

Int. Cl.:	C07C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXAZOLILESTIL-
BENOS PROVISTOS DE GRUPOS SULFONICOS", a favor de la
firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

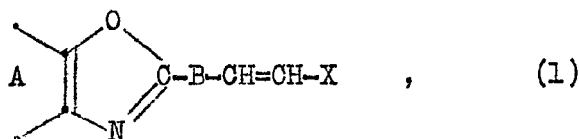
Este invento se refiere a un procedimiento para la
preparación de compuestos oxazolilestilbénicos provistos de
grupos sulfónicos.

- Se conocen ya diversos procedimientos para la pre-
paración de compuestos estilbénicos. Uno de ellos, extensa-
mente aplicable, se ha dado a conocer con el nombre de "sín-
tesis del anilo" (véase, por ejemplo, Helvetica Chimica Acta
50 -1967-, 906 y ss y 52 -1969-, 2521 y ss). Como condición
para el desarrollo de la síntesis del anilo se indicaba sin
embargo hasta ahora la ausencia de substituyentes capacitados
- 5.
- 10.

para la formación de sal (como es, por ejemplo, el grupo de ácido sulfónico) en los partícipes de la reacción (véase Helvetica Chimica Acta 50 -1967-, 912, y 52 -1969-, 2524).

5. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que por medio de la síntesis del anilo pueden prepararse también con buenos rendimientos oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos. Este procedimiento permite una fabricación sumamente favorable de la mayoría de estos nuevos compuestos.

10. El procedimiento de este invento para la preparación de oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos, de la fórmula



15.

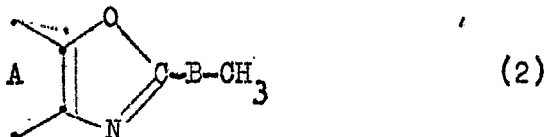
en la que

- A significa un anillo bencénico, indánico o naftalínico insustituído o sustituido no cromofóricamente y condensado con el anillo oxazólico de la manera indicada por las rayas de valencia,
20. B significa un radical bencénico insustituído o sustituido no cromofóricamente
- y
25. X significa un radical bencénico, 4-bifenílico o naftílico insustituído o sustituido no-cromofóricamente,

además de que la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico y a lo sumo dos,

se caracteriza por hacerse reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula

5.



con 1 mol de un anilo de la fórmula



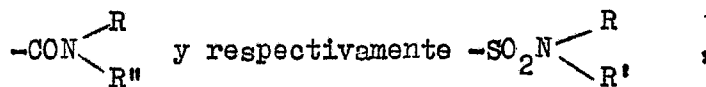
donde

10. A, B y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y Ar significa un radical aromático insustituído o sustituido,

en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico y en un disolvente orgánico neutro hasta básico, fuertemente polar.

15. Substituyentes no cromóforos son, por ejemplo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, bencilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, carboxilo, carbamoilo, sulfo y sulfamoilo. Dos substituyentes contiguos pueden también formar juntos el complemento de un anillo indánico, tetralínico o naftalínico o constituir un radical metilendioxfílico.

20. Los radicales de carbamoilo y sulfamoilo pueden representarse por las fórmulas



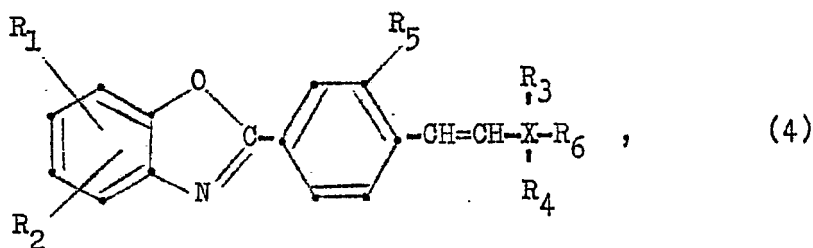
donde R y R' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto

con el nitrógeno, el complemento de un anillo no aromático pentagonal hasta heptagonal (por ejemplo, morfolino o piperidino). Se prefieren aquí los radicales mono- y di-alquilsulfamófilicos.

5. Por "carboxilo" y "sulfo" deben entenderse en cada caso los radicales $-COOM$ y respectivamente $-SO_3M$, donde M representa hidrógeno o un catión formador de sal. En calidad de cationes M formadores de sal entran por lo general en cuenta los de los metales alcalinotérreos (por ejemplo, del calcio, del bario o del magnesio) y en particular los de los metales alcalinos (por ejemplo, del sodio o del potasio), pero también iones de amonio o sal amónica (eventualmente substituídos por alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono) de aminas cíclicas, como la piridina, la morfolina o la piperidina. Se prefieren en el significado de M, además de hidrógeno, en particular el catión potásico y el sódico.

Tiene interés la preparación de oxazolil-estilbenos, provistos de grupos sulfónicos, de la fórmula

20.



25.

en la que

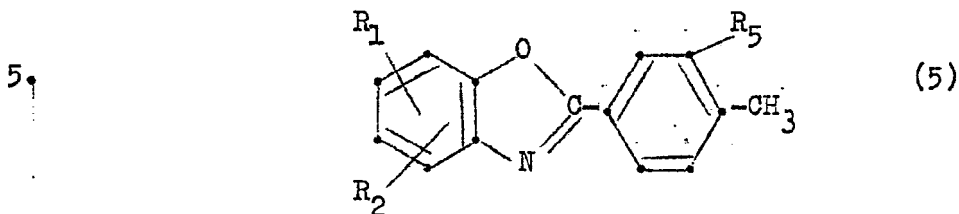
X significa un radical fenílico, naftílico o 4-bifenilílico,

R₁ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4

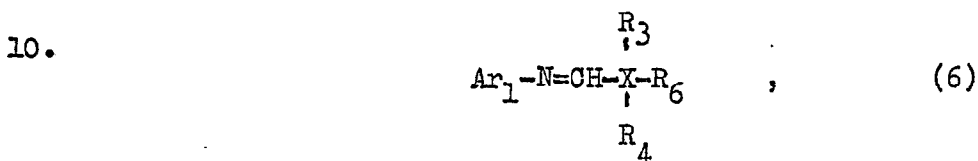
- átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, cloro, bencilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, carbamilo, sulfo, sulfamilo o bien, junto con R_2 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico o en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
5. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_1 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico, o en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
10. R_3 significa hidrógeno o bien, en el caso de que X sea el radical fenílico, también cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo o, junto con R_4 , el radical metilendioxílico, trimetilénico o tetrametilénico,
15. R_4 significa hidrógeno o bien, en el caso de que X sea el radical fenílico, también cloro, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, o junto con R_3 , el radical metilendioxílico, trimetilénico o tetrametilénico,
20. R_5 significa hidrógeno, cloro o sulfo
25. R_6 significa hidrógeno o sulfo,

y
además de que la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico y a lo sumo dos,

la cual se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



con un anillo de la fórmula

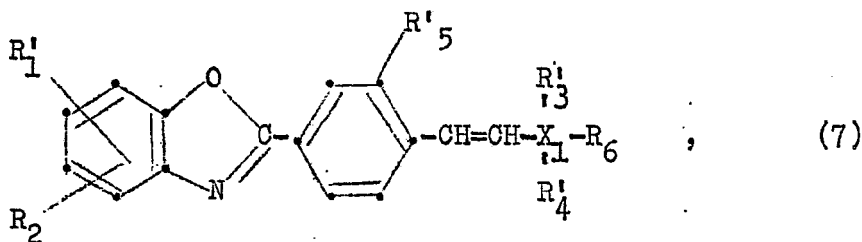


donde

- 15.
- R_1 hasta R_6 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y Ar_1 significa un radical fenílico o naftílico insustituido o sustituido, en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico y en un disolvente orgánico neutro hasta básico, fuertemente polar.
- 20.

En el caso de que X represente naftilo o bifenilo, R_3 y R_4 significan preferentemente hidrógeno. En la fórmula (4), X representa de preferencia un radical fenílico.

- 25.
- Tiene interés la preparación de oxazolil-estilbenos, provistos de grupos sulfónicos, de la fórmula



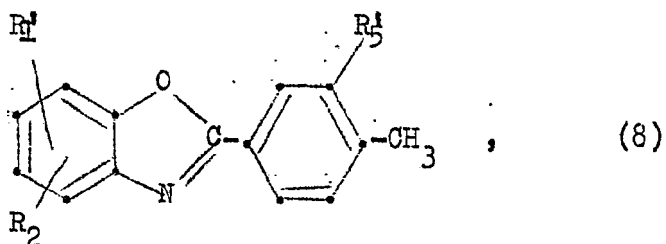
en la que

- X_1 significa el radical fenílico o 4-bifenilílico,
 R_1^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, sulfo, sulfamóilo o, junto con R_2 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico y en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
- 5.
10. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, o junto con R_1^1 en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico o en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
15. R_3^1 significa hidrógeno o, en el caso de que X_1 sea el radical fenílico, también cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_4^1 , el radical metilendioxílico, trimetilénico o tetrametilénico,
20. R_4^1 significa hidrógeno o, en el caso de que X_1 sea el radical fenílico, también alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_3^1 , el radical metilendioxílico, trimetilénico o tetrametilénico,
25. R_5^1 significa hidrógeno o sulfo,
 R_6 significa hidrógeno o sulfo

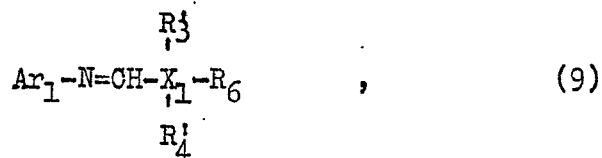
y

la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico y a lo sumo dos, la cual se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula

5.



10. con un anilo de la fórmula



donde

15.

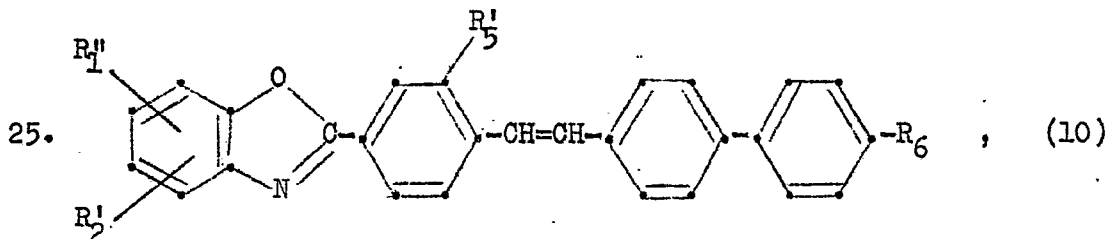
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ y R_6

tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

Ar_1 significa un radical fenílico o naftílico insustituido o sustituido.

20.

