa de éste.

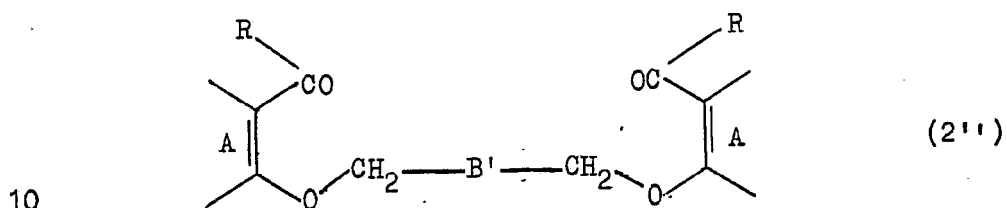
Para los radicales A, B, B', E y R sirven también las definiciones arriba indicadas.

25

La preparación de compuestos de la fórmula general (4''') (E = preferiblemente fenilo y B' =

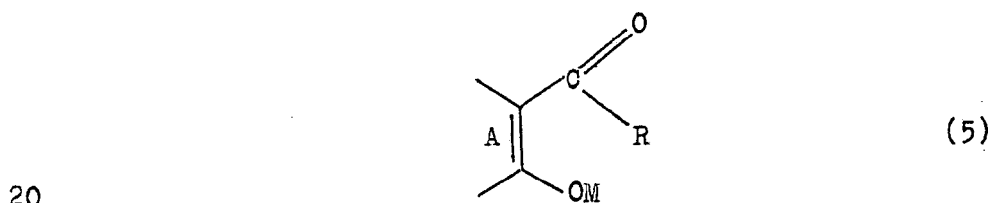
preferiblemente p,p'-difenilo) se efectúa, de modo análogo a la preparación de los compuestos de las fórmulas generales (3) y (3'), por ejemplo a partir de los correspondientes dialdehidos o dicetonas (2'')

5



Los productos previos (2), (2') y (2'') son productos de reacción de compuestos de la fórmula general (5)

15



25

en la que M significa un catión de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y A posee los significados indicados en la fórmula general (1), con compuestos

de las fórmulas generales (6), (6') y (6'')



5



10



15

en los cuales X significa un radical fácilmente separable en forma de anión, preferiblemente el anión de un ácido inorgánico, especialmente de un hidrácido halogenado, y D', B' e Y poseen los significados indicados en el caso de las fórmulas generales (2) y (2'), en disolventes orgánicos.

20

Por ejemplo, en calidad de compuestos de la fórmula (5) pueden emplearse sales de metal alcalino o de metal alcalino-térreo de los siguientes compuestos:

25

Salicilaldehído, 5-cloro-salicilaldehído, 3,5-dicloro-salicilaldehído, 3-bromo-salicilaldehído, 4-bromo-salicilaldehído, 5-bromo-salicilaldehído,

3,5-dibromosalicilaldehido, 3-flúor-salicilaldehido,
3-cloro-salicilaldehido, 6-metil-salicilaldehido, 5-
-cloro-6-metilsalicilaldehido, 3-metil-salicilaldehido,
5-metil-salicilaldehido, 4-metilsalicilaldehido,
5 5-cloro-4-metil-salicilaldehido, 6-etil-salicilalde-
hido, 4-etil-salicilaldehido, 3,5-dimetil-salicilalde-
hido, 4,5-dimetil-salicilaldehido, 3-fenil-salicil-
aldehido o 5-fenil-salicilaldehido, 2-hidroxiacetofe-
nona, 2-hidroxi-4-cloroacetofenona, 2-hidroxi-benzo-
10 fenona, 2-hidroxi-4,5-dimetil-acetofenona o 2-hidro-
xi-(α -metoxi)-acetofenona.

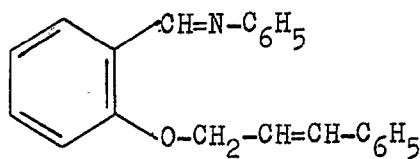
Como ejemplos de compuestos de las fórmulas generales (6), (6') y (6'') se citarán las siguientes sustancias:

15 Cloruro de bencilo, cloruro de para-
-cianobencilo, cloruro de para-carbometoxi-bencilo,
cloruro de para-nitro-bencilo, cloruro de paratrifluo-
rometil-bencilo, cloruro de orto-trifluorometil-ben-
cilo, cloruro de 2,3,4,5,6-pentafluoro-bencilo, clo-
20 ruro de meta-trifluorometil-bencilo, dimetilamida de
ácido 4-bromometil-bencenosulfónico, 2-clorometil-4-
nitrofenol, 4-clorometil- α -fenilanisol, 5-bromometil-
-3-(4-tolil)-1,2,4-oxadiazol, 5-bromo1-ciano-5-cloro-pentadieno-(1,3), cloruro de cinamilo,
25 bromuro de cinamilo, 1,1-difenil-2-bromometil-etileno,

