

451655

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

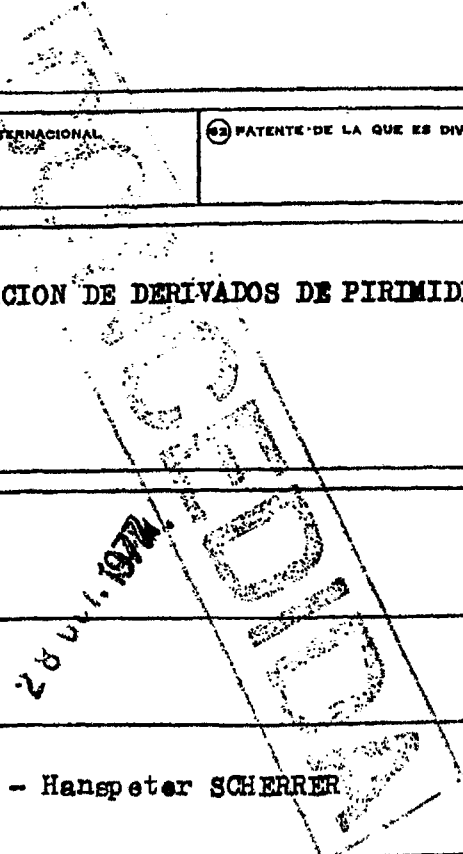


RAN 6220/10-000

**PATENTE DE INVENCION**

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	451655	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	18 SET. 1976	

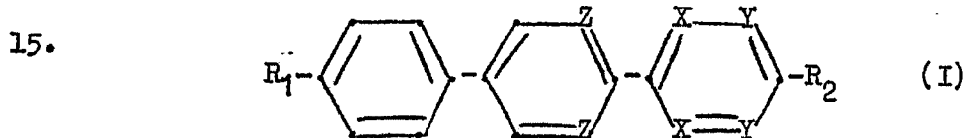
(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
12 235/75	19 Septiembre 1975	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIRIMIDINA		
(71) SOLICITANTE (S)		
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Arthur BOLLER - Marco CEREGHETTI - Hanspeter SCHERRER		
(73) TITULAR (ES)		
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.		
(74) REPRESENTANTE		
DON JAIME ISSRN CUYAS, Agente Oficial Propiedad Industrial		



MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a derivados de pirimidina. Más particularmente, el invento se refiere a derivados de pirimidina, a un procedimiento para su preparación, a mezclas nemáticas para fines electro-ópticos que los contienen y a un procedimiento para la preparación de dichas mezclas nemáticas. El invento, se refiere asimismo, a un aparato electro-óptico que contiene dichos derivados de pirimidina y a un procedimiento para la producción de dicho aparato.

Los derivados fenílicos proporcionados por el presente invento tienen la fórmula general siguiente :



en la que cada uno de los símbolos X representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X y Z representa -CH- o cada uno de los símbolos Y representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X y Z representa -CH- o cada uno de los símbolos Z representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X e Y representa -CH- y uno de los símbolos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa un grupo ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoílico de cadena lineal con-

teniendo de 1 a 7 átomos de carbono o un grupo alcoanoloxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 7 átomos de carbono.

Los derivados de fenil-pirimidina de la fórmula

5. I son especialmente valiosos como componentes de mezclas nemáticas y en su mayoría tienen por sí mismos propiedades líquido cristalinas. Estas fenil-pirimidinas presentan, entre otros aspectos, una anisotropía positiva muy alta de las constantes de dielectricidad ( $\epsilon_{11} > \epsilon_{\perp}$  donde  $\epsilon_{11}$  significa la constante de dielectricidad a lo largo del eje longitudinal molecular y  $\epsilon_{\perp}$  significa la constante de dielectricidad perpendicularmente a dicho eje).
- 10.

- En un campo eléctrico, los derivados fenil-pirimidina de la fórmula I se orientan por sí mismos (a causa de  $\epsilon_{11} > \epsilon_{\perp}$ ) con la dirección de su mayor constante dieléctrica (o sea con su eje longitudinal) paralela a la dirección del campo. Este efecto se utiliza, entre otros casos, en la interacción entre las moléculas incluidas y las moléculas liquidocristalinas (guest-host interacción) descrita por J.H. Heilmeyer y L.A. Zanoni (Applied Physics Letters 13, 91 -1968-). Otra aplicación interesante de la orientación de campo dieléctrica se halla en la célula giratoria descubierta por M. Schadt y W. Helfrich (Applied Physics Letters 18 -1971-), así como en la célula de Kerr descrita en Molecular Crystals and Liquid Crystals 17, 355 (1972).
- 15.
- 20.
- 25.

La célula giratoria electroóptica es en esencia un condensador con electrodos transparentes, cuyo dieléctrico está formado por una sustancia nemática con

- 11 1. Los ejes longitudinales moleculares del cristal líquido están, en estado de ausencia de campo, dispuestos helicoidalmente entre las placas del condensador y la estructura helicoidal está determinada por la orientación mural preestablecida de las moléculas. Al aplicar una tensión eléctrica a las placas del condensador, las moléculas se regulan por si mismas con sus ejes longitudinales en la dirección del campo (o sea perpendicularmente respecto a la superficie de las placas), por lo cual la luz polarizada linealmente no gira ya en el dielectrico (el cristal líquido se vuelve monoaxil en perpendicular respecto a la superficie de las placas). Este efecto es reversible y puede utilizarse para regir electricamente la transmisividad óptica del condensador.
- 5.
- 10.
15. En una "célula giratoria de luz" de este tipo es deseable utilizar compuestos o mezclas que tengan un valor de umbral bajo, siendo esto importante, por ejemplo, cuando se utiliza una célula giratoria para relojes y similares.
20. Ahora se ha descubierto, de conformidad con el presente invento, que los derivados de fenil-pirimidina de la fórmula I tienen una gama de mesofase particularmente amplia con altos puntos de clarificación y que, por consiguiente, son particularmente apropiados para aumentar los puntos de clarificación de las mezclas nemáticas. Además, no solo presentan la gran anisotropía positiva requerida de las constantes de dielectricidad y, por consiguiente bajos potenciales de umbral, en dispositivos indicadores basados sobre un efecto de campo tales como, por ejemplo,
- 25.

- la célula giratoria antes descrita, sino que exhiben un breve tiempo de relé y una elevada estabilidad química. Además los derivados de pirimidina de la fórmula I mejoran considerablemente, en los dispositivos indicadores basados en un efecto de campo, el escalonado de las curvas de transmisión óptica como función del potencial aplicado cuando se mezclan con otras sustancias nemáticas tales como, por ejemplo, bases de Schiff para-ciano-sustituídas, ésteres o difenilos. Esta propiedad hace que los derivados de pirimidina de la fórmula I sean particularmente valiosos para elaboración de multiplex y para aplicaciones en dispositivos indicadores que posean un bajo potencial de umbral. Una ventaja adicional de los derivados de pirimidina del presente invento consiste en que son incoloros.
5. Las mezclas que contienen los derivados de pirimidina de la fórmula I se caracterizan por presentar una rápida orientabilidad y proporcionar un alto contraste en los dispositivos indicadores.
10. Las mezclas que contienen los derivados de pirimidina de la fórmula I se caracterizan por presentar una rápida orientabilidad y proporcionar un alto contraste en los dispositivos indicadores.
15. Las mezclas que contienen los derivados de pirimidina de la fórmula I se caracterizan por presentar una rápida orientabilidad y proporcionar un alto contraste en los dispositivos indicadores.