Tiene interés especial tanto la preparación de oxazolil-estilbenos, provistos de grupos sulfónicos, de la fórmula

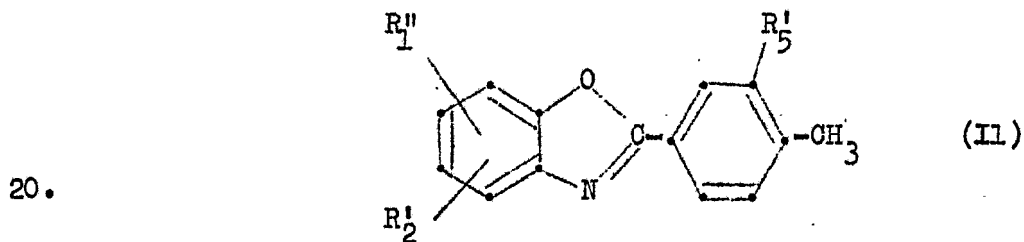


en la que

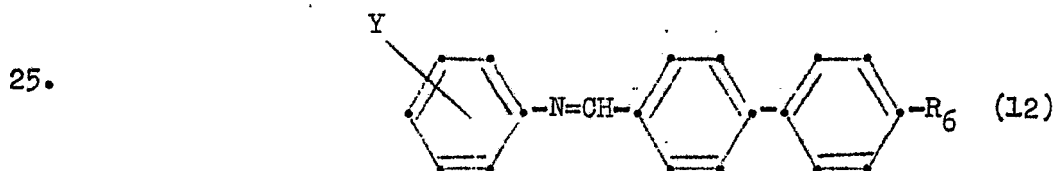
5. R_5^I y R_6^I tienen el mismo significado que antes, significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, sulfo, sulfamofilo o bien, junto con R_2^I en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico

10. R_1^{II} y R_2^I significan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o, junto con R_1^{II} , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,

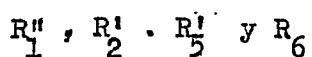
15. además de que la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico y a lo sumo dos, la cual se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



con un anillo de la fórmula



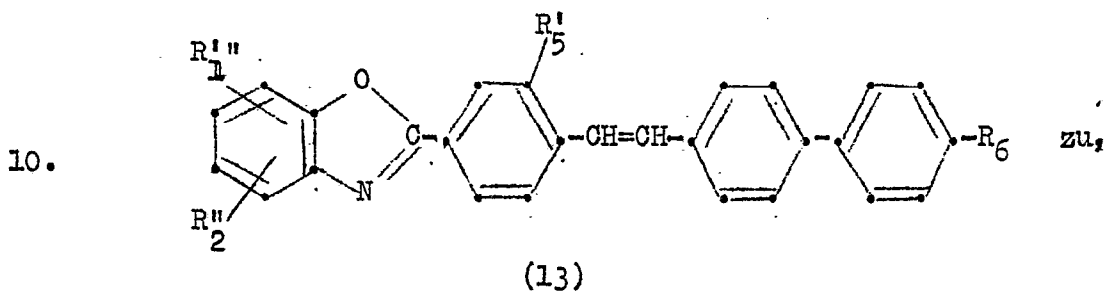
donde



tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que

Y significa hidrógeno o cloro,

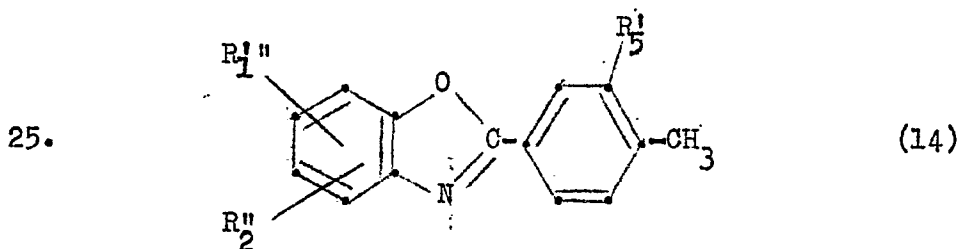
5. como la preparación de oxazolil-estilbenos, provistos de grupos sulfónicos, de la fórmula



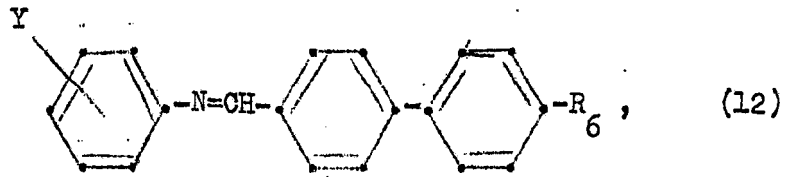
en la que

15. R_5^{\prime} y R_6 tienen el mismo significado que antes, $R_1^{\prime\prime}$ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, sulfo o sulfamilo y

- $R_2^{\prime\prime}$ significa hidrógeno o metilo, además de que la molécula contiene a lo menos un grupo sulfo y a lo sumo dos, 20. la cual se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



con un anillo de la fórmula



5.

donde

R_1''' , R_2'' , R_5' y R_6

tienen el mismo significado que antes,

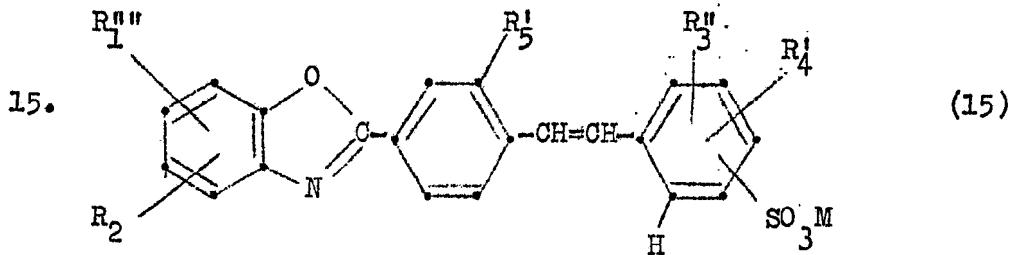
mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

10.

Cabe destacar la preparación de los oxazolil-estilbenos, provistos de grupos sulfónicos,

a) de la fórmula



en la que

20.

R_1''' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, alfa, alfa-dimetilbencilo o, junto con R_2 , en posición 5,6 el complemento de

25.

un anillo indénico o en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

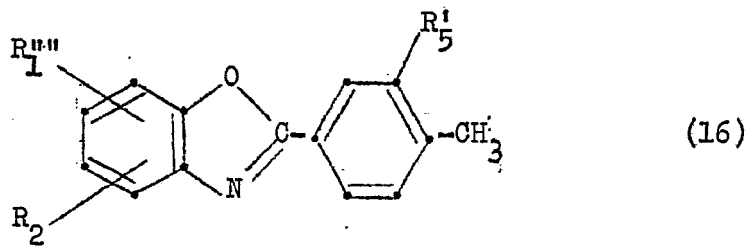
R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o, junto con R_1''' , en posición 5,6

el complemento de un anillo indánico o en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

5. R''_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro,
- R'_4 significa hidrógeno o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- R'_5 significa hidrógeno o sulfuro,
10. M significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico y a lo sumo dos,

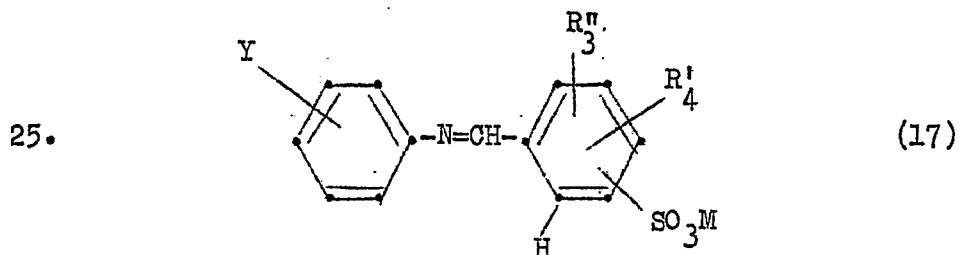
por reacción de un compuesto de la fórmula

15.



20.

con un anilo de la fórmula



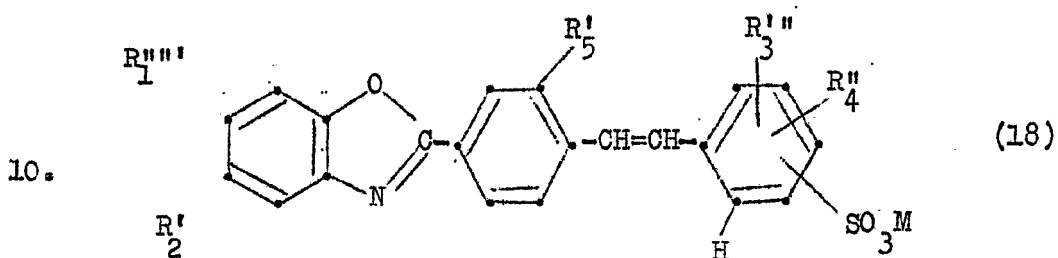
donde

R_1^{III} , R_2 , R_3^{II} , R_4^I , R_5^I y M

tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que

5. Y significa hidrógeno o cloro;

b) de la fórmula



en la que

15. R_1^{III} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenoxilo o, junto con R_2^I , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico y en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

20. R_2^I significa hidrógeno, metilo, metoxilo o, junto con R_1^{III} , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico y en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

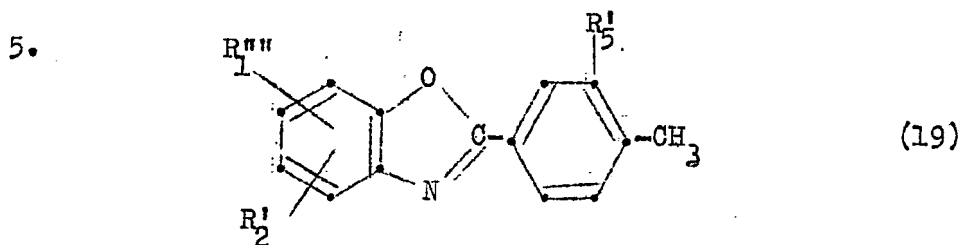
25. R_3^{II} significa hidrógeno, cloro, metilo o metoxilo,