2-bromometil-benzofurano, 3-bromometil-benzofurano,
 3-bromometil-tiofeno, 4,4'-bis-clorometildifenilo,
 4,4'-bis-clorometil-difenil-éter, 2-bromometil-4,5-
 5 -benzo-benzofurano, 2-clorometil-benzoxazol, 5-cloro-
 -1-(2'-benzoxazolil)-pentadieno-(1,3), 2-clorometil-
 -4,5-benzo-benzoxazol, 2-clorometil-5,6-benzo-benzo-
 xazol, 2-clorometil-6,7-benzo-benzoxazol, 2-clorome-
 til-5-metil-benzoxazol, 2-clorometil-5,6-dimetil-ben-
 zoxazol, 2-bromometil-5-carbometoxi-furano, 2-bromo-
 10 metil-5-cianofurano, 2-bromometil-5-carbometoxi-tio-
 feno, 2-bromometil-5-ciano-tiofeno, 2-clorometilpiri-
 dina, 3-clorometil-piridina, 4-clorometil-piridina,
 2-clorometil-quinoleína, 1-bromometil-4-ciano-nafta-
 leno, 1-bromometil-4-carbometoxinaftaleno y cloroace-
 15 tonitrilo.

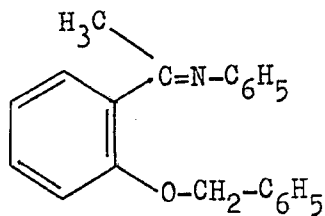
Como ejemplos de los productos interme-
 dios de la fórmula (4) que pueden prepararse de acuer-
 do con el invento se citarán:

20

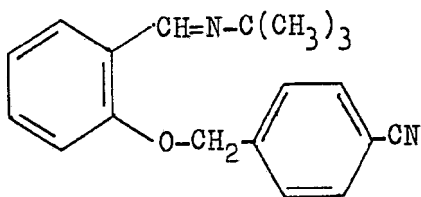


25

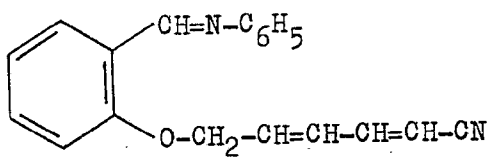
5



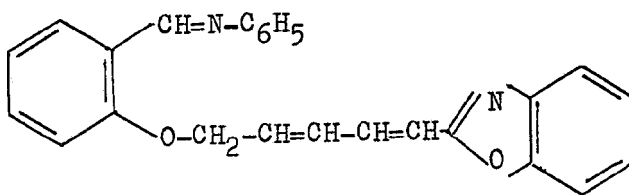
10



15

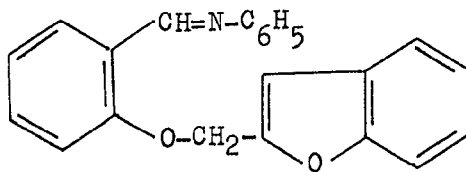


20

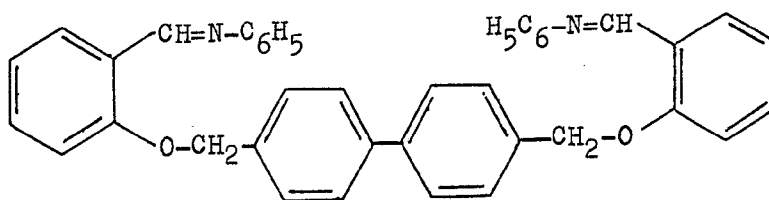


25

5



10



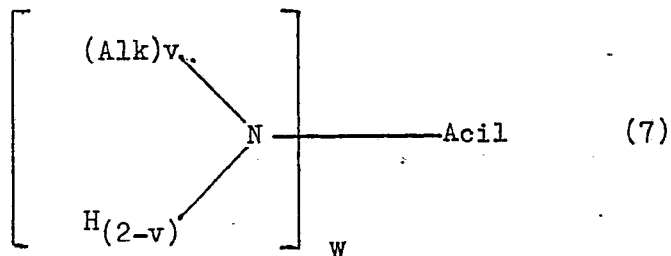
15

La nueva reacción de cierre de anillo de acuerdo con el invento se lleva a cabo en disolventes orgánicos fuertemente polares, desde neutros hasta alcalinos, que están libres de átomos susceptibles de ser reemplazados por metales alcalinos, especialmente átomos de hidrógeno. Entran en consideración sobre todo, en calidad de disolventes, acilamidas alcoholadas de la fórmula general (7)

25

18-11-73

5



10 en que "Alk" significa un grupo alcoholo inferior con hasta cuatro átomos de carbono, "Acil" significa el radical de un ácido carboxílico de bajo peso molecular con hasta cuatro átomos de carbono - especialmente ácido fórmico y ácido acético - o significa el radical de ácido fosfórico, w indica la basicidad o valencia del ácido, es decir el número de equivalentes de base que puede fijar dicho ácido, y v representa los números 0, 1 ó 2, preferiblemente los números 1 ó 2, y especialmente 2.

20 Además en casos especiales pueden emplearse con éxito también los siguientes disolventes: tetrametilurea, N-metilpirrolidona, acetonitrilo o piridina.

25 No obstante, son de importancia especial los disolventes que corresponden a la fórmula general

(7). Se prefieren aquellos compuestos de la fórmula general (7) en los cuales v significa 2. Entre éstos encuentran interés especialmente dimetilformamida, trisamida de ácido hexametilfosfórico, dietilformamida y dimetilacetamida.