Dentro del alcance de los derivados de pirimidina de la fórmula I anterior están comprendidos los siguientes compuestos :

20. 2-(4-cianofenil)-5-(4-metilfenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-etilfenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina,  
25. 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-pentilfenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-heptilfenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-metoxifenil)-pirimidina,

- 2-(4-cianofenil)-5-(4-etoxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propoxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butoxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-pentiloxifenil)-pirimidina,  
5. 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexiloxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-heptiloxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-acetoxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propioniloxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butiloxifenil)-pirimidina,  
10. 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-valeriloxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexanoiloxifenil)-pirimidina,  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-heptanoiloxifenil)-pirimidina,  
2-(4-metilfenil)-5-(4-n-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-etilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
15. 2-(4-n-propilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-butilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-pentilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-hexilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-heptilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
20. 2-(4-metoxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-etoxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-propoxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-butoxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-pentiloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
25. 2-(4-n-hexiloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-heptiloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-acetoxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-propioniloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-butiloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,

- 2-(4-n-valeriloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-hexanoiloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
2-(4-n-heptanoiloxifenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina,  
5-metil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5. 5-etil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-propil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-butil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-hexil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
10. 5-n-heptil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-metoxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-etoxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-propoxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-butoxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
15. 5-n-pentiloxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-hexilosi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-heptiloxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-acetoxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-propioniloxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
20. 5-n-butililoxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-valeriloxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-hexanoiloxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5-n-heptanoiloxi-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-metil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
25. 2-etil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-propil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-butil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-pentil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-hexil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,

- 2-n-heptil-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-metoxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-etoxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-propoxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
5. 2-n-butoxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-pentiloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-hexiloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-heptiloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-acetoxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
10. 2-n-propioniloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-butililoxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-valeriloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-hexanoiloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
2-n-heptanoiloxi-5-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina,  
15. 2-ciano-5-(4'-metil-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-propil-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-etil-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-butil-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-pentil-4-difenilil)-pirimidina,  
20. 2-ciano-5-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-heptil-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-metoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-etoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-propoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
25. 2-ciano-5-(4'-n-butoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-pentiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-hexiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-heptiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-acetoxi-4-difenilil)-pirimidina,

- 2-ciano-5-(4'-n-propioniloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-butiroloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-4-(4'-n-valeriloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
2-ciano-5-(4'-n-hexanoiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5. 2-ciano-5-(4'-n-heptanoiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-metil-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-etil-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-propil-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-butil-4-difenilil)-pirimidina,  
10. 5-ciano-2-(4'-n-pentil-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-heptil-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-metoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-etoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
15. 5-ciano-2-(4'-n-propoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-butoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-pentiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-hexiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-heptiloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
20. 5-ciano-2-(4'-acetoxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-propioniloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-butiroloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-valeriloxi-4-difenilil)-pirimidina,  
5-ciano-2-(4'-n-hexanoiloxi-4-difenilil)-pirimidina, y  
25. 5-ciano-2-(4'-n-heptanoiloxi-4-difenilil)-pirimidina.

Entre los derivados de pirimidina de la fórmula I, se precieren aquellos en donde uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  representa un grupo de ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3

a 7 átomos de carbono. Además se prefieren aquellos derivados de pirimidina de la fórmula I en donde cada uno de los símbolos Y representa -CH-. Los derivados de la fórmula I son particularmente preferidos cuando cada uno de los símbolos Z representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X e Y representa -CH-. Por otra parte, los derivados de pirimidina de la fórmula I son particularmente preferidos cuando el símbolo R<sub>2</sub> representa un grupo ciano.

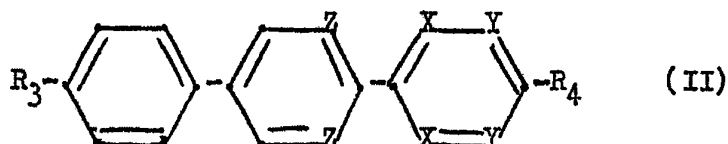
- 5.
10. Según resultará evidente de cuanto antecede se prefieren particularmente los derivados de pirimidina de la fórmula I en donde uno de los símbolos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, de preferencia el símbolo R<sub>2</sub>, representan un grupo ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 7 átomos de carbono y cada uno de los símbolos Z representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X e Y representa -CH-.
- 15.

Los derivados de pirimidina de la fórmula I especialmente preferidos son :

20. 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina.

De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento los derivados de pirimidina de la fórmula I anterior se preparan

25. (a) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general
-



5.

en donde

uno de los símbolos  $R_3$  y  $R_4$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcanciloxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 7 átomos de carbono y el otro representa un átomo de halógeno y los símbolos X, Y y Z tienen el significado antes indicado,

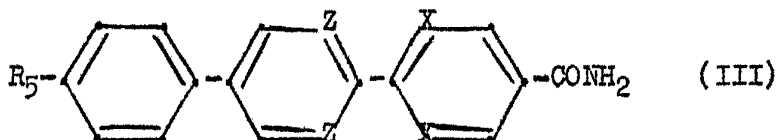
10.

15. con cianuro de cobre (I), cianuro sódico o cianuro potásico, o bien

(b) para la preparación de los derivados de pirimidina de la fórmula I en donde cada uno de los símbolos Y representa  $-CH-$ , el símbolo  $R_2$  representa un grupo ciano y los símbolos  $R_1$ , X y Z tienen el significado antes indicado, deshidratando un compuesto de la fórmula general

20.

25.

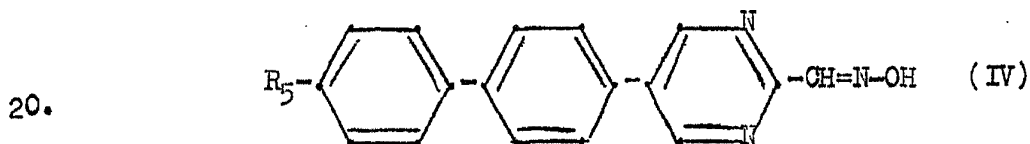


en donde

5. el símbolo  $R_5$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono o un grupo alcanciloxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 7 átomos de carbono y los símbolos X y Z tienen el significado antes indicado,

10. o bien

(c) para la preparación de los derivados de pirimidina de la fórmula I en donde cada uno de los símbolos Y representa un átomo de nitrógeno, el símbolo  $R_2$  representa un grupo ciano y los símbolos  $R_1$ , X y Z tienen el significado antes indicado, deshidratando un compuesto de la fórmula general



en donde

$R_5$  tiene el significado antes indicado.

25. En la modalidad (a) del procedimiento que precede se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II con cianuro de cobre (I), cianuro sódico o cianuro potásico. Esta reacción se lleva a cabo, convenientemente, en un disolvente orgánico inerte tal como etilenglicol, tetra-

hidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina o acetonitrilo. La temperatura y la presión no son aspectos críticos de esta reacción. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla reaccional. El átomo de halógeno presente en el compuesto de la fórmula II es, de preferencia, un átomo de bromo.

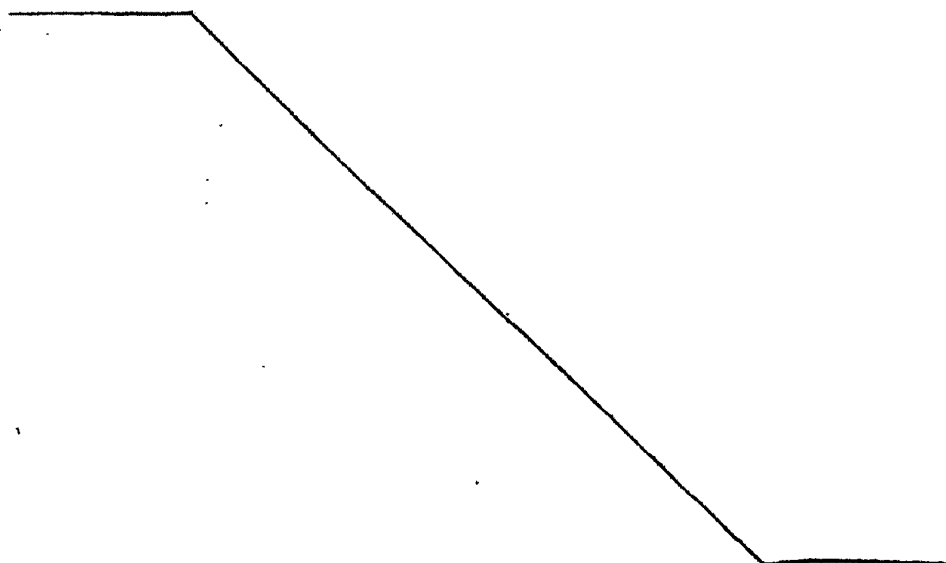
La deshidratación de un compuesto de la fórmula III, de conformidad con la modalidad (b) del procedimiento que precede puede llevarse a cabo utilizando cualquier agente de deshidratación apropiado tal como oxocloruro de fósforo, pentóxido de fósforo, cloruro de tionilo o anhídrido acético. La deshidratación puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico inerte tal como un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado, en caso necesario en presencia de una base tal como acetato sódico, piridina o trietanolamina. La deshidratación sin embargo, puede llevarse a cabo en ausencia de un disolvente orgánico. La deshidratación se lleva a cabo a la temperatura de reflujo de la mezcla. La presión no es crítica; sin embargo la deshidratación se lleva a cabo, ventajosamente, a la presión atmosférica.