R_4^{II} significa hidrógeno o metoxilo,

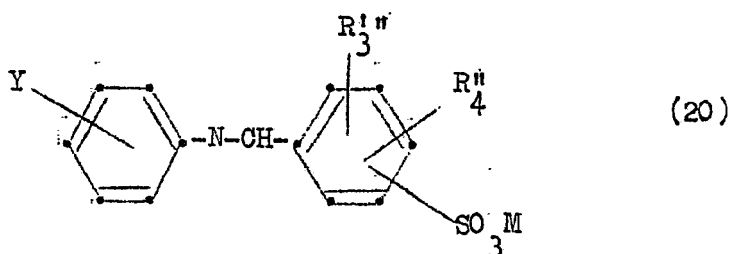
R_5^I significa hidrógeno o sulfuro,

M significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica y la molécula contiene al menos un grupo

sulfo y a lo sumo dos,
por reacción de un compuesto de la fórmula



10. con un anilo de la fórmula



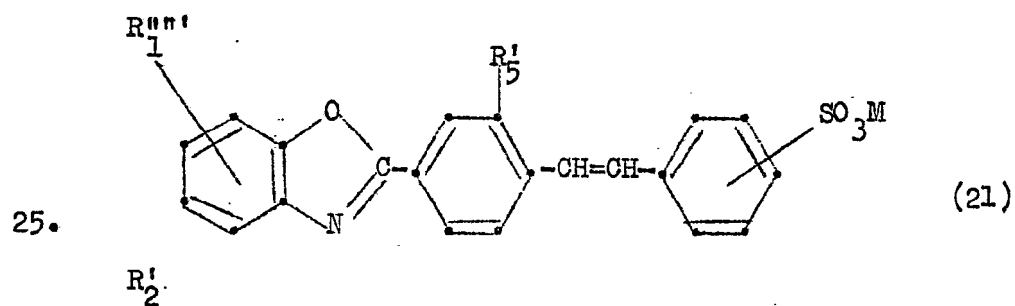
15. donde

R_1''' , R_2' , R_3'' , R_4'' , R_5' y M
tienen el mismo significado que antes,

mientras que

20. Y significa hidrógeno o cloro;

c) de la fórmula



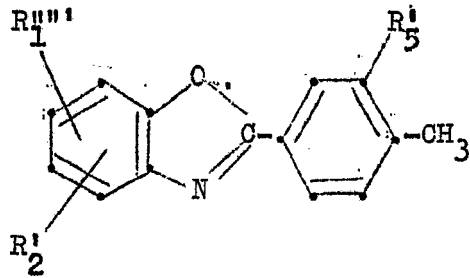
en la que

R_1''' , R_2' , R_5' y M

tienen el mismo significado que se les ha

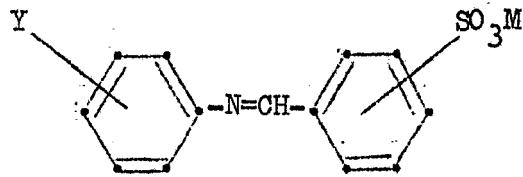
atribuido antes,
por reacción de un compuesto de la fórmula

5.



10.

con un anilo de la fórmula



15.

donde

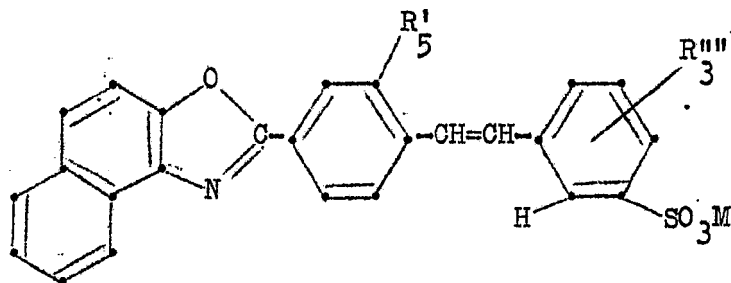
R_1''' , R_2' y M tienen el mismo significado que antes,
mientras que

Y significa hidrógeno o cloro;

20. y

d) de la fórmula

25.



en la que

R_3^{III} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, metoxilo o cloro,

R_5^I significa hidrógeno o sulfato

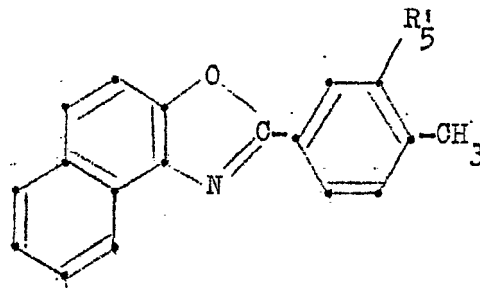
5.

y

M significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica,

por reacción de un compuesto de la fórmula

10.

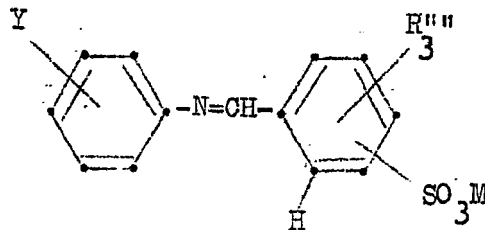


(25)

15.

con un anilo de la fórmula

20.



(26)

donde

R_3^{III} y M tienen el mismo significado que antes,

25.

mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

Las materias de partida para la preparación de los compuestos de las fórmulas (1), (4), (7), (10), (13), (15), (18), (21) y (24) son conocidas o se preparan en analogía con

métodos ya conocidos. Así, los anillos de las fórmulas (3), (6), (9), (12), (17), (20), (23) y (26) se preparan por reacción de una amina aromática, como una naftilamina insubstituida o substituida o especialmente una anilina insubstituida o substituida por cloro, con aldehidos idóneos.

5. Los compuestos provistos de grupos metílicos pueden hacerse reaccionar con los anillos en presencia de un disolvente orgánico apropiado, neutro hasta alcalino, de preferencia fuertemente polar, que carezca de átomos (y en particular de átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metales alcalinos. En la práctica entran en cuenta como tales disolventes sobre todo las dialquilemidas del ácido fórmico y del ácido fosfórico, lo mismo que las tetraalquilureas ("alquilo" significa aquí un grupo alquílico inferior, de 1 a 4 átomos de carbono, y en especial un grupo metílico). Como representantes importantes de tales disolventes merecen mención; la dietilformamida, la triamida de ácido hexametil-fosfórico, la tetrametilenurea y en particular la dimetilformamida. También entran en consideración las mezclas de disolventes.

10. Para la reacción se necesita además, como ya se ha dicho, un compuesto alcalino fuertemente básico. Según la naturaleza del disolvente empleado y la capacidad de reacción del anillo utilizado son apropiados en tal concepto ciertos alcoholatos sódicos, como el butilato sódico terciario, el metilato sódico, y en especial los compuestos potásicos de la composición.



en la que

- m denota un número entero por valor de 1 a 6,
y preferentemente de 2 a 6,
como, por ejemplo, el hidróxido potásico o particularmente
el butilato potásico terciario. En el caso de tales alcoho-
5. latos alcalinos conviene actuar aquí en medio prácticamente
anhidro, aunque en el caso del hidróxido potásico está per-
mitido un pequeño contenido de agua, hasta 15 % aproxima-
mente (por ejemplo, agua de cristalización). El hidróxido po-
tásico o el butilato sódico terciario se emplea a veces ven-
10. tajosamente, en combinación con triamida de ácido hexametil-
fosfórico a temperatura más alta (por ejemplo, a 110-130° C).
Como se comprende, también es posible actuar con mezclas de
tales bases.

- Los compuestos provistos de grupos metílicos se ha-
15. cen reaccionar con los anilos en cantidades equivalentes, o
sea en la relación molar de 1:1, de modo que ninguno de los
componentes se halle en exceso importante. Sin embargo, un
exceso de anilo hasta un 25 % es por lo general conveniente.
Del compuesto alcalino se emplea con ventaja la cantidad a
20. lo menos equivalente, o sea 1 mol a lo menos de un compuesto
con grupo KO (por ejemplo) por 1 mol de anilo. Cuando se em-
plea el hidróxido potásico se prefiere utilizar una cantidad
de cuatro hasta ocho veces mayor.

- Se consiguen rendimientos especialmente buenos con
25. la utilización de butilato potásico terciario en cantidad de
una a seis veces mayor, y preferentemente de dos a cuatro ve-
ces mayor, que la equivalente.

La reacción de este invento puede efectuarse en
términos generales a temperaturas en el intervalo entre unos

- 10 y 150° C, y preferentemente entre 40 y 70°C. Con anillos especialmente reactivos la reacción se logra ya a la temperatura del ambiente, y en tal caso no se necesita aportación externa de calor. Esto es muy ventajoso cuando los componentes de la reacción presentan compuestos cíclicos o sustituyentes que por acción del álcali se abren o disocian con facilidad o se alteran químicamente de algún otro modo. Tal ocurre, por ejemplo, con los anillos y los sustituyentes de cloro fácilmente dissociables.
- 5.
10. Lo más favorable, sin embargo, es actuar a temperatura más alta. Por ejemplo, se calienta la mezcla reaccional despacio hasta 30-80° C y luego se la mantiene durante algún tiempo (por ejemplo 1/2 hora a 2 horas) a esta temperatura. La preparación del anillo y su reacción con el compuesto de to-
15. lilo puede efectuarse también por el método de crisol único. Se calienta, por ejemplo, el aldehído con exceso de anilina en dimetilformamida, se concentra por completo en vacío, se añaden el componente toliílico y la dimetilformamida y se procede como es corriente.
20. De la mezcla reaccional pueden elaborarse las materias finales por los métodos usuales, ya conocidos. El aislamiento se realiza, por ejemplo, mediante precipitación con agua, y en el caso de los productos solubles en agua, mediante salificación (por ejemplo, con NaCl o KCl) o mediante neutralización y, eventualmente mediante acidificación con un
25. ácido mineral fuerte (como, por ejemplo, HCl); en este último caso pueden segregarse eventualmente los ácidos sulfónicos libres. Estos pueden ser transformados eventualmente, por reacción con sales alcalinas o alcalinotérreas o con hidróxido

amónico o aminas, en las sales respectivas de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio o de amina. A las sales amínicas de los ácidos sulfónicos se llega también, por ejemplo, mediante conversión de una sal alcalina del

5. ácido sulfónico en el sulfocloruro por medio de oxiclорuro de fósforo, de cloruro de tionilo, de pentacloruro de fósforo, etc., y saponificación consecutiva en presencia de la amina deseada.

10. En lugar de los ácidos sulfónicos o sus sales pueden utilizarse también con frecuencia sus sulfocloruros si se emplean dos moles suplementarios del compuesto alcalino por mol de sulfocloruro, los cuales sirven para su saponificación o respectivamente neutralización. Esto es sumamente interesante cuando el sulfocloruro es más fácilmente asequible, y por tanto el ácido sulfónico libre o respectivamente

15. sus sales.

20. Por el procedimiento que aquí se ha descrito es posible preparar de manera sencilla un número considerable de compuestos ya conocidos, pero que hasta ahora únicamente eran asequibles por rodeos.