5

Los disolventes pueden ser empleados por sí solos o en forma de mezclas de disolventes.

Se necesita para la reacción además un agente de condensación fuertemente básico. Entran en consideración compuestos de metal alcalino-térreo y especialmente de metal alcalino fuertemente básicos, por ejemplo sus hidróxidos, amidas, hidruros, sulfuros, alcoholatos, así como intercambiadores de iones fuertemente básicos.

10

Como alcoholatos encuentran utilización en lo esencial aquellos que se derivan de alcoholes alifáticos inferiores con hasta 8 átomos de carbono, de cadena abierta, ramificados o cíclicos, preferiblemente alcoholes de cadena abierta con 1 a 4 átomos de carbono.

15

20

Se utilizan preferiblemente los correspondientes compuestos de sodio o de potasio; son de importancia práctica especial los hidróxidos, amidas y alcoholatos de éstos. Evidentemente también es posible trabajar con mezclas de tales bases.

25

Se utilizan los agentes de condensación alcalinos de modo ventajoso por lo menos en la cantidad equivalente y en cantidades superiores a ésta, cuando esto parezca indicado, pero también en una cantidad muchas veces superior a la equivalente, esto último especialmente cuando en el caso de los compuestos que han de ser condensados se trata de aquellos que poseen grupos hidrolizables, o cuando se debe trabajar a temperaturas elevadas y eventualmente se consume una parte del agente de condensación por reacción con el disolvente.

Cuando junto a los compuestos de partida que han de ser condensados se encuentran radicales sensibles a la hidrólisis, por ejemplo ésteres de ácido carboxílico, se aíslan, especialmente a temperaturas de reacción elevadas, productos de condensación en los cuales estos grupos se encuentran en estado hidrolizado, por ejemplo, dependiendo del método de tratamiento, los ácidos carboxílicos libres o de las correspondientes sales de ácido carboxílico.

Una ventaja especial del procedimiento consiste en que habitualmente puede trabajarse en condiciones de reacción suaves. No son necesarias temperaturas de reacción por encima de 150°C, y temperaturas por encima de 120°C sólo son necesarias en casos ex-

cepcionales.

5 Con frecuencia, la reacción se hace po-
sible ya a temperaturas ambientes, sin que sea neces-
aria una aportación externa de calor. Esto ocurre espe-
cialmente en el caso de utilizarse alcoholatos de po-
tasio o hidróxido de potasio. En algunos casos, no
obstante, es ventajoso o incluso también necesario,
calentar la mezcla de reacción, que de modo convenien-
te está cubierta con nitrógeno, lentamente a 30 hasta
10 120°C y luego mantenerla a esta temperatura durante
algún tiempo.

15 La ventaja esencial del procedimiento,
que se basa en la facilidad con que tiene lugar la
reacción, consiste en que se logran rendimientos casi
cuantitativos, especialmente también en los casos en
que no existe ninguna activación especial para la for-
mación del carbanión, tal como por ejemplo en el caso
de compuestos de la fórmula general (4'').

20 Los productos finales de la reacción pue-
den ser aislados desde la mezcla de reacción de acuer-
do con métodos usuales, de por sí conocidos.

25 Los compuestos de la fórmula general (1),
susceptibles de ser preparados por la reacción descri-
ta, son agentes aclaradores ópticos y además son va-
liosos productos previos para las más diferentes sín-

5 tesis, por ejemplo para la producción de colorantes, agentes escintiladores o formadores de centelleo, y productos farmacéuticos, así como para capas electrofotográficas. Agentes aclaradores de este tipo se conocen por ejemplo de la DOS 2.031.774 y 2.105.305, y productos farmacéuticos de esta clase se conocen por ejemplo de la memoria de patente de los Estados Unidos 3.470.192.

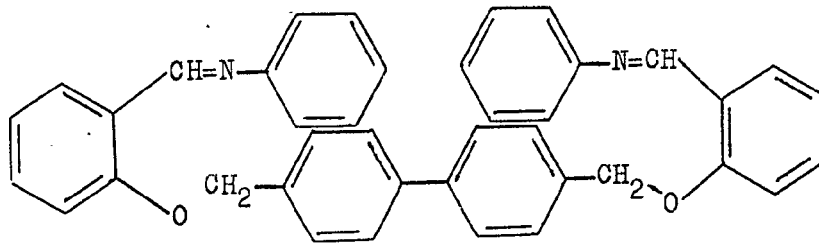
10 Ejemplo 1.

15 21,1 g de w,w'-bis-(orto-formil-fenoxi)-dibencilo son puestos en ebullición durante 2 horas con 4,7 g de anilina y 0,05 g de ácido para-toluensulfónico en 250 ml de tolueno y el agua separada es aislada a través de un separador de agua. A continuación se deja enfriar, se filtra con succión el precipitado resultante, se le lava con metanol y luego se le seca en vacío a 60°C.

20 De este modo se obtienen 27,1 g del compuesto (101)

25

5



(101)

10

con un punto de fusión de 220-222°C (después de volver a disolver y precipitar en dimetilformamida).