En la modalidad (c) del procedimiento que precede se deshidrata un compuesto de la fórmula IV. Esta deshidratación se lleva a cabo, convenientemente, utilizando anhídrido acético o utilizando acetato sódico anhidro en ácido acético glacial. Esta deshidratación se efectúa a la temperatura de reflujo de la mezcla. La pre-

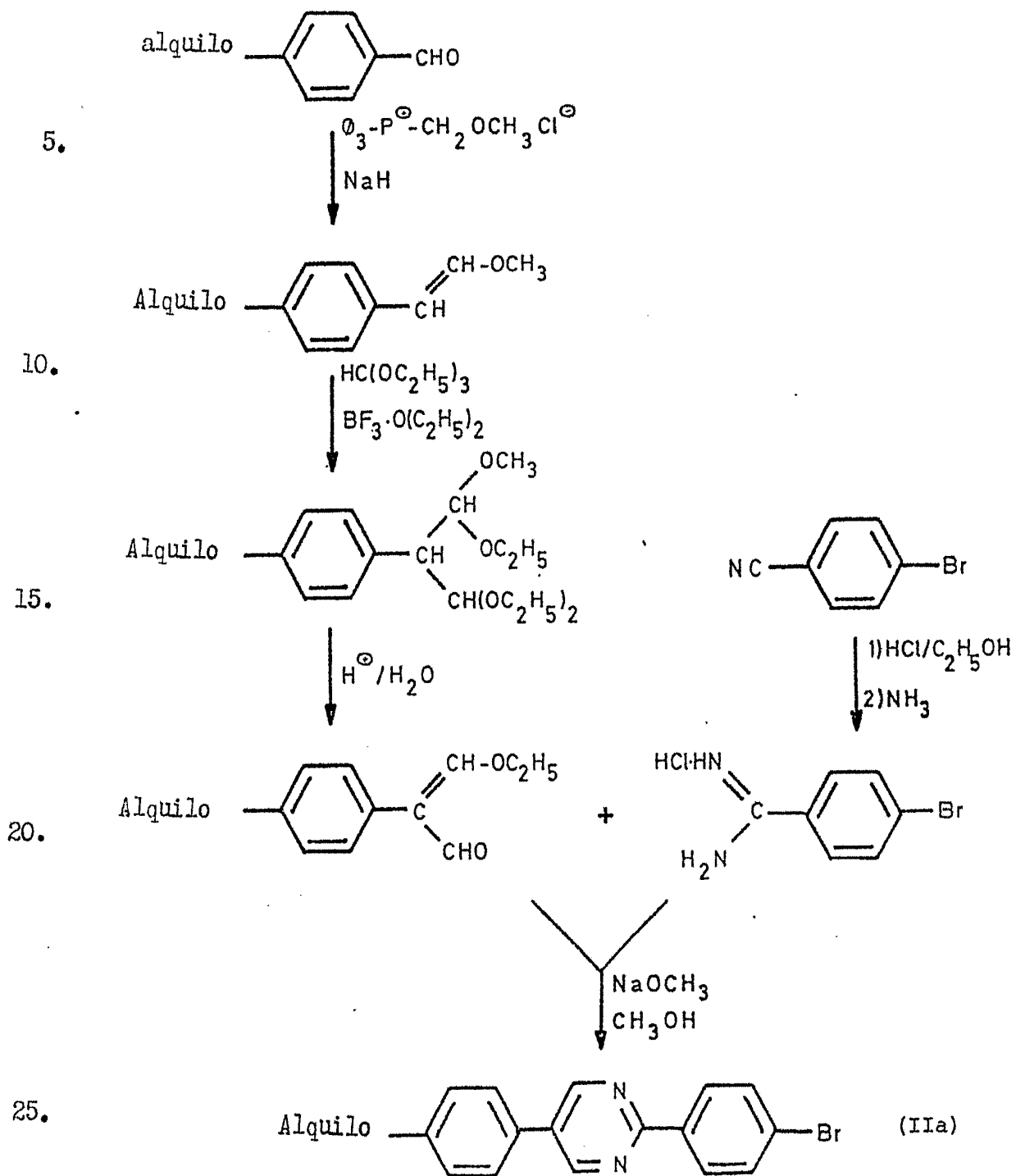
sión no es crítica; sin embargo, es ventajoso llevar a cabo la deshidratación a la presión atmosférica.

- La preparación de los materiales de partida de las fórmulas II, III y IV se ilustra en los esquemas reaccionales A a I que siguen para los materiales de partida en donde uno de los símbolos  $R_3$  y  $R_4$  (o el símbolo  $R_5$ ) representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono y el otro representa un átomo de bromo. En estos esquemas reaccionales "alquilo" significa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono.

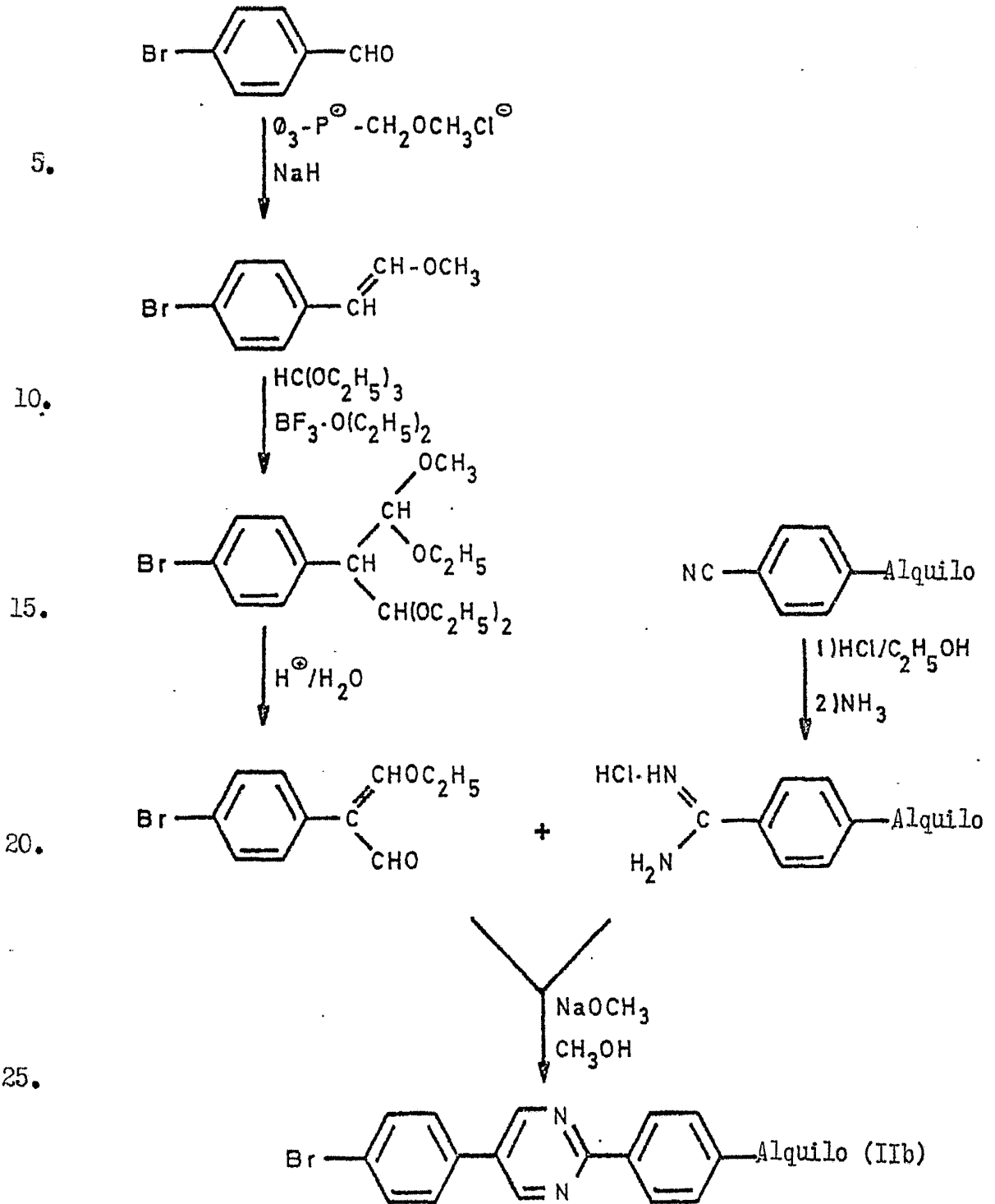
- A través de toda esta descripción y reivindicaciones, ejemplos de grupos alquílicos de cadena lineal con 1 a 7 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo. Ejemplos de grupos alcoxílicos de cadena lineal con 1 a 7 átomos de carbono son metoxilo, etoxilo, propoxilo, butiloxilo, pentiloxilo, hexiloxilo y heptiloxilo. Ejemplos de grupos alcanciloxílicos de cadena lineal con 2 a 7 átomos de carbono son acetoxilo, propioniloxilo, butiriloxilo, valeriloxilo, hexanciloxilo y heptanciloxilo.