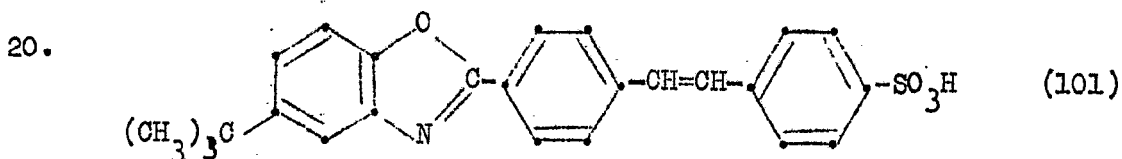
25. Los compuestos preparables de acuerdo con este invento manifiestan en estado disuelto o finamente dividido una fluorescencia más o menos marcada. Se los puede utilizar para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos, tanto sintéticos como semisintéticos o naturales, o de substancias que contengan tales materiales orgánicos, y asimismo, según la substitución, como colorantes para láser.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, los porcentajes son siempre porcentajes en

peso. Los puntos de fusión y de ebullición están sin corregir, mientras no se advierta lo contrario.

Ejemplo 1

5. A una solución de 7,95 g de 5-tercibutil-2-(p-tolil)-benzoxazol y 9,3 g de sal sódica del p-benzaldehído-sulfoanilo en 360 cc de dimetilformamida anhidra se añaden con agitación vigorosa y paso de nitrógeno 13,5 g de butilato potásico terciario, lo que hace aparecer coloración violada. Se mantiene la temperatura primeramente al nivel de la del ambiente, durante 1 hora, mediante refrigeración débil, y luego a 60° C, mediante calentamiento, durante 1/2 hora, Después del enfriamiento en baño de hielo, se trata con 720 cc de agua y se neutraliza con unos 14 cc de ácido clorhídrico concentrado. Se separa por succión el producto precipitado, se le lava dos veces con 50 cc de agua cada vez y se le seca en vacío. Se obtienen 13,7 g (alrededor del 92 % de la teoría) del ácido sulfónico de la fórmula
- 10.
- 15.

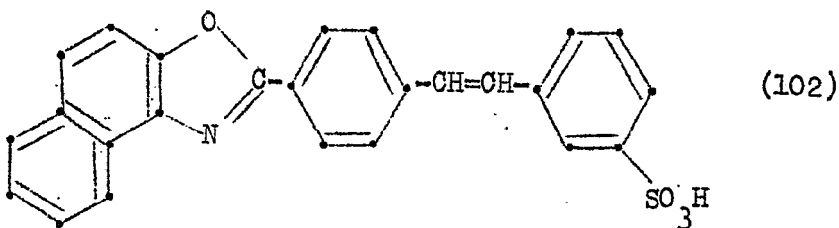


- en forma de sal potásica mezclada con un poco de sal sódica. Para la purificación, se extrae con cloroformo hirviente y se recristaliza de dimetilformamida/agua, con ayuda de carbón activo para la decoloración y adición de cloruro potásico una vez efectuada la filtración en caliente.
- 25.

De manera semejante se obtiene, a partir de 2-(p-tolil)-nafto(1,2-d)oxazol y la sal sódica del m-benzaldehído-

-sulfoanilo, la sal potásica (sódica) del compuesto de la fórmula

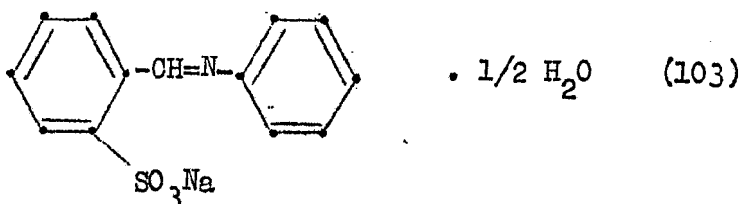
5.



10. La sal sódica del m-benzaldehído-sulfoanilo se obtiene igual que para el derivado orto. Para el aislamiento, se hierve en alcohol (en lugar de n-butanol) el residuo obtenido después de la destilación del disolvente, se separa por succión a la temperatura del ambiente el anilo insoluble contenido en la mezcla, se lava con alcohol y se seca.

15. La sal sódica del o-benzaldehído-sulfoanilo se obtiene de la manera siguiente: Se hierven brevemente en 1040 cc de éter monometílico de etilenglicol 208 g de sal sódica bruta del o-sulfobenzaldehído y se clarifica la solución filtrándola a la temperatura del ambiente, para excluir las sales insolubles. Se trata el filtrado con 93,1 g de anilina recién destilada, se calienta durante una hora a temperatura de reflujo y se filtra otra vez para separar las sales precipitadas. Luego se destila el disolvente, en primer lugar 300 cc, a la presión atmosférica, y luego el resto, bajo presión reducida. Se cristaliza el residuo a partir de 1 litro de n-butanol, se filtra y se seca en vacío a 100° C. Se obtiene 152 g de un producto higroscópico e incoloro, de la fórmula

5.



(después de recristalización a partir de n-butanol).

10.

De manera todavía más fácil se obtiene este anilo con empleo de 1,1 litros de n-butanol en lugar de éter monometílico de etilenglicol, en cuyo caso cristaliza con el enfriamiento.

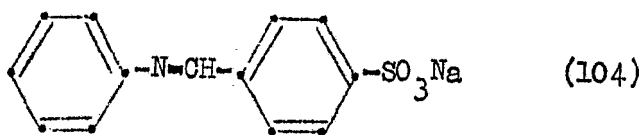
15.

La sal sódica del p-benzaldehído-sulfoanilo se obtiene así:

20.

Se hierven brevemente en 500 cc de dimetilformamida 62,5 g de sal sódica bruta del p-sulfobenzaldehído y se clarifica la solución filtrándola a la temperatura del ambiente, para excluir las sales insolubles. Se trata el filtrado con 28 g de anilina y se calienta por 10 minutos a temperatura de ebullición, lo que hace que ya cristalice anilo. Se separan por destilación 200 cc del disolvente, se enfría, se filtra y se lava el residuo con 50 cc de dimetilformamida y dos veces con 50 cc de metanol. Se obtienen 51,3 g de cristales incoloros, de la fórmula

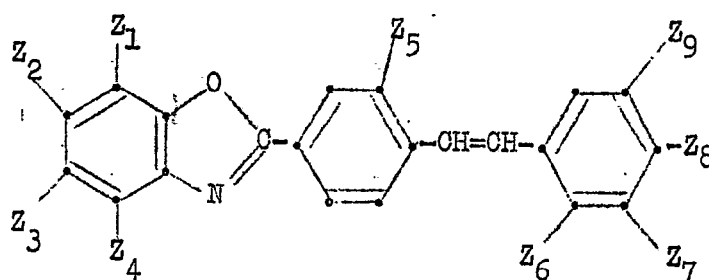
25.



Concentrando el filtrado hasta un tercio aproximadamente del volumen original, se consiguen todavía otros 7,4 g de producto casi igualmente puro.

De manera semejante se obtienen, empleando 3 moles de butilato potásico terciario por mol de derivado p-tolílico. Los compuestos de la fórmula general (105) reseñados en la Tabla I, principalmente en forma de sus sales potásicas.

10.



(105)

TABLA I

	Fórmula la N°	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉
	106	H	C ₆ H ₅	H	H	H	SO ₃ H	H	H	H
	107	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	SO ₃ H	Cl	H
5.	108	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	SO ₃ H	H	H
	109	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	SO ₃ H	H
	110	H	C ₆ H ₅	H	H	H	OCH ₃	H	H	SO ₃ H
	111	H	C ₆ H ₅	H	H	H	Cl	H	H	SO ₃ H
	112	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	CH ₃	H	SO ₃ H
10.	113	H	C ₆ H ₅	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	SO ₃ H
	114	H	C ₆ H ₅	H	H	SO ₃ H	H	H	H	H
	115	H	OC ₆ H ₅	H	H	H	SO ₃ H	H	H	H
	116	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SO ₃ H	H
	117	H	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₃ H	H	H	H
15.	118	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₃ H	H	H
	119	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₃ H	H	H	H	H
	120	H	OCH ₃	H	H	H	SO ₃ H	H	H	H
	121	H	H	OCH ₃	H	H	SO ₃ H	H	H	H
	122	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	SO ₃ H	H	H	H
20.	123	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H	H	H	SO ₃ H	H	H	H
	124	H	H	SO ₃ H	H	H	H	H	OCH ₃	H
	125	H	H	SO ₃ H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H
	126	H	SO ₃ H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H
	127	Cl	H	SO ₃ H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H
25.	128	H	H	SO ₃ H	H	H	H	-CH=CH-CH=CH-	H	H
	129	H	H	H	H	SO ₃ H	H	H	C ₆ H ₅	H

Las sales dimetilamínicas que a veces se forman en parte pueden convertirse en las sales potásicas por calentamiento con solución acuosa de carbonato potásico, mientras se destila con agua la dimetilamina liberada.

5. Los compuestos clorados de las fórmulas (107) y (111) se preparan a la temperatura del ambiente, a diferencia de los otros productos.

La sal potásica del 2,3-dimetoxi-5-sulfobenzaldehído-anilo empleada como producto de partida para el compuesto de la fórmula (113) se obtiene por ebullición de 2,3-dimetoxi-5-sulfobenzaldehído (sal potásica) con anilina (10 % de exceso) en alcohol. La solución diluida se clarifica por filtración en caliente, se concentra y se enfría, con lo cual cristaliza el producto.

15. De manera análoga se obtiene, a partir de 3-metil-5-sulfobenzaldehído (sal potásica), la sal potásica del 3-metil-5-sulfobenzaldehído-anilo necesaria como producto de partida para el compuesto de la fórmula (112).

De manera análoga se obtiene, a partir de 4-cloro-3-sulfobenzaldehído (sal sódica), la sal sódica del 4-cloro-3-sulfobenzaldehído-anilo necesaria como producto de partida para el compuesto de la fórmula (107).

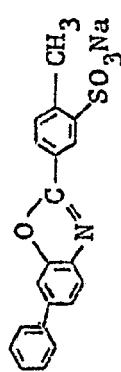

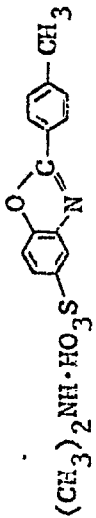

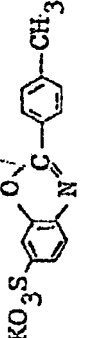

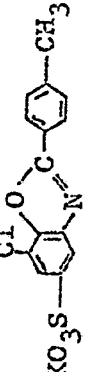

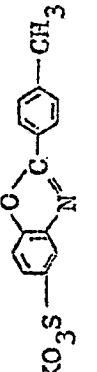

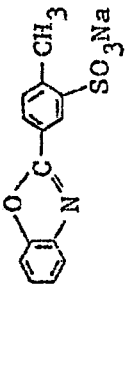

20. La sal sódica del 2-cloro-5-sulfobenzaldehído-anilo necesaria para el compuesto de la fórmula (111) se obtiene igual que se ha indicado para la sal potásica del m-benzaldehído-sulfoanilo.