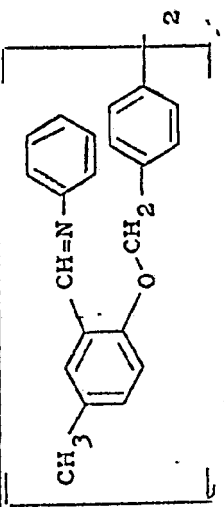
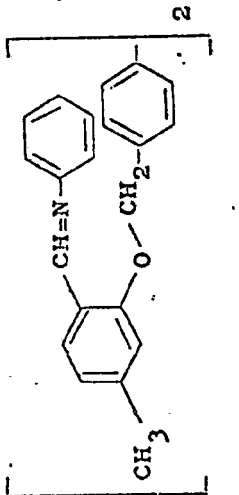
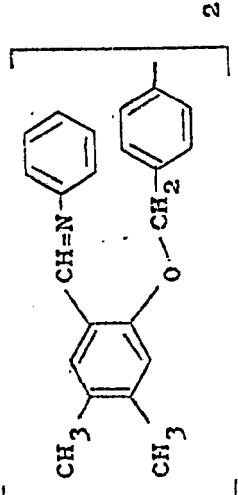
15

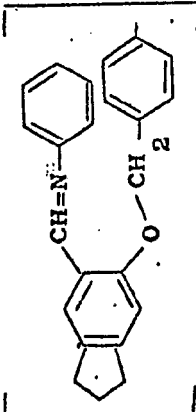
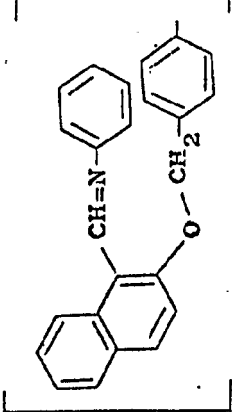
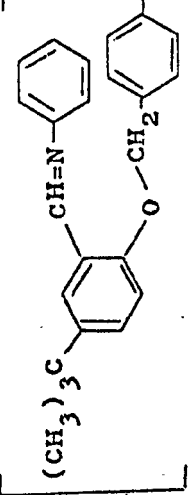
Análogamente a la preparación de (101) pueden sintetizarse también las azometinas que son caracterizadas con mayor detalle en la Tabla 1. .

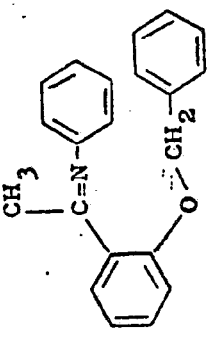
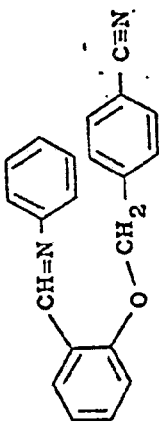
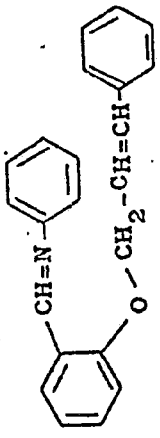
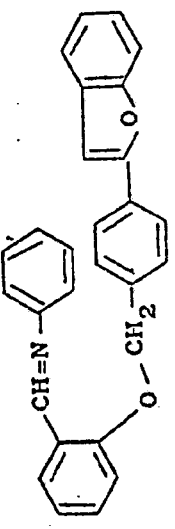
20