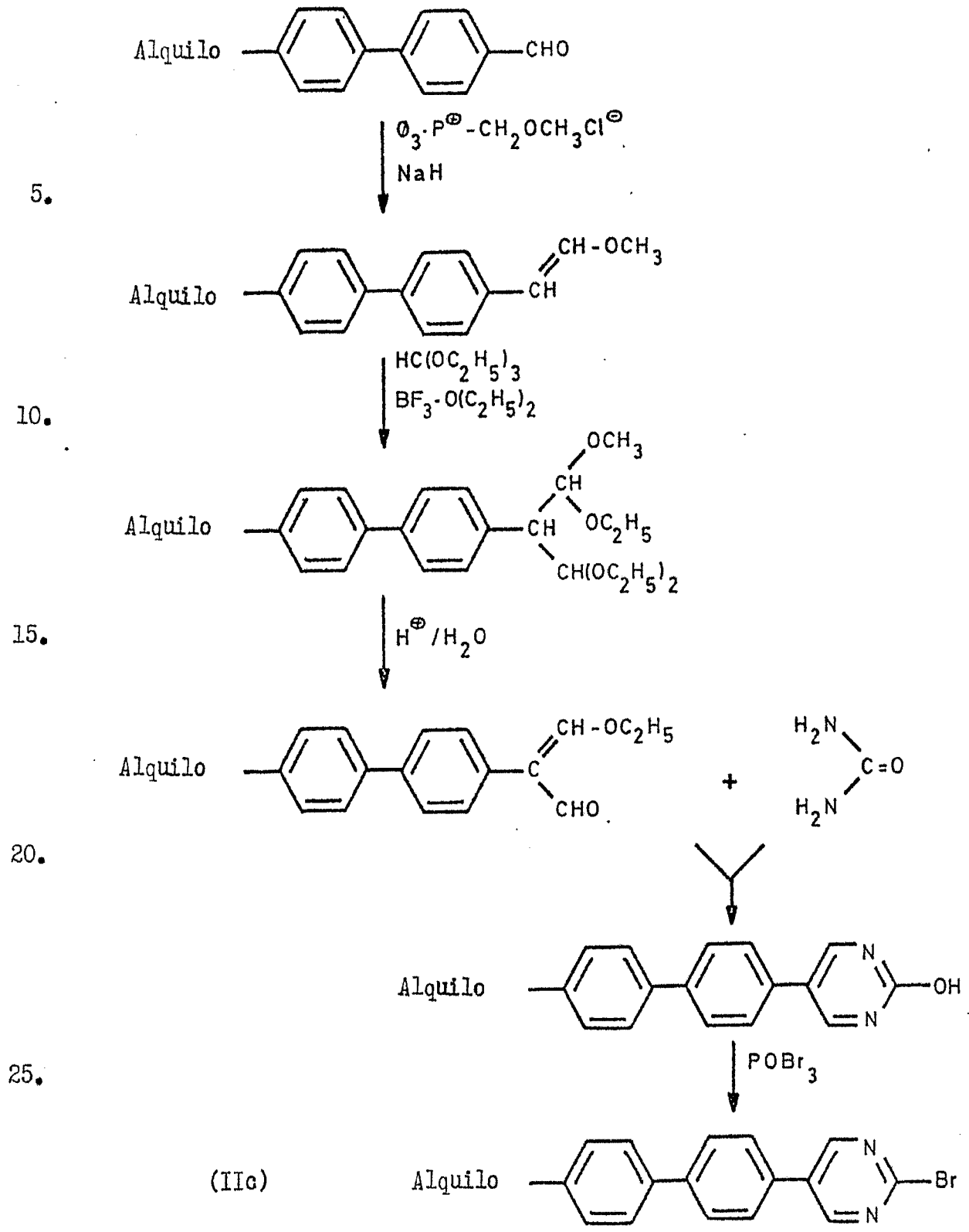
Esquema reaccional A



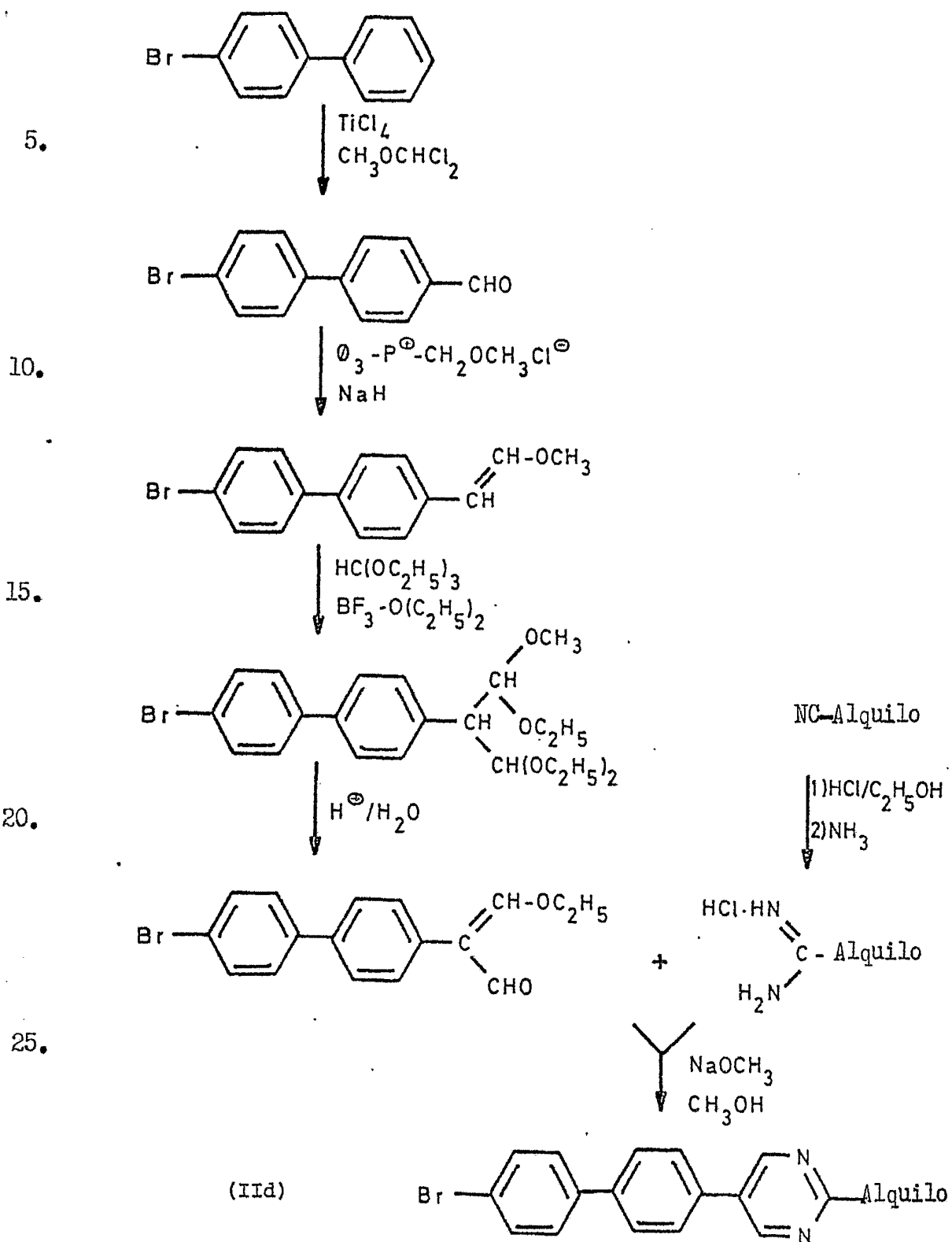
Esquema Reaccional B



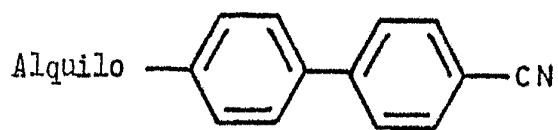
Esquema reaccional C



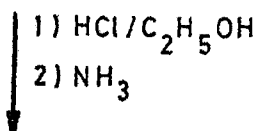
Esquema reaccional B



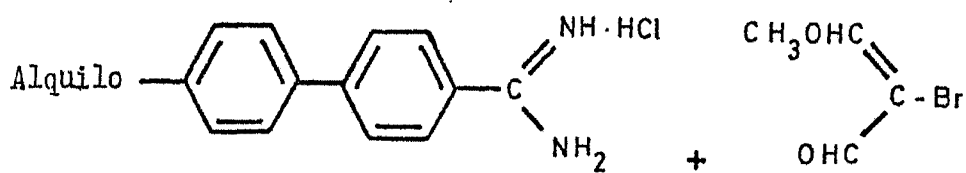
ESQUEMA REACCIONAL E



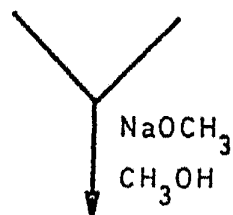
5.