25. La sal sódica del 2-metoxi-5-sulfobenzaldehído-anilo necesaria para el compuesto de la fórmula (110) se obtiene por ebullición de 15,8 g de ácido 2-metoxi-benzaldehidosulfó-

nico (sal sódica) en 100 cc de anilina y 23 cc de dimetilformamida, destilación de 30 cc de disolvente y enfriamiento.

- Para la preparación de los compuestos de las fórmulas (114) y (125) a (129) se emplean los materiales de partida respectivos reseñados en la Tabla II. En lugar de la sal de ácido sulfónico de las fórmulas (133) y (134) pueden utilizarse también sus sulfocloruros si se emplean dos moles suplementarios de butilato potásico terciario por mol de sulfocloruro. Los componentes tolílicos con la función de ácido sulfónico en el anillo benzoxazólico son preparables según la patente británica 1.141.956. Los benzoxazoles de las fórmulas (130) y (135) se obtienen por calentamiento durante 10 horas de la sal sódica del ácido 3-sulfo-p-tolúlico con o-aminofenol o respectivamente con 3-hidroxi-4-aminobifenilo en sulfolano, en presencia de ácido bórico y a temperatura de 220 a 230° C (con destilación del agua formada).

TABLA II

Compuesto de la fórmula general (105)	Componente toliíico	Componente anilíico
(114)		
(125)		
(126)		
(127)		
(128)		
(129)		

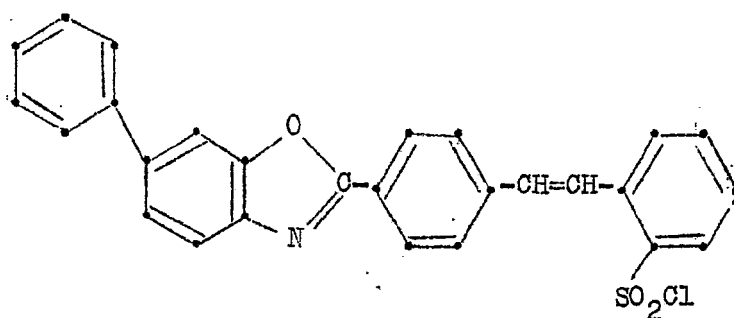
Ejemplo 2

5. A una solución de 8,55 g de 6-fenil-2-(p-tolil)-
-benzoxazol y 9,65 g de sal sódica del anilo de ácido p-ben-
zaldehidosulfónico en 80 cc de dimetilformamida anhidra se
añaden a 50^o.C, con agitación enérgica y paso de nitrógeno,
10,1 g de butilato potásico terciario, con lo que aparece
coloración violada. Se mantiene la temperatura, primeramen-
te por refrigeración débil y luego por calentamiento, una
hora a 60^o C. Después del enfriamiento en baño de hielo, se
10. trata con 160 cc de agua y se neutraliza con unos 6 cc de
ácido clorhídrico concentrado. Se separa por succión el pro-
ducto precipitado, de la fórmula (106), se le lava tres ve-
ces con unos 20 cc de agua y se le seca en vacío.

15. Se hierve el producto (13,3 g) en 20 cc de oxíclo-
ruro de fósforo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro
de hidrógeno (alrededor de 1/2 hora) y se evapora a 100^o C,
en vacío, la solución turbia. Luego se trata con 100 cc de
agua con hielo, se agita, se filtra por succión y se lava
el residuo amarillo dos veces con 20 cc cada vez de agua
con hielo y cinco veces con 20 cc cada vez de acetona. Des-
20. pués de secar a 11 mm de Hg, primeramente a 40^o C y luego
a 80^o C, se obtienen 8,6 g del cloruro de ácido sulfónico
de la fórmula

5.

(136)



10.

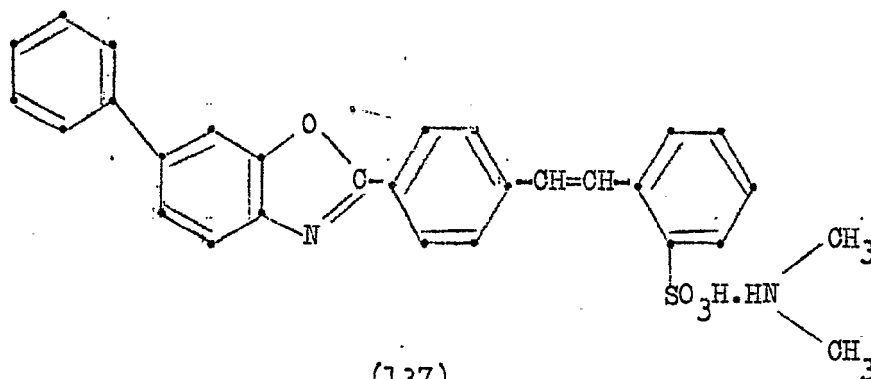
que se recristaliza a partir de percloroetileno anhidro; cristales amarillos, de punto de fusión 221° C.

15.

5,9 g de este sulfocloruro se disuelven en caliente en 20 cc de dimetilformamida, se tratan con 5 cc de agua y se hierven 1/2 hora en reflujo. Se diluye con otros 35 cc de agua, se filtra en caliente después de añadir 0,1 g de carbón activo y se deja enfriar. Se separa por succión el producto cristalino, se le lava con 10 cc de agua y por tres veces con 10 cc de isopropanol y se le seca en vacío.

Se obtienen 4,7 g del compuesto de la fórmula

20.



25.

(137)

en forma de polvo cristalino de color amarillo claro.

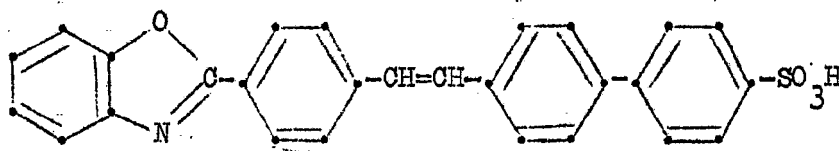
Ejemplo 3

Se agitan en reflujo durante 1/2 hora 18,4 g de

sal potásica del ácido bifenil-4-aldehído-4'-sulfónico (al 89,2 %) en 50 cc de anilina y 50 cc de dimetilformamida. En vacío y a 130° C, se evapora la suspensión por completo. Al residuo (anilo) se añaden 10,45 g de 2-(p-tolil)-benzoxazol

5. y 100 cc de dimetilformamida anhidra, y a la suspensión resultante se agregan a 50° C, con agitación y paso de nitrógeno, 16,8 g de butilato potásico terciario. Se deja subir la temperatura hasta 60° C, se la mantiene a este nivel por una hora, se enfría en baño de hielo, se trata con 300 cc de
10. agua desionizada y se neutraliza con 14 cc de ácido clorhídrico concentrado. Luego se separa el producto por succión, se le lava repetidamente con agua y se le seca. Se obtienen 27,0 g de la sal potásica bruta del ácido sulfónico de la fórmula

15.



(138)

20.

Para la purificación, se recristaliza esta sal a partir de 800 cc de sulfóxido de dimetilo, se extrae con cloroformo hirviente, con alcohol y con agua y se seca.

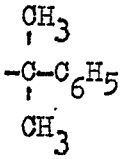
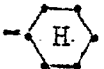
Rendimiento: 13,0 g de polvo de color amarillo pá-

25. lido.

El ácido bifenil-4-aldehído-4'-sulfónico (sal potásica) se obtiene con buen rendimiento por introducción de bifenil-4-aldehído en óleo al 25%, a temperatura de 25 a 50° C, vertimiento en hielo y agua y salificación con cloruro potásico.

De manera semejante se obtienen los compuestos de la fórmula general (105) reseñados en la Tabla III, principalmente en forma de sus sales potásicas. En la preparación del compuesto de la fórmula (140) se utiliza o-cloroanilina en vez de anilina.

Tabla III

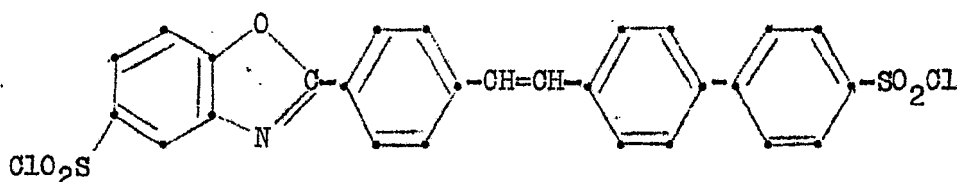
Fórmula n ^o	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉
139	H	H	-C(CH ₃) ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	SO ₃ H
140	H	H	H	H	H	H	SO ₃ H	OCH ₃	H
141	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
142	H	H	-C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
143	H	H	CH ₃	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
144	H	H		H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
145	H	H		H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
146	H	H	-SO ₂ NHCH ₃	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
147	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
148	H	H	Cl	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
149	H	H	iso-C ₃ H ₇	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
150	CH ₃	H	H	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
151	H	H	sec-C ₄ H ₉	H	H	H	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H
152	CH ₃	H	-C(CH ₃) ₃	H	H	Hx	H	p-C ₆ H ₅ SO ₃ H	H

Ejemplo 4

Se agitan en reflujo durante 1/2 hora 11,1 g de sal

- potásica del ácido bifenil-4-aldehído-4'-sulfónico (al 89,2 %) en 50 cc de anilina y 50 cc de dimetilformamida. Se concentra la suspensión por completo, a 130° C y en vacío, se añaden al residuo 10,0 g del compuesto de la fórmula (131) y
5. 100 cc de dimetilformamida anhidra y se agregan a la suspensión resultante, a 50° C, con agitación y con paso de nitrógeno, 10,1 g de butilato potásico terciario. Se mantiene la temperatura a 60° C, primeramente por refrigeración y luego por calentamiento, se enfría en baño de hielo, se trata con
10. 200 cc de agua desionizada y se neutraliza con unos 9 cc de ácido clorhídrico concentrado. Después de filtrar, lavar repetidamente con agua desionizada y secar en vacío, se obtienen 13,3 g de un producto beige.