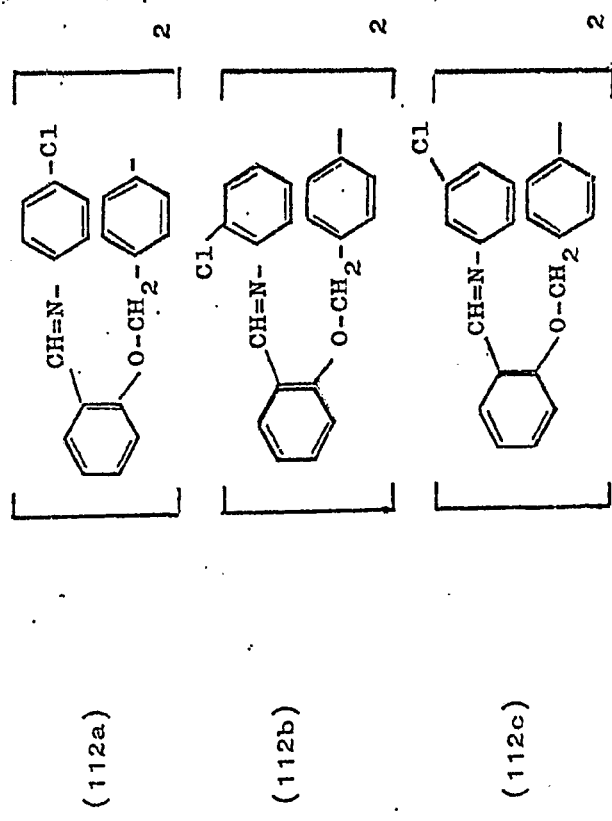
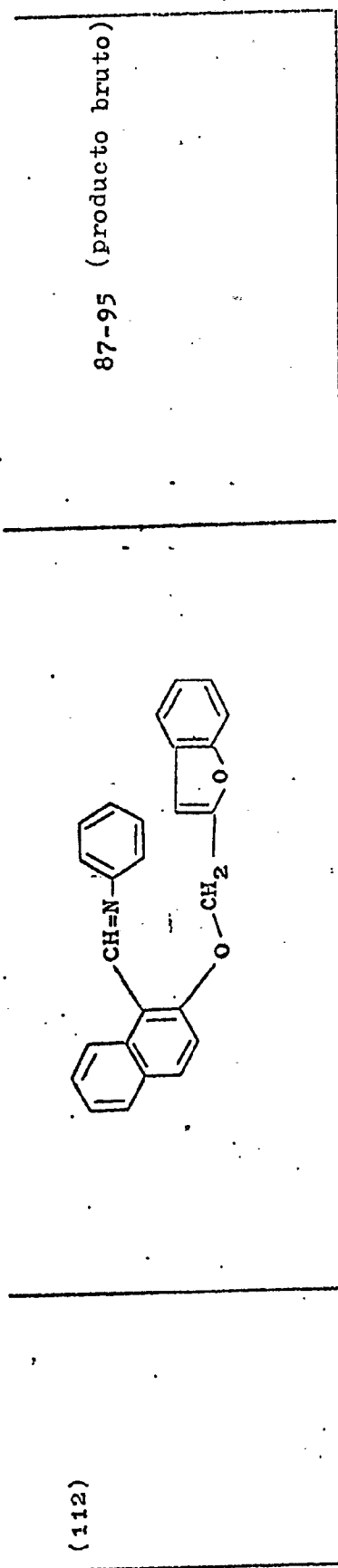
25

Tabla. 1

Número de orden	Constitución	Punto de fusión en °C	Disolvente #
(102)		195-197	DMF
(103)		168-165	DMF
(104)		172,5	DMF

(105)		185-189 DMF
(106)		176-180 DMF
(107)		producto resinoso, no cristalino

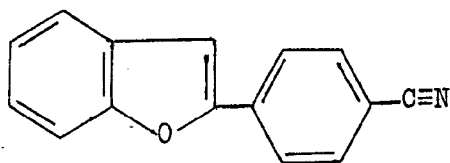
(108)		hellgelbes Öl
(109)		79-81 (en n-butanol)
(110)		125-125,5 (en n-butanol)
(111)		132-134 (producto bruto)



Sin embargo un aislamiento intermedio o purificación por separado de las azometinas no es necesario en general. Entonces se trabaja preferiblemente separando por destilación en vacío el disolvente utilizado para la preparación de la azometina, a continuación se le reemplaza por un disolvente dipolar apropiado y se llevan a cabo inmediatamente las reacciones de cierre de anillo que se describen en los Ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 2.

31,4 g del compuesto (109) son disueltos a la temperatura ambiente en 250 ml de dimetilformamida. Se añaden 6 g de hidróxido de potasio (pulverizado, aproximadamente al 95%) y se agita la carga durante 45 minutos sin aportación externa de calor. A continuación se incorpora con agitación la mezcla de reacción en 500 ml de hielo-agua y se neutraliza la mezcla por adición de HCl 2 N. A continuación se filtra con succión, se lava con agua y se seca en vacío a 60°C. De este modo se obtienen 21,5 g de producto bruto de la fórmula (113)



(113)

5

con un punto de fusión de 137-139°C.

10 La sustancia es purificada por recristalización en bencina (margen de ebullición 100-150°C), punto de fusión: 141,5-142,5°C.

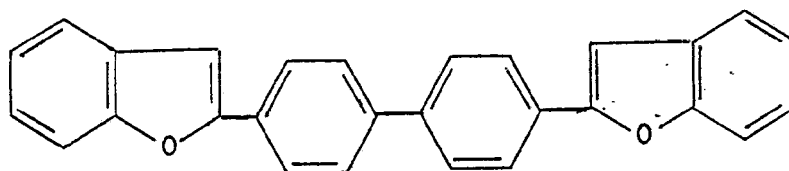
Ejemplo 3.

15 57,2 g del compuesto (101) son suspendidos en 400 ml de dimetilformamida. Se agregan a esto 12,5 g de hidróxido de potasio (pulverizado, aproximadamente al 90%) y se calienta la mezcla de reacción lentamente a 100 hasta 120°C. Se mantiene esta
20 temperatura durante 3 horas, a continuación se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se filtra con succión el precipitado resultante. Se lava en primer término con dimetilformamida, luego con agua hasta
25 reacción neutra y se seca en vacío a 60°C. De esta manera se obtienen 36 g de producto bruto de la fór-

18-1-73

mula (114)

5



(114)

10

que puede ser purificado por nueva disolución y precipitación en α -cloronaftaleno. Punto de fusión :

$>350^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ Calc.: C 87,9 H 4,79

15 (386,45) Enc. : C 87,7 H 4,80

λ_{max} . (Absorción/DMF) : 351 nm, $\Sigma = 7,06 \cdot 10^4$

Ejemplo 4.