10.

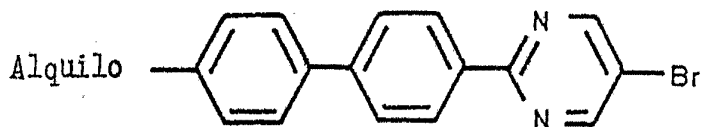


15.

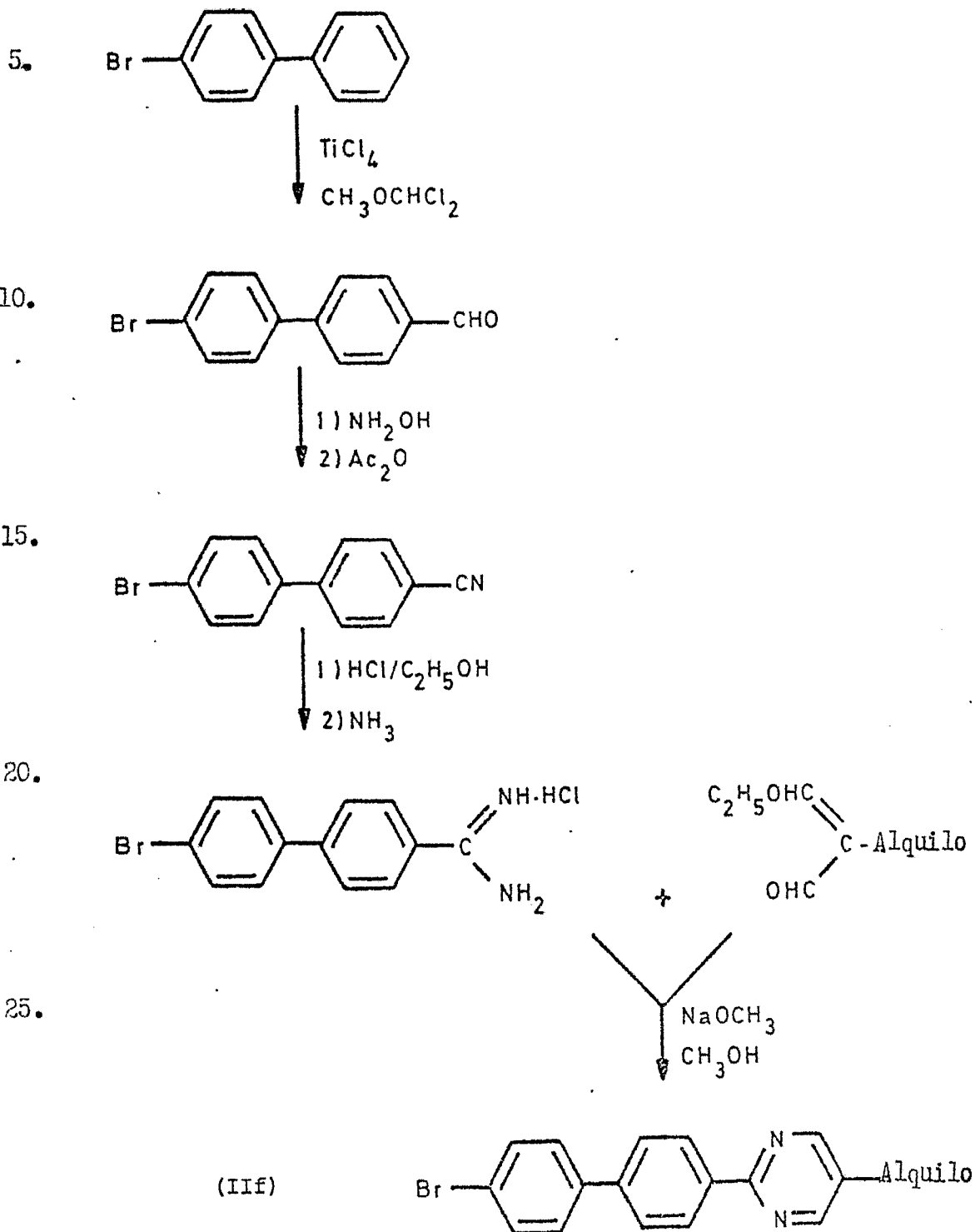


20.

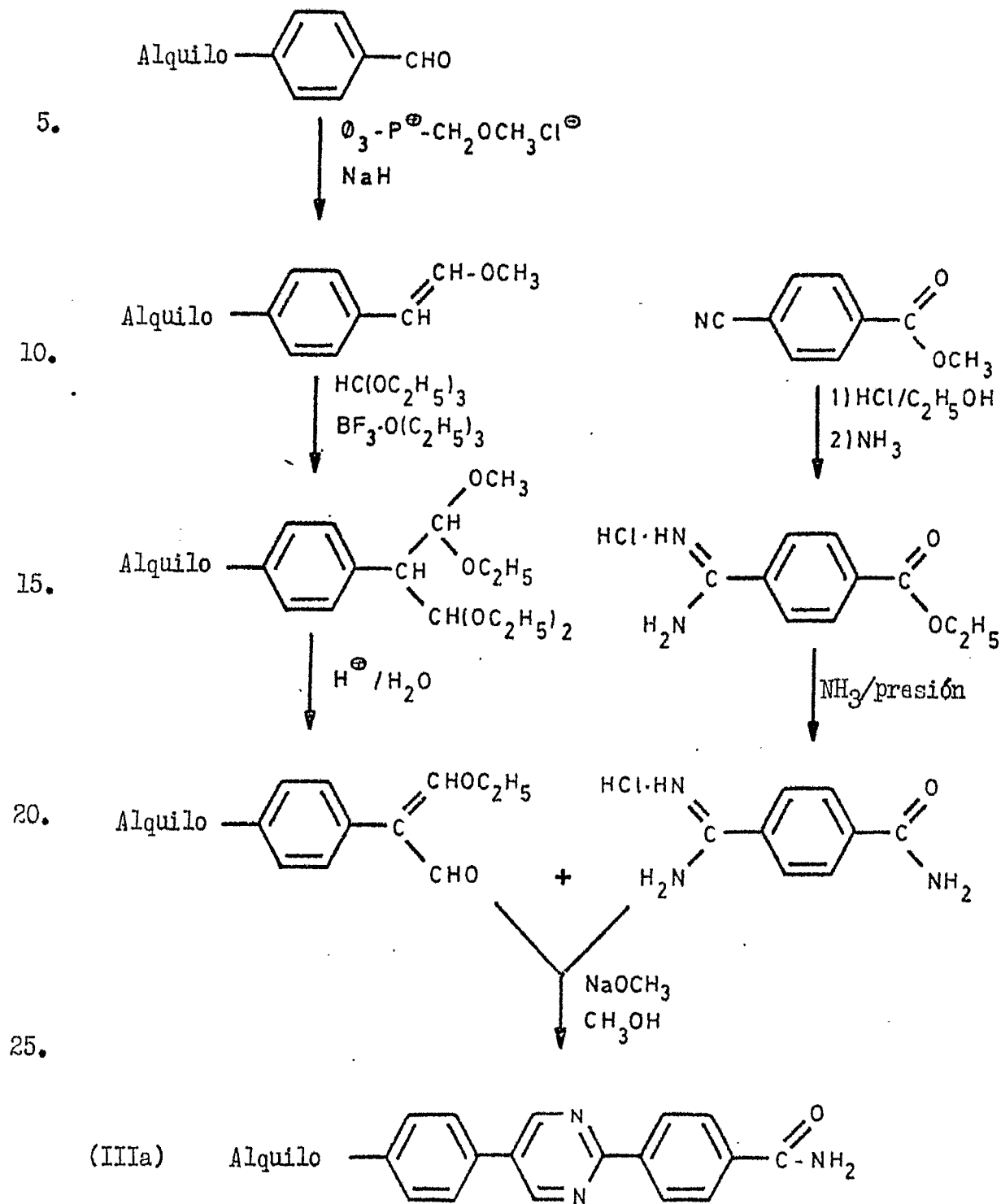
(IIe)