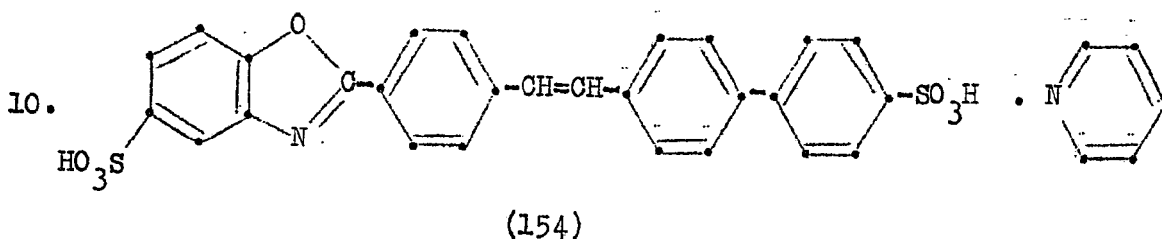
- Se agita éste en 100 cc de oxícloruro de fósforo
15. durante una hora y luego se enfría. Se filtra, se lava el residuo repetidamente con acetona, con agua y hielo y otra vez con acetona y se seca en vacío, primeramente a 40° C y luego a 80° C. Después de recristalización a partir de o-diclorobenceno anhidro, se obtienen 8,7 g del cloruro de ácido
20. disulfónico de la fórmula



(153)

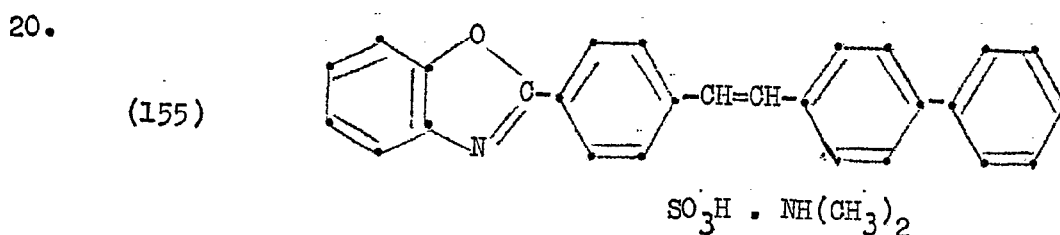
en forma de cristales de color amarillo claro y punto de fusión 315° C (descomposición).

5. 8,2 g de este compuesto se calientan en reflujo durante 1/2 hora en 50 cc de piridina y 2 cc de agua destilada. Se separan por destilación 10 cc de la mezcla de agua y piridina, se enfría, se filtra por succión y se lava repetidamente con alcohol. Después de secar, se obtienen 8,6 g del compuesto de la fórmula



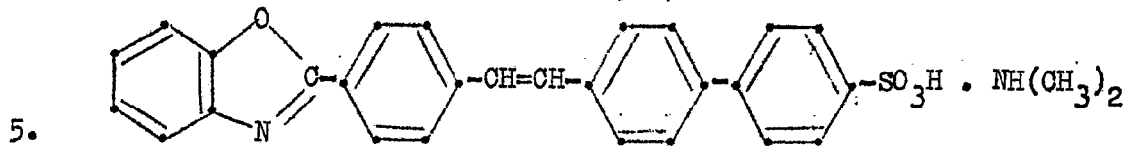
Ejemplo 5

15. Procediendo como en el Ejemplo 2, se convierte con oxicloriguro de fósforo el producto bruto del compuesto de la fórmula (129) reseñado en la Tabla I en el sulfocloruro y se saponifica éste con dimetilformamida acuosa. Se obtiene el compuesto de la fórmula



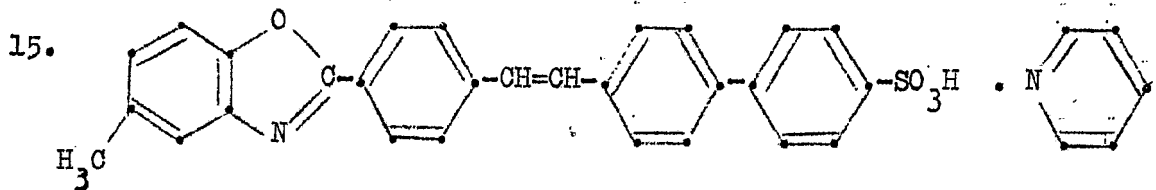
25. que es recristalizado a partir de n-propanol/agua.

De manera correspondiente se obtiene, a partir de la sal potásica de la fórmula (138) (Ejemplo 3), el sulfocloruro de punto de fusión 280° C (descomposición; a partir de o-diclorobenceno), y de él el compuesto de la fórmula



(156)

De manera correspondiente se obtiene, a partir de la sal potásica de la fórmula (141), Tabla III, el sulfocloruro de punto de fusión 247° C (a partir de clorobenceno), y de él, por saponificación con piridina acuosa (véase el Ejemplo 4), el compuesto de la fórmula



(157)

Ejemplo 6

20. En la relación de líquido de 1:20 se lava un tejido de fibra de poliamida (Perlon-Helanca) durante 15 minutos en un baño caliente a 50° C que contiene por litro los aditivos siguientes:

25. 0,004 a 0,016 g de un aclarador de las fórmulas (107), (125), (137), (141), (155) o (157)
 0,25 g de cloro activo (lejía de Javel) y
 4 g de un polvo para lavar que tiene la composición siguiente:
 15,00 % de sulfonato de dodecibenceno

5. 10,00 % de laurilsulfonato sódico
40,00 % de tripolifosfato sódico
25,75 % de sulfato sódico anhidro
7,00 % de metasilicato sódico
2,00 % de carboximetilcelulosa y
0,25 % de ácido etilendiamintetra-
acético.

10. El tejido de fibra de poliamida se introduce en el baño caliente a 50° C 15 minutos después de la preparación de éste. Una vez enjuagado y secado, el tejido presenta buen efecto de aclaración.

El polvo para lavar de la composición indicada en esta receta puede contener también, incorporados directamente los aclaradores de las fórmulas mencionadas antes.

15.

Ejemplo 7

En la relación de líquido de 1:20 se lava durante 15 minutos tela de algodón blanqueada, empleando un baño, caliente a 50° C, que contiene por litro los aditivos siguientes:

20. 0,004 g de un aclarador de las fórmulas (107), (125), (137), (141), (143), (154) ó (157),
0,25 g de cloro activo (lejía de Javel) y
4 g de un polvo para lavar que tiene la composición siguiente:
25. 15,00 % de sulfonato de dodecibenceno
10,00 % de laurilsulfonato sódico
40,00 % de tripolifosfato sódico
25,75 % de sulfato sódico anhidro
7,00 % de metasilicato sódico

2,00 % de carboximetilcelulosa y

0,25 % de ácido etilendiaminotetraacético.

5. La tela de algodón no se introduce en el baño de lavado, caliente a 50° C, hasta 15 minutos después de la preparación de éste. Una vez enjuagado y secado, el tejido presenta buen efecto de aclaración, con buena resistencia al cloro.

10. El polvo para lavar de la composición indicada antes puede contener también, incorporados directamente, los aclaradores de las fórmulas mencionadas antes.

Ejemplo 8

15. En la relación de líquido de 1:40 se introduce a 60° C un tejido de fibra de poliamida (Perlon) en un baño que contiene 0,05 % (respecto al peso de la tela) de un aclarador de las fórmulas (106), (107), (116), (125), (137), (138), (141), (142), (143), (154), (155), (156) ó (157), así como, por litro, 1 g de ácido acético al 80 % y 0,25 g de un producto de adición de 30 a 35 moles de óxido de etileno a
20. 1 mol de alcohol estearílico técnico. Se calienta en el curso de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y se mantiene la ebullición durante 30 minutos. Después de enjuagar y socar, se obtiene un buen efecto de aclaración.

25. Si en lugar del tejido de poliamida-6 se utiliza uno de poliamida-66 (Nylon), se logran efectos de aclaración semejantes.

Por último, se puede actuar también en condiciones de temperatura alta; por ejemplo, durante 30 minutos a 130° C. Para este tipo de empleo se recomienda la adición de 3 g/litro de hidrosulfito.

Ejemplo 9

- Se mezclan durante 12 horas en un tambor giratorio 10.000 g de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a base de adipato de hexametildiamina, con
5. 30 g de dióxido de titanio (modificación rutilo) y 5 g de uno de los compuestos de las fórmulas (125), (126), (137), (138), (142), (154), (155) o (157). Los recortes así tratados se funden mediante vapor de agua en un caldero caldeado a 300-310° C con aceite o vapor de difenilo, después de expulsar el
10. oxígeno atmosférico, y se agitan durante media hora. A continuación se exprime la fusión por una boquilla de hilar, bajo presión de nitrógeno de 5 atmosferas, y el filamento así hilado, enfriado, se enrolla en una bobina. Los hilos resultantes muestran buen efecto de aclaración.
15. Si en vez de una poliamida hecha de adipato de hexametildiamina se emplea una poliamida hecha de épsilon-caprolactama, se llega a resultados igualmente buenos.

Ejemplo 10

- En la relación de líquido de 1:20 se lava a 95° C
20. durante 30 minutos tela de algodón blanqueada. El baño de lavado contiene por litro los aditivos siguientes:
- 0,004 g de un aclarador de las fórmulas (107), (125), (137), (141), (143), (154) o (157), y
- 4 g de un polvo para lavar de la composición
25. siguiente:
- 40,0 % de escamas de jabón
- 15,0 % de tripolifosfato sódico
- 8,0 % de perborato sódico
- 1,0 % de silicato magnésico

11,0 % de metasilicato sódico (9 H₂O)

24,6 % de sosa calcinada y

0,4 % de ácido etilendiaminotetraacético.

5. Después de enjuagado y secado, el tejido de algodón presenta un buen efecto de aclaración.

Ejemplo 11

10. Un artículo de tela de algodón con apresto sin plancha hecho por medio de resina aminoplástica se lava durante 15 minutos, con la relación de líquido de 1:20, en un baño caliente a 55° C que contiene por litro los aditivos siguientes:

0,004 a 0,016 g de un aclarador de las fórmulas (107), (137), (141), (154) o (157) y

15. 4 g de un polvo para lavar que tiene la composición siguiente:

15,00 % de sulfonato de dodecibenceno

10,00 % de laurilsulfonato sódico

40,00 % de tripolifosfato sódico

25,75 % de sulfato sódico anhidro

20. 7,00 % de metasilicato sódico

2,00 % de carboximetilcelulosa y

0,25 % de ácido etilendiaminotetraacético.

25. Después de enjuagado y secado, el tejido presenta un fuerte efecto de aclaración, con buena resistencia a la luz.

Ejemplo 12

Se mezcla durante 15 minutos en la máquina holandesa con una solución acuosa de 0,1 partes del aclarador de la

- fórmula (154) una suspensión acuosa de 100 partes de celulosa en 4000 partes de agua; se trata con 2 partes de lechada de resina y 3 partes de sulfato de aluminio, se diluye con 20.000 partes de agua de retorno que contiene por litro 1 g de sulfato de aluminio y se elaboran de la manera ordinaria hojas de papel.

Las hojas de papel resultantes están intensamente aclararas.

Ejemplo 13

10. Se disuelven en unos 50 cc de agua destilada caliente 2 g del aclarador óptico de la fórmula (154). Por otra parte, se disuelven coloidalmente 80 g de un almidón degradado en 1000 cc de agua caliente a 90° C. Luego se incorpora la solución del aclarador a la solución de almidón. La solución resultante puede presentar un pH de 8 a 9.

Con este líquido para encolar se enrasa superficialmente en una prensa encoladora papel de imprenta encolado y se seca a unos 90 a 120° C, en la parte seca de la máquina papelera, el papel enrasado.