20

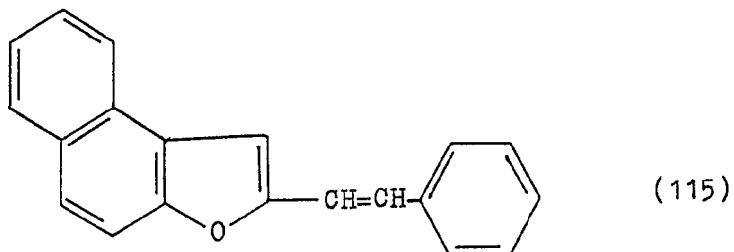
36,3 g del compuesto (110) son disueltos en 400 ml de N,N-dimetilacetamida. Se agregan a esto 12,2 g de ter.-butilato de potasio y la carga se calienta con agitación durante 2 horas a 80 hasta 90°C. Después del enfriamiento se somete a tratamiento como

25 en el Ejemplo 2. Se obtienen 26 g de producto bruto de

18-11-73

la fórmula (115)

5



10

que para la purificación puede ser recristalizado en n-butanol con adición de carbón activo. Punto de fusión: 176-177°C.

15

Ejemplo 5.

20

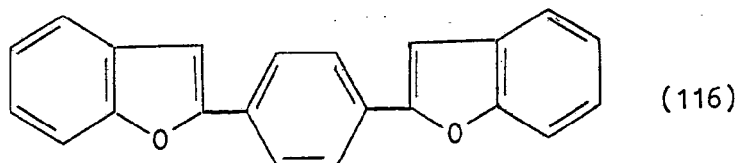
40,3 g del compuesto (111) son disueltos en 400 ml de dimetilformamida. Se agregan a esto 7 g de hidróxido de potasio (pulverizado, aproximadamente al 85%), a continuación se agita primero durante 30 minutos a 60°C, y luego durante 60 minutos a 115°C. Seguidamente se enfría en baño de hielo a aproximadamente 5°C y se filtra con succión el precipitado resultante. Se lava primero con metanol y luego con

25

18-11-73

5
10
15
20
25

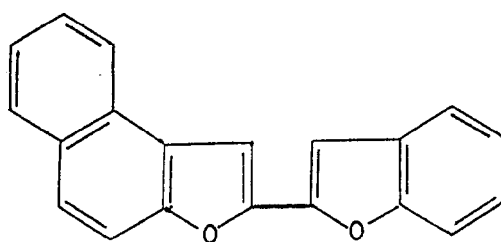
agua. Tras el secado en vacío a 60°C. se obtienen 30,5 g de producto bruto de la fórmula (116)



Se recristaliza en dimetilformamida con adición de carbón activo, punto de fusión : 308-309°C.

Ejemplo 6.

37,7 g del compuesto (112) son disueltos en 400 ml de trisamida de ácido hexametilfosfórico y son mezclados con 7 g de hidróxido de sodio. Se agita durante 2 horas a 60°C y a continuación se efectúa el tratamiento como en el Ejemplo 2. Se obtienen de este modo 25 g de producto bruto de la fórmula (110), de punto de fusión: 171°C.



(117)

5

Análogamente al Ejemplo precedentemente descrito se sintetizan los compuestos especificados en la siguiente Tabla 2.

10

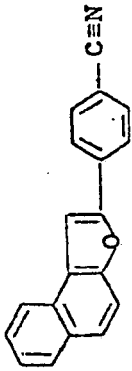
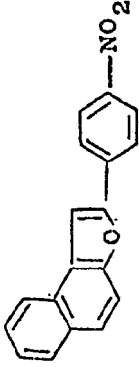

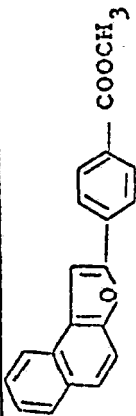
15

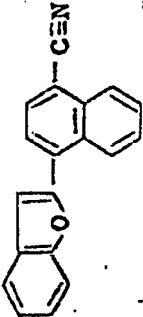
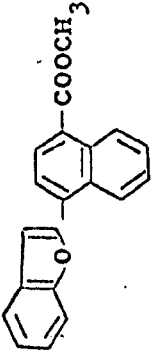
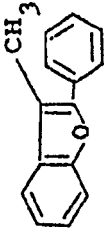
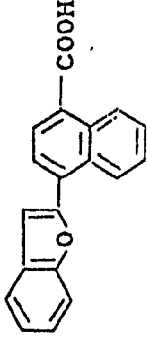
20

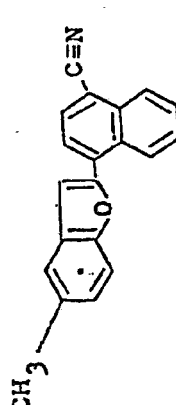
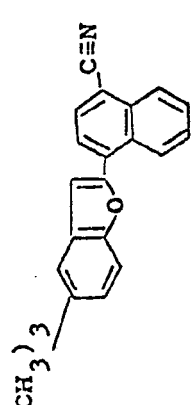