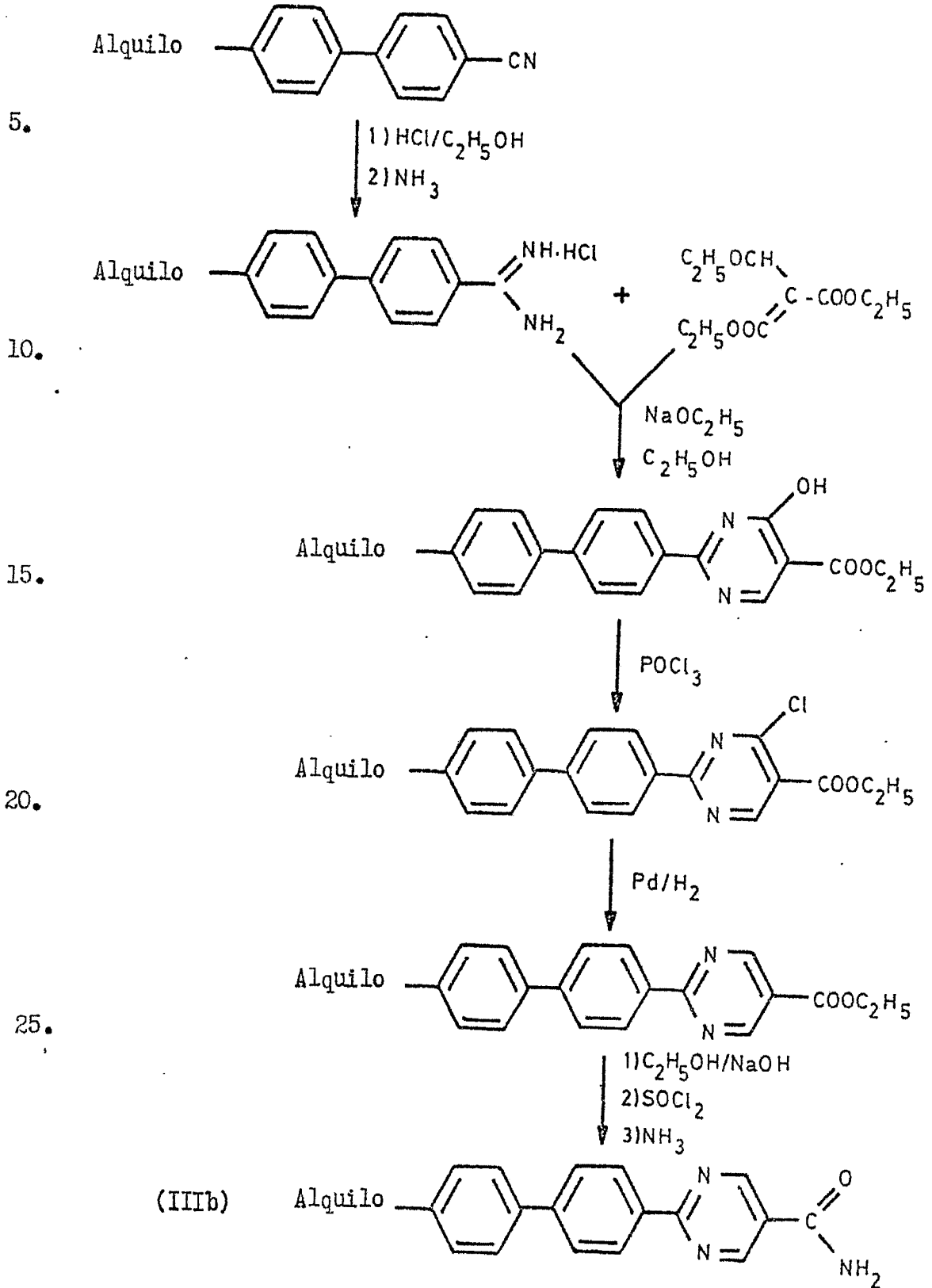
Esquema reaccional F



Esquema reaccional G

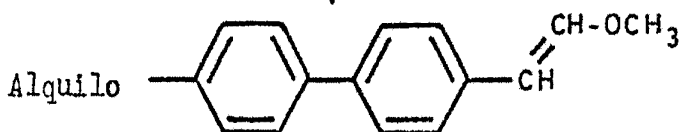
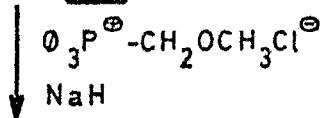
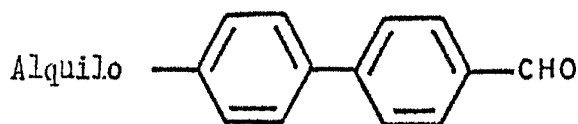


Esquema reaccional H

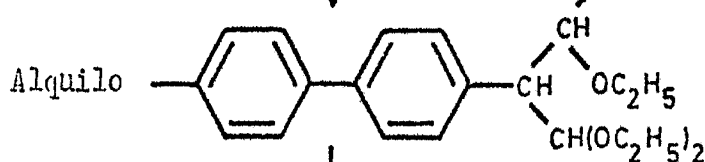
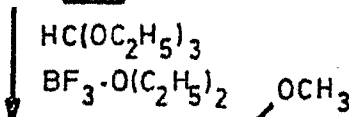


Esquema reaccional I

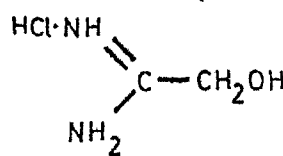
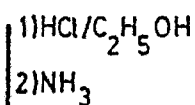
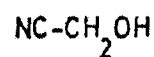
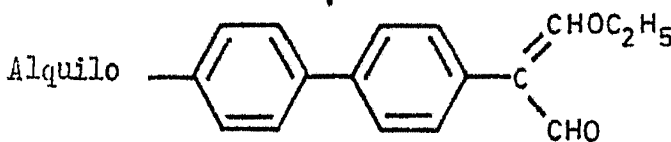
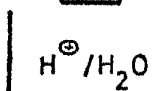
5.



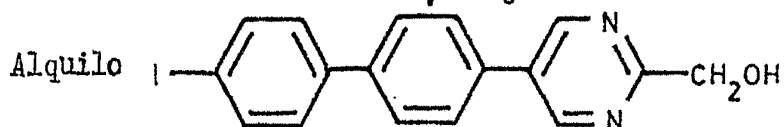
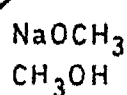
10.



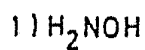
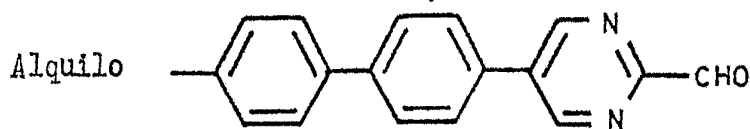
15.



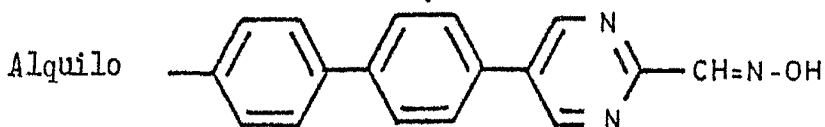
20.



25.



(IV)



En la tabla que sigue se exponen las propiedades físicas de algunos de los derivados de pirimidina de la fórmula I

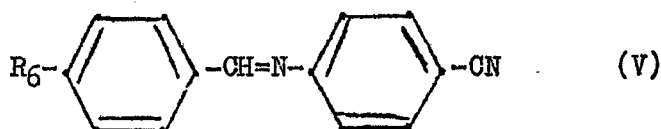
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Y	Z	Punto de fusión(°C)	Punto de clarificación(°C)
5.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	-CN	-CH-	-CH-	-N-	154-154,5°	261°
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	-CN	-CH-	-CH-	-N-	94°	246-246,5°
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	-CN	-CH-	-CH-	-N-	125,5°	242,5-243°
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	-CN	-CH-	-CH-	-N-	93°	232,5°
10.	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	-CN	-CH-	-CH-	-N-	104,5°	226°
	-CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-CH-	-CH-	-N-	167-167,5°	279-279,5°
	-CN	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	-CH-	-CH-	-N-	167°	278,5-279°
	-CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	-CH-	-CH-	-N-	138,5°	266-266,5°
	-CN	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	-CH-	-CH-	-N-	131,5°	262,5-263°
15.	-CN	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	-CH-	-CH-	-N-	121,5°	250°
	-CN	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	-CH-	-CH-	-N-	121,5°	245-245,5°
	-CN	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	-N-	-CH-	-CH-	123,5-124°	204,5-205°
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-CN	-N-	-CH-	-CH-	166°	241°
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	-CN	-N-	-CH-	-CH-	132,5°	258,5-259,5°
20.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-CN	-N-	-CH-	-CH-	166,3°	240,9°
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	-CN	-N-	-CH-	-CH-	138,7°	232°
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	-CN	-N-	-CH-	-CH-	129,3°	274,6°
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-CN	-CN	-CH-	-N-	182°	262,2°
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 0-	-CN	-CN	-CH-	-N-	132°	279,7°
25.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0-	-CN	-CN	-CH-	-N-	119°	271,6°
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> 0-	-CN	-CN	-CH-	-N-	85,8°	261°
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> 0-	-CN	-CN-	-CH-	-N-	94,8°	254,3°
	-CN	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-N-	-CH-	-CH-	125,6°	275,7°
	-CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-N-	-CH-	-CH-	112°	262°

5.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Y	Z	Punto de fusión (°C)	Punto de clarificación (°C)
-CN	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-N-	-CH-	-CH-	108°	245,5°
-CN	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-N-	-CH-	-CH-	110°	241,5°

Los derivados de fenilo de la fórmula I pueden utilizarse en forma de mezclas con otras sustancias nemáticas; por ejemplo, con compuestos de la fórmula general

10.