20. Se obtiene así un papel notablemente mejorado en su grado de blancura.

Se logran resultados igualmente buenos con un baño de enrase pigmentario hecho de una dispersión de resina sintética que contiene silicato magnésico de aluminio.

- 25.

Ejemplo 14

Se cucla sobre una placa de vidrio una masa para colada hecha de 10 g de poliacrilonitrilo, 0,2 g de dióxido de titanio (modificación anatasa) como agente de mateado y 40 cc de dimetilformamida, que contiene 5 mg de uno de los compuestos

de la fórmula (125), (126), (137), (155) o (157), y con una varilla de metal se la extiende en película delgada.

Después del secado, la lámina aparece fuertemente aclarada.

5.

= . =

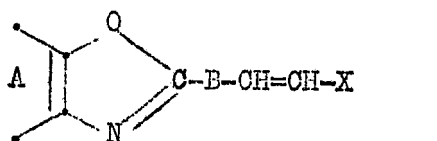
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8031/74 y 8035/74 del 12 de Junio de 1974.

10.

1.- Procedimiento para la preparación de oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos, de la fórmula general

15.

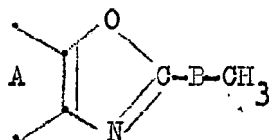


en la que

- 20.
- A significa un anillo bencénico, indánico o naftalínico insustituido o sustituido no cromofóricamente y condensado con el anillo oxazólico de la manera indicada por las rayas de valencia,
- B significa un radical bencénico insustituido o sustituido no cromofóricamente,
- 25.
- X significa un radical bencénico, 4-bifenílico o naftílico insustituido o sustituido no cromofóricamente,
- y la molécula contiene a lo menos un

grupo sulfónico, pero a lo sumo dos, caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula

5.



con 1 mol de un anilo de la fórmula



10.

donde

A, B y X tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y

Ar significa un radical aromático insustituído o sustituido,

15.

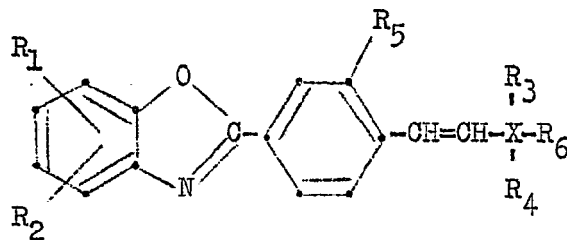
en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico y en un disolvente orgánico neutro hasta básico, fuertemente polar.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma selectiva de su realización,

20.

cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos de la fórmula general, presentan la estructura

25.



en la que

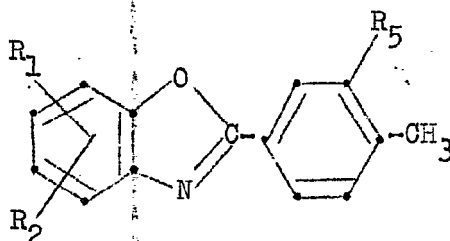
X significa un radical fenílico, naftílico o 4-bifenílico,

5. R_1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, cloro, bencilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, carbamoilo, sulfo, sulfamoilo o bien, junto con R_2 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico o en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
10. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_1 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico o en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
15. R_3 significa hidrógeno o bien, en el caso de que X sea el radical fenílico, también cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo o, junto con R_4 , el radical metilendioxílico, trimetilénico o tetrametilénico,
20. R_4 significa hidrógeno o bien, en el caso de que X sea el radical fenílico, también cloro, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o, junto con R_3 , el radical metilendioxílico, trimetilénico o tetrametilénico,
25. R_5 significa hidrógeno, cloro o sulfo,
 R_6 significa hidrógeno o sulfo

y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico, pero a lo sumo dos,

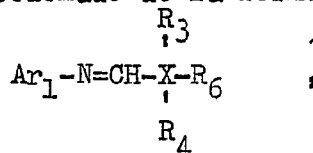
se hace reaccionar similarmente un compuesto seleccionado

5. de la fórmula



10.

con un anilo seleccionado de la fórmula



donde

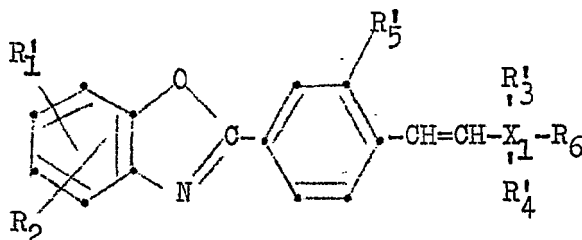
15. R_1 hasta R_6 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y

Ar_1 significa un radical fenílico o naftílico insustituído o sustituido,

20. en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico y en un disolvente orgánico neutro hasta básico, fuertemente polar.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque más selectivamente, cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos presentan más selectivamente la estructura de la fórmula

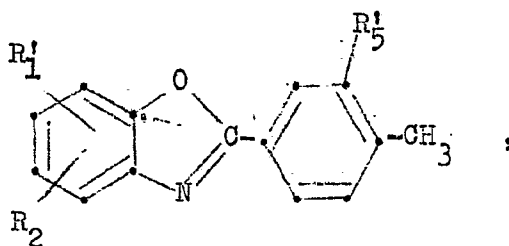
25.



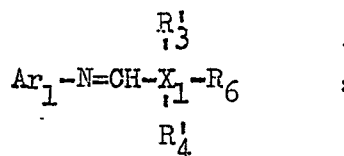
en la que

- X_1 significa el radical fenílico o 4-bifenílico,
5. R_1^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, sulfo, sulfamoilo, o bien, junto con R_2 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico y en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
10. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_1^1 , en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico o en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
15. R_3^1 significa hidrógeno o, en el caso de que X_1 sea el radical fenílico, también cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_4^1 el radical metilendioxfílico, trimetilénico o tetrametilénico,
20. R_4^1 significa hidrógeno o, en el caso de que X_1 sea el radical fenílico, también alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_3^1 el radical metilendioxfílico, trimetilénico o tetrametilénico,
25. R_5^1 significa hidrógeno o sulfo,

5. R_6 significa hidrógeno o sulfuro y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico, pero a lo sumo dos, se hace reaccionar un compuesto, también más seleccionado, de la fórmula



10. con 1 mol de un anillo más seleccionado de la fórmula

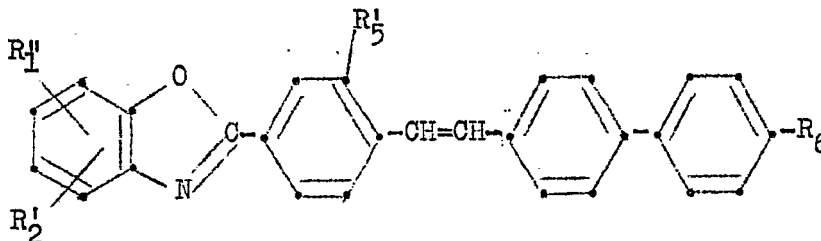


15. donde R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y

20. Ar_1 significa un radical fenílico o naftílico insustituído o sustituido.

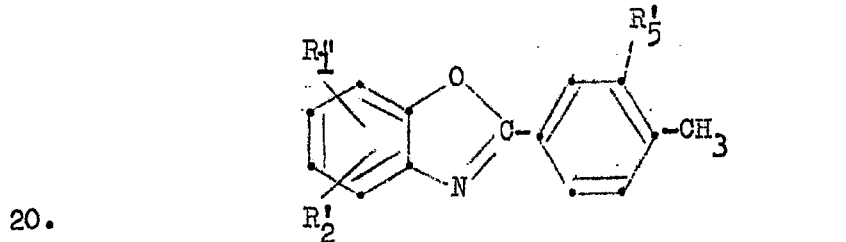
4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en una realización del mismo modo más seleccionado cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos, presentan la fórmula

- 25.

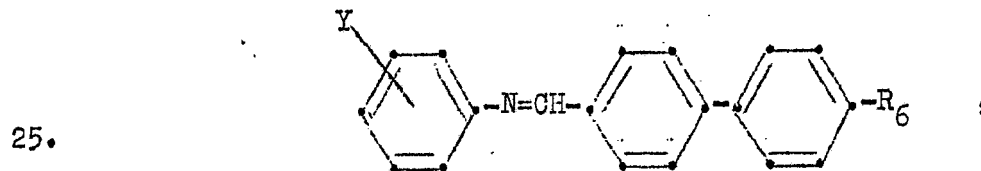


en la que

- R_5^1 y R_6 tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 3,
5. R_1^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, alfa, alfa-dimetilbencilo, sulfo, sulfamilo o bien, junto con R_2^1 en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico,
10. R_2^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_1^1 , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico
- y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico, pero a lo sumo dos,
15. se hace reaccionar un compuesto seleccionado de la fórmula



con 1 mol de un anilo también seleccionado de la fórmula



donde

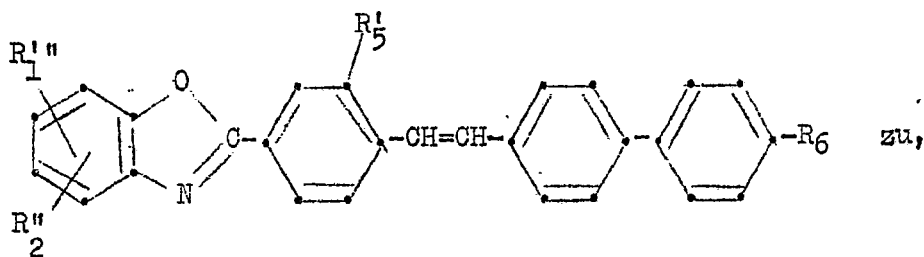
R_1^1 , R_2^1 , R_5^1 y R_6

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque en una realización particular, cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos tienen la estructura particular de la fórmula

10.



15.

en la que

R_5' y R_6 tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 4,

R_1'' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, sulfo o sulfamilo,

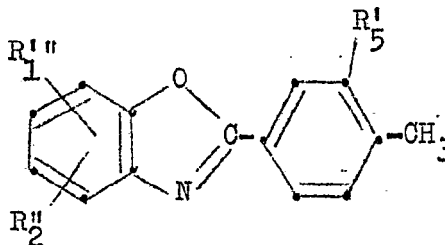
20.