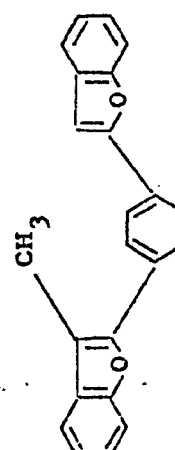
25

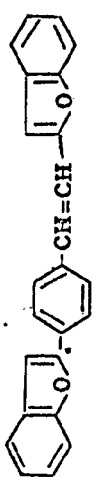
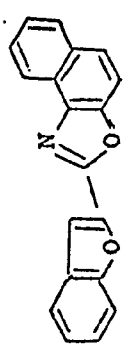
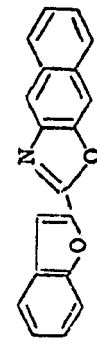
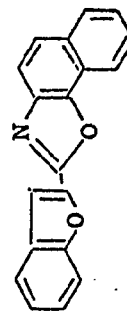
18-11-73

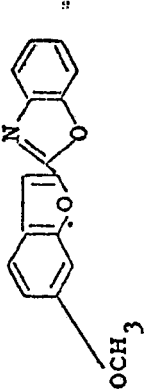
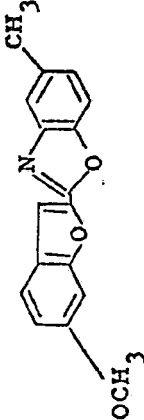
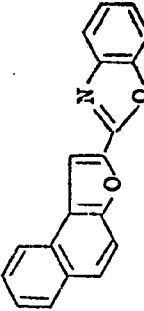
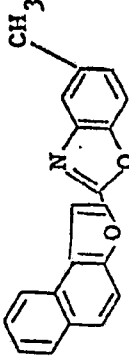
Tabla 2.

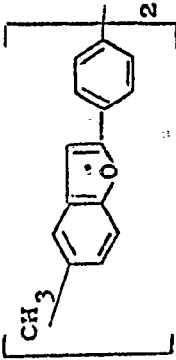
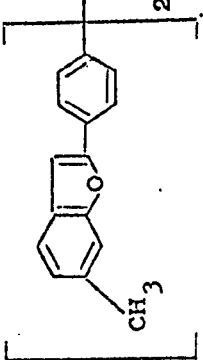
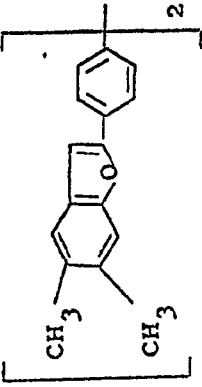
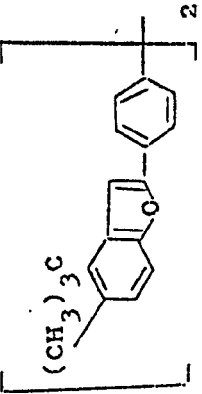
Número de orden	Constitución	Punto de fusión °C	Disolvente	Compuesto de metal alcalino	Temperatura de reacción °C
118		173-175	DEF	NaOH	40
119		218-220	DMF	KOH	25
120		124-125	DMF	KOH	100
121		199-200	HMPT	KOH	25

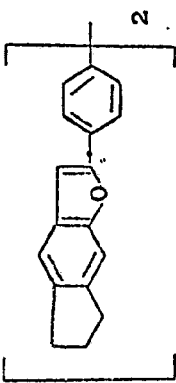
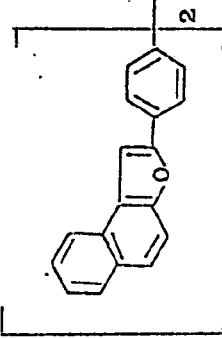

122		126-128	DMA	KOH	25
123		114, 5	DMF	KO-ter.- butilato	25
124		35-36	DMF	KO-ter.- butilato	120
125		222-223	DMF	NaOH	90

126	 <p>Chemical structure of 2-(4-methylphenyl)-1,3-benzoxazole-5-carbonitrile. It consists of a 1,3-benzoxazole ring system with a cyano group (-C≡N) at position 5 and a 4-methylphenyl group at position 2.</p>	195	DMF	NaOH	25
127	 <p>Chemical structure of 2-(4-(trimethylsilyl)phenyl)-1,3-benzoxazole-5-carbonitrile. It consists of a 1,3-benzoxazole ring system with a cyano group (-C≡N) at position 5 and a 4-(trimethylsilyl)phenyl group at position 2.</p>	140	DMF	KOH	25
128	 <p>Chemical structure of 2-phenyl-1,3-benzoxazole. It consists of a 1,3-benzoxazole ring system with a phenyl group at position 2.</p>	197-198	DMF	KOH	100
129	 <p>Chemical structure of 2-(4-methylphenyl)-1,3-benzoxazole. It consists of a 1,3-benzoxazole ring system with a 4-methylphenyl group at position 2.</p>	145	DMF	KOH	110

130		290	DMF	KOH	110
131		204	DMF	KOH	90
132		298	DMF	KOH	90
133		171-172,5	DMF	KOH	90

134		144-145, 5	DMF	NaOH	90
135		127-128	DMF	NaOH	90
136		170-172	DMF	KOH	90
137		193-194	DMF	KOH	90

138		> 350	DMA	NaOH	125
139		> 350	DMA	NaOH	125
140		> 350	DMA	NaOH	125
141		> 350	HMPT	KO-ter.- butilato	125