15.

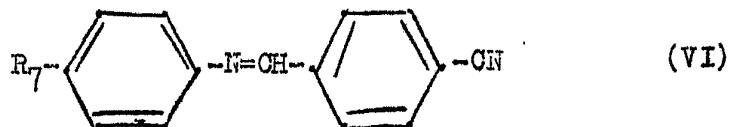
en donde

el símbolo R<sub>6</sub> representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 4 a 7 átomos de carbono, un grupo alcanoiloxílico de

20.

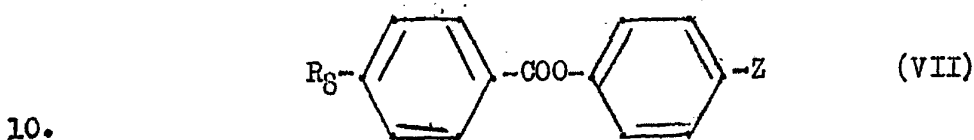
cadena lineal conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo alquilcarbonato de cadena lineal conteniendo de 2 a 11 átomos de carbono, y/o con compuestos de la fórmula general

25.



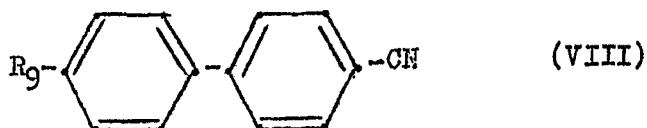
en donde

5. el símbolo  $R_7$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 4 a 7 átomos de carbono o un grupo alquil-carbonato de cadena lineal conteniendo de 2 a 11 átomos de carbono, y/o con compuestos de la fórmula general



en donde

15. el símbolo  $Z$  representa un grupo ciano, un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 9 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo 1 a 9 átomos de carbono o un grupo alcancioxílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono y el símbolo  $R_8$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 4 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 5 a 8 átomos de carbono, un grupo alcancioxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo alquilcarbonato de cadena lineal conteniendo de 3 a 11 átomos de carbono,
20. y/o con compuestos de la fórmula general
- 25.
-



5.

en donde

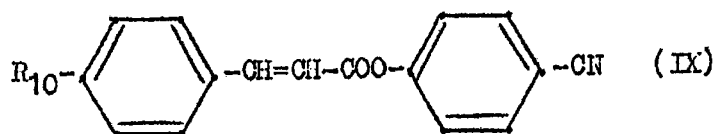
el símbolo  $R_9$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 4 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 4 a 8 átomos de carbono, un grupo alcancioxílico de cadena lineal conteniendo de 4 a 9 átomos de carbono o un grupo alquilcarbonato de cadena lineal conteniendo de 4 a 11 átomos de carbono,

10.

y/o con ésteres de ácido trans-cinámico de la fórmula general

15.

ral



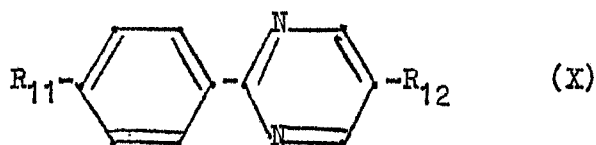
20.

en donde

el símbolo  $R_{10}$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono,

y/o con compuestos de la fórmula general

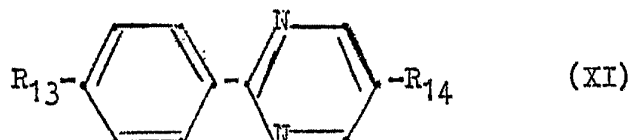
25.



en donde

5. uno de los símbolos  $R_{11}$  y  $R_{12}$  representa un grupo ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 9 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 9 átomos de carbono o un grupo alcanoiloxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 9 átomos de carbono.

10. Los compuestos de la fórmula X son nuevos y pueden prepararse deshidratando un compuesto de la fórmula general

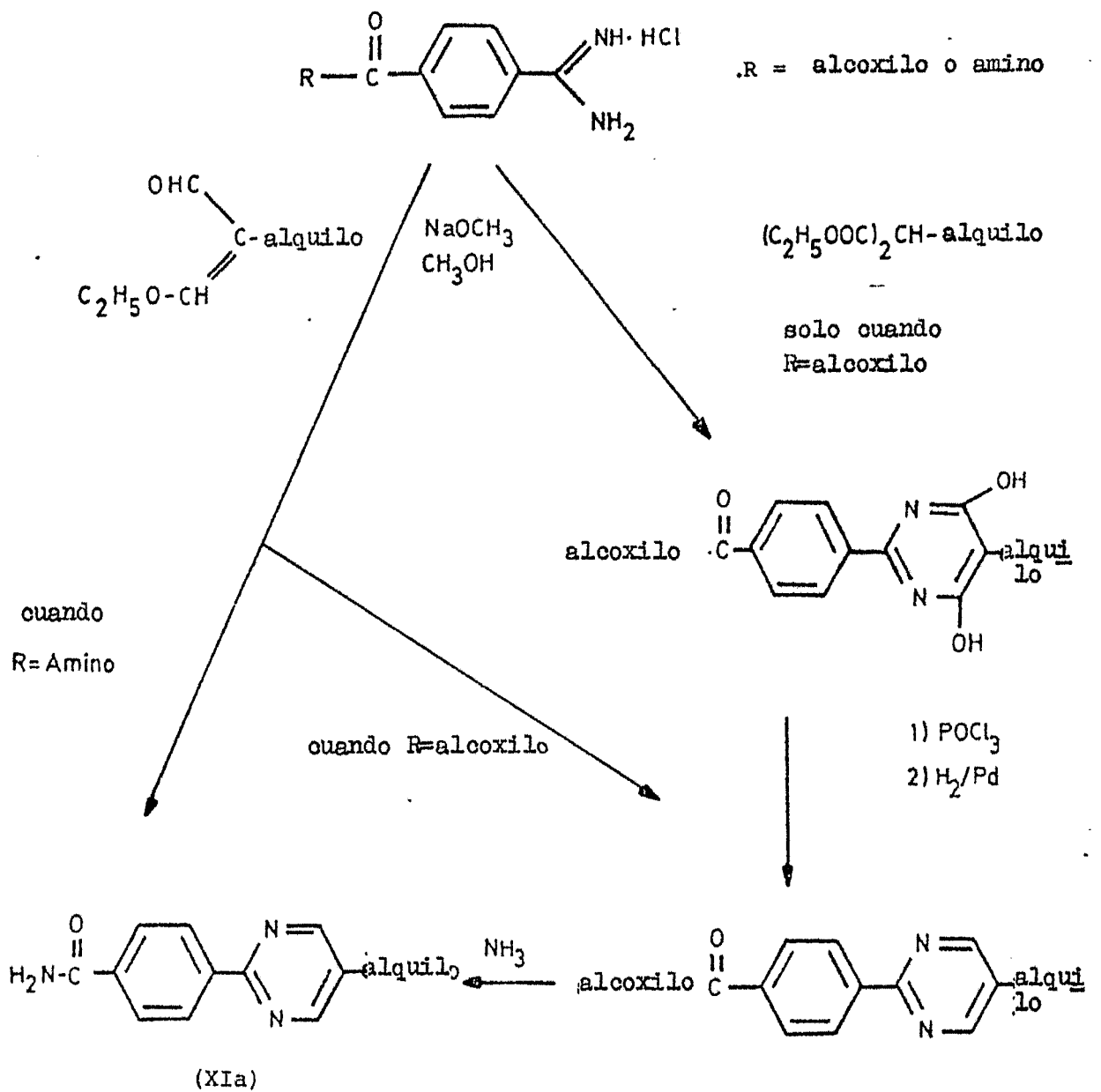


15. en donde

20. uno de los símbolos  $R_{13}$  y  $R_{14}$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 9 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 9 átomos de carbono o un grupo alcanoiloxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 9 átomos de carbono y el otro representa el grupo  $-CONH_2$ .

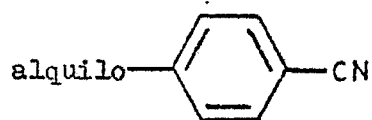
25. La preparación de los compuestos de la fórmula XI se ilustra en los esquemas reaccionales 1 y 2 que siguen para estos compuestos en donde uno de los símbolos  $R_{13}$  y  $R_{14}$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 9 átomos de carbono. En estos esquemas reaccionales "alquilo" significa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 9 átomos de carbono.