R_2'' significa hidrógeno o metilo

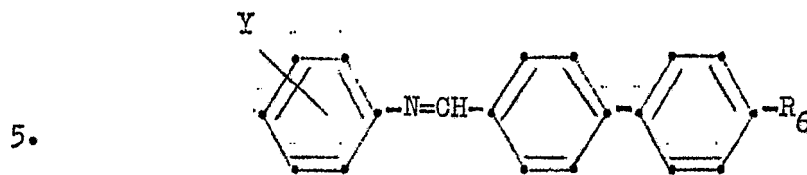
y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico, pero a lo sumo dos,

se hace reaccionar similarmente un mol de un compuesto de la fórmula

25.



con un mol de un anillo de la fórmula



donde

R_1'' , R_2'' , R_5' y R_6

tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

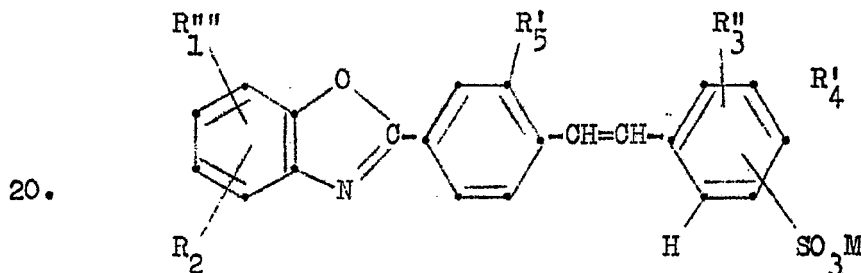
10.

mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en una realización también más seleccionada, cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos, presentan selectivamente la fórmula

15.



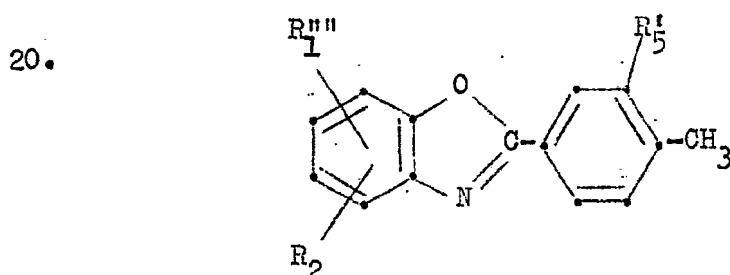
en la que

R''' significa: hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, fenilo, fenoxilo, alfa, alfa-dimetilbencilo o bien, junto con R_2 , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico o en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

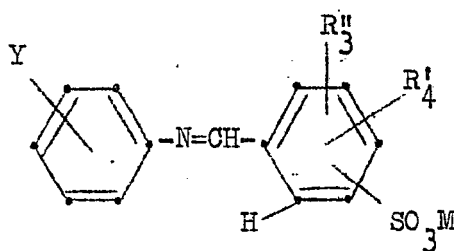
25.

5. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, junto con R_1'' , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico o en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,
10. R_3'' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro,
- R_4^i significa hidrógeno o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- R_5^i significa hidrógeno o sulfuro,
15. M significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico, pero a lo sumo dos,

se hace reaccionar 1 mol de un compuesto seleccionado de la fórmula



25. con 1 mol de un anilo seleccionado de la fórmula



donde

R_1''' , R_2 , R_3'' , R_4'' , R_5' y M

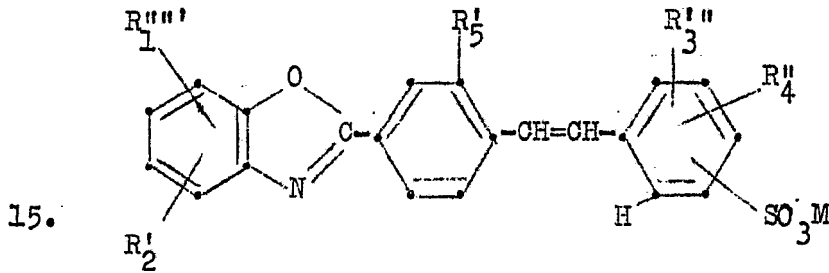
tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

5. mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en una forma de realización particular porque cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos,

10. tienen la estructura particular de la fórmula



en la que

20. R_1''' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenoxilo o bien, junto con R_2' , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico y en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

25. R_2' significa hidrógeno, metilo, metoxilo o bien, junto con R_1''' , en posición 5,6 el complemento de un anillo indánico y en posición 4,5 el complemento de un anillo naftalínico,

R_3'' significa hidrógeno, cloro, metilo o

metoxilo,

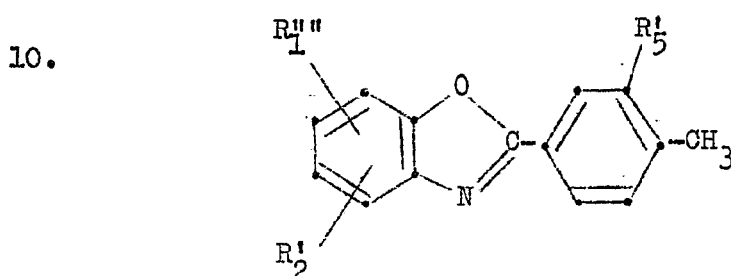
R_4'' significa hidrógeno o metoxilo,

R_5' significa hidrógeno o sulfato,

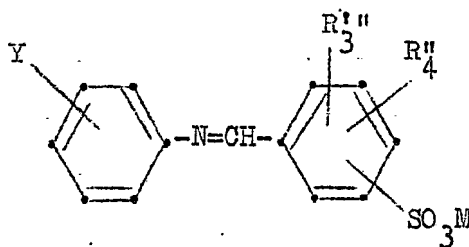
M significa un ión de hidrógeno o de sal

5. alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica y la molécula contiene a lo menos un grupo sulfónico, pero a lo sumo dos,

se hace reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula



15. con 1 mol de un anilo de la fórmula



20.

donde

R_1'' , R_2' , R_3'' , R_4'' , R_5' y M

tienen el mismo significado que se les

ha asignado antes,

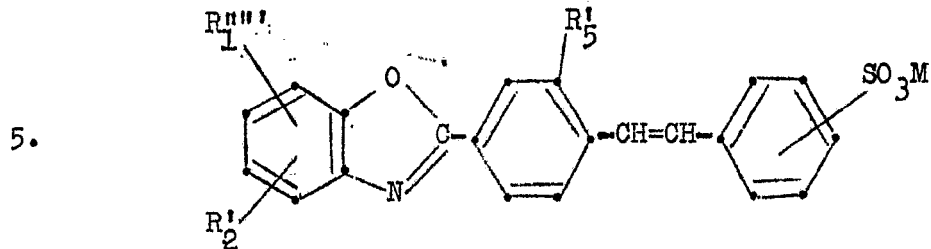
mientras que

25.

Y significa hidrógeno o cloro.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que especialmente en su realización, cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos,

tienen especialmente la fórmula

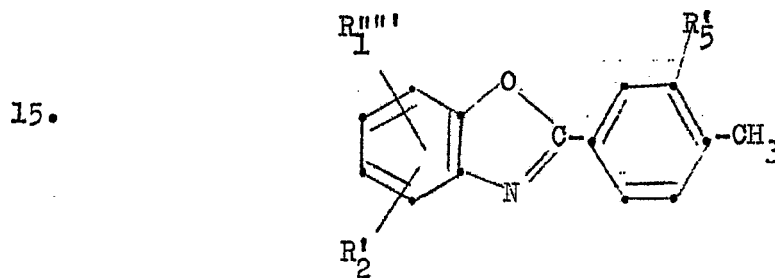


en la que

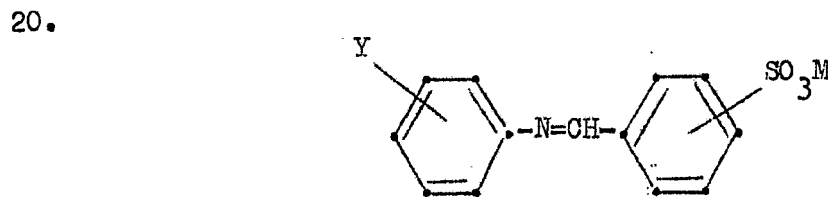
R_1''' , R_2' , R_5' y M

10. tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 7,

se hace reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula



con 1 mol de un anilo de la fórmula



donde

25. R_1''' , R_2' y M

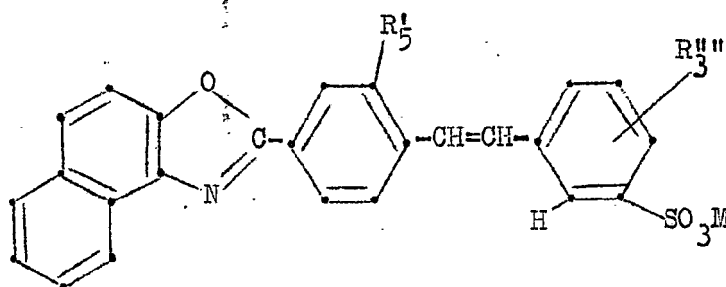
tienen el mismo significado que antes,

mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que también especialmente en su realización, cuando los oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos tienen especialmente la fórmula

5.



10.

en la que

R'''_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, metoxilo o cloro,

R'_5 significa hidrógeno o sulfo

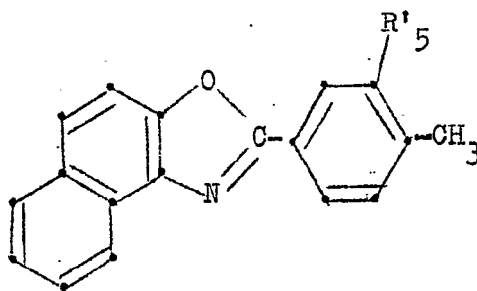
15.

y

M significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica,

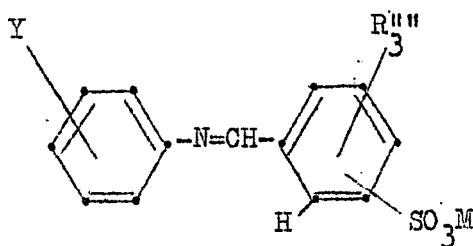
se hace reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula

20.



25.

con 1 mol de un anilo de la fórmula



en la que

R_3^M y M tienen el mismo significado que antes,

mientras que

Y significa hidrógeno o cloro.

5. 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse en su realización, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico, alcoholatos del potasio o del sodio con 6 átomos a lo sumo de carbono.

10. 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse en su realización selectivamente, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico, un compuesto de metal alcalino de la fórmula



en la que

m significa un número entero por valor de 6 a lo sumo.

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse en su realización, particularmente en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico el butilato potásico terciario.

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por emplearse en su realización, también particularmente, en concepto de compuesto alcalino fuertemente básico el hidróxido potásico con un contenido de agua de 0 a 15 % o el butilato sódico terciario.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por emplearse en su realización

ción, en concepto de disolvente orgánico neutro hasta débilmente básico, fuertemente polar, dialquilamidas del ácido fórmico o del ácido fosfórico, y tetraalquilureas en las que los grupos alquílicos contienen de 1 a 3 átomos de carbono.

5.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por emplearse particularmente en concepto de disolvente la dimetilformamida.

10. 16.- Procedimiento para la preparación de oxazolil-estilbenos provistos de grupos sulfónicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 56 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 de Junio de 1974

P.a.

J. A. JAIME IGERN

P. A.

Firmado: J. A. IGERN

mpc.