142		> 350	DMA	KOH	120
143		> 350	DMF	KOH	120
144		121	HMPT	KOH	80

DMF = Dimetilformamida
DEF = Dietilformamida
DMA = Dimetilacetamida
HMPT = Trisamida de ácido hexametilfosfórico

5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 18 de Diciembre de 1972, bajo el Nº 18397/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15 REIVINDICACIONES

20

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

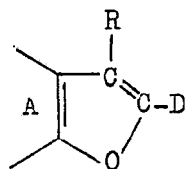
25

1ª.- Procedimiento para la preparación

18-11-73

de un compuesto de la fórmula (1)

5



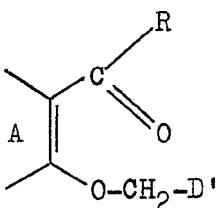
(1)

10

en que A significa un sistema de anillo aromático de uno o varios núcleos, que del modo indicado está condensado con el núcleo de furano con dos átomos de carbono contiguos, R significa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo inferior eventualmente sustituido o un grupo fenilo eventualmente sustituido y D significa un radical orgánico que se encuentra en conjugación con el núcleo de furano, a partir de un compuesto de la fórmula (2)

15

20



(2)

25

18-11-73

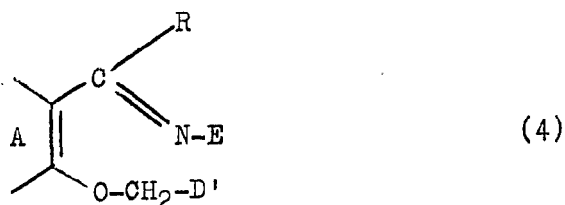
en que A y R tienen los significados precedentemente citados y D' representa un radical orgánico, que después de haberse efectuado el cierre de anillo se encuentra en conjugación con los dobles enlaces del núcleo de furano, caracterizado porque se transforma el
5 compuesto (2) con una amina de la fórmula (3)



10

en que E significa un radical orgánico unido a través de un átomo de carbono terciario, en un compuesto de la fórmula (4)

15

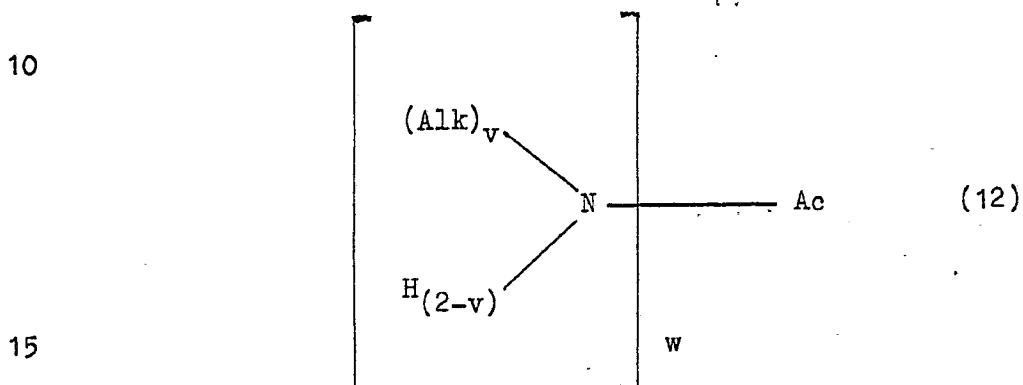


20

en que A, D', E y R tienen los significados arriba citados, y a continuación se transforma el compuesto de la
25 fórmula (4) con agentes de condensación básicos en disol

ventes polares, con separación de la amina de la fórmula (3), en el compuesto de la fórmula (1).

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de agente de condensación se utiliza un disolvente de la fórmula (12)



20 en que Alk significa un grupo alcohol inferior con hasta cuatro átomos de carbono, Ac significa el radical de un ácido carboxílico de bajo peso molecular, con hasta cuatro átomos de carbono o el radical de ácido fosfórico, w significa la basicidad del ácido, y v significan los números 0, 1 ó 2, así como tetrametilurea, N-metilpirrolidona, acetonitrilo, piridina

25

o mezclas de estos disolventes.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque en calidad de disolvente se utilizan dimetilformamida, trisamida de ácido hexametilfosfórico, dietilformamida o dimetilacetamida.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de agente de condensación se utilizan compuestos de metales alcalinos o alcalino-térreos fuertemente básicos.

15 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 4ª, caracterizado porque en calidad de agente de condensación se utilizan hidróxidos, amidas, hidruros, alcoholatos o sulfuros de metales alcalinos o alcalino-térreos o mezclas de tales compuestos, así como intercambiadores de iones fuertemente básicos.

20 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 4ª y 5ª, caracterizado porque en calidad de agente de condensación básico se emplean hidróxidos, amidas y alcoholatos de sodio o potasio.

7ª.- Procedimiento para la preparación de un compuesto de furano.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especifica-

do.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 FEB. 1974
P.A. Alberto de Ezaburo
por rosan *Alma*