Esquema reaccional 1



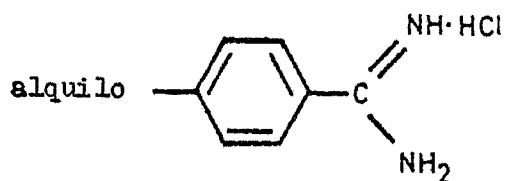
Esquema reaccional 2

5.



1) HCl/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  
2) NH<sub>3</sub>

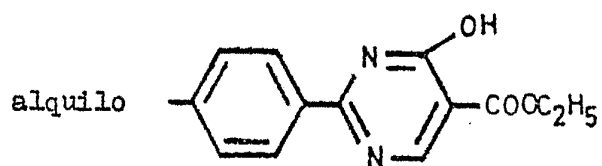
10.



NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

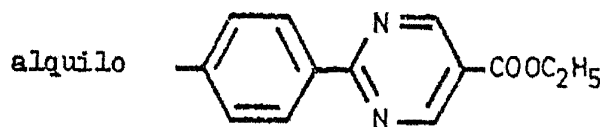
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH=C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

15.



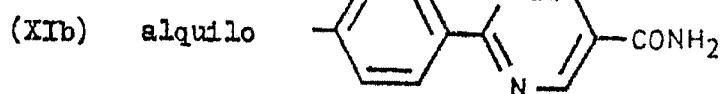
20.

1) POCl<sub>3</sub>  
2) H<sub>2</sub>/Pd



25.

1) Hidrólisis  
2) SOCl<sub>2</sub>  
3) NH<sub>3</sub>



Los derivados de pirimidina de la fórmula I se encuentran presentes en mezclas nemáticas para fines electro-ópticos en una relación ponderal que corresponde, de preferencia, a la composición eutéctica. La cantidad de un

5. derivado de pirimidina de la fórmula I en una mezcla nemática está comprendida, no obstante, por lo general, entre 0,5 y 20 en peso, y de preferencia, entre 2 y 15% en peso.

Las mezclas que siguen son particularmente preferidas:

10. 63,4% de 4'-n-pentil-4-cianodifenil, 31,6% de 4'-n-heptil-4-cianodifenil y 5,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $\leq 32^{\circ}\text{C}$ , punto de clarificación 47,42-48,92°C.

15. 57,0% de 4'-n-pentil-4-cianodifenil, 28,5% de 4'-n-heptil-4-cianodifenil, 5% de 5-ciano-2-(4-n-pentilfenil)-pirimidina, 5% de 5-ciano-2-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; y 4,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $\leq 32^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 53,22-54,72°C.

20. 44,2% de 4'-n-pentil-4-cianodifenil, 25,0% de 4'-n-pentiloxi-4-cianodifenil, 8,6% de 5-n-hexil-2-(4-ciano-fenil)-pirimidina, 11,4 % de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 10,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 67,82-68,92°C.

25. 9,1% de p[(p-n-propilbenciliden)amino]-benzo-nitrilo, 26,6% de p[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 24,0% de p[(p-n-pentilbenciliden)amino]benzonitrilo, 38% de p[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo y 2,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $\leq 3^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 70,32-70,92°C.

8,9% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 25,9% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 23,3% de p-[(p-n-pentilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 36,9% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo y,  
5. 5,0% de 2-(4-ciano-fenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina;  
punto de fusión  $>3^{\circ}\text{C}$ ,  $<10^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  
75,3<sup>o</sup>-76,8<sup>o</sup>.

11,0% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 30,9% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo,  
10. 43,1% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 12,4%  
de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 2,3% de 2-(4-  
-ciano-fenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina; punto de fu-  
sión  $<0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 65,8<sup>o</sup>-66,4<sup>o</sup>.

10,4% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 29,5% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo,  
15. 41,5% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 7,4 %  
de éster de p'-cianofenilo de ácido p-n-heptil-benzoico y  
10,7 % de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina;  
punto de fusión  $<0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 81,2<sup>o</sup>-82,2<sup>o</sup>.

49,3% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 12,1% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina,  
16,1% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 13,2% de  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 9,0% de  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; punto de  
20. fusión  $<0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 96,8<sup>o</sup>-97,9<sup>o</sup>.

6,3 % de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-bu-  
tilbenzoico, 8,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-  
hexilbenzoico, 11,5% de p-[(p-n-propilbenciliden)-amino]  
benzoni-  
trilo, 31,9% de p-[(p-n-butilbenciliden)-amino]ben-

- zonitrilo, 11,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, 7,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-pentilfenil)pirimidina, 9,8% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina y 13,1% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-heptilfenil)pirimidina;
5. punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $77,9^{\circ}\text{C}$ .
- 11,5% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 31,9% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 6,3% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 8,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico,
10. 7,0% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 9,8% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 13,1% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 11,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $77,5^{\circ}\text{C}$ .
15. 13,0% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 35,2% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 7,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 7,8% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 8,1% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 15,2%
20. de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 2,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina, punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $62,5^{\circ}\text{C}$ .
- 12,5% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 34,3% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo,
25. 7,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 8,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 9,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-heptilbenzoico, 7,5% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 14,0% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 2,5% de 2-(4-ciano-

fenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina y 3,6% de p-[(p-eto-  
ribenciliden)amino]benzoni-  
trilo; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ;  
punto de clarificación  $65,0^{\circ}\text{C}$ .

5. 36,0% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 7,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butil-  
benzoico, 8,1% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pen-  
tilbenzoico, 10,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-  
n-hexilbenzoico, 8,4% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pi-  
rimidina, 15,8% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina  
10. y 13,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina;  
punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $81,0^{\circ}\text{C}$ .

15. 16,8% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo-  
nitriilo, 10,2% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-bu-  
tilbenzoico, 11,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-  
pentilbenzoico, 14,1% de éster p'-cianofenílico de ácido  
p-n-hexilbenzoico, 10,9% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-  
pirimidina, 21,0% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimi-  
dina y 15,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-piri-  
midina; punto de fusión  $< 10^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  
20.  $85,5^{\circ}\text{C}$ .

25. 16,2% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 9,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butil-  
benzoico, 13,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-he-  
xilbenzoico, 14,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-  
heptilbenzoico, 10,5% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-piri-  
midina, 20,2% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y  
15,1% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina;  
punto de fusión  $< 10^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $83,5^{\circ}\text{C}$ .

11,6% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo-

- nitriilo, 32,1% de p-[(p-n-butylbenzylidene)amino]benzoni-  
trilo, 6,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butyl-  
benzoico, 8,1% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-he-  
xil-benzoico, 8,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-  
5. -n-heptilbenzoico, 7,1% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-  
pirimidina, 13,2% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidi-  
na y 11,7% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butylfenil)-pirimi-  
dina; punto de fusión <0°C; punto de clarificación 80,0°C.  
10,3% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-  
10. butylbenzoico, 11,1% de éster p'-cianofenílico de ácido  
p-n-pentilbenzoico, 14,3% de éster p'-cianofenílico de  
ácido p'-cianofenílico, 15,4% de éster p'-cianofenílico  
de ácido p-n-heptilbenzoico, 11,0% de 5-n-pentil-2-(4-  
-cianofenil)-pirimidina, 21,2% de 5-n-heptil-2-(4-cianofe-  
15. nil)-pirimidina y 15,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butyl-  
fenil)-pirimidina; punto de fusión <10°C; punto de cla-  
rificación 82,5°C.  
10,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-  
-butylbenzoico, 10,9% de éster p'-cianofenílico de ácido  
20. p-n-pentilbenzoico, 13,4% de éster p'-cianofenílico de  
ácido p-n-hexilbenzoico, 14,9% de éster p'-cianofenílico  
de ácido p-n-heptilbenzoico, 10,5% de 5-n-pentil-2-(4-cia-  
nofenil)-pirimidina, 20,6% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-  
-pirimidina, 3,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propylfenil)  
25. -pirimidina y 15,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butylfenil)-  
-pirimidina; punto de fusión <10°C; punto de clarifica-  
ción 88,5°C.  
44,5% de p-[(p-n-hexylbenzylidene)amino]benzoni-  
trilo, 6,6% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butyl-

benzoico, 6,9% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 8,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 7,3% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 13,6% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 11,9% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $80,0^{\circ}\text{C}$ .

15. 15,3% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 9,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 9,9% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 12,8% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 12,7% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 18,2% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, y 12,9% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 3^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $79,0^{\circ}\text{C}$ .

20. 18,1% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 13,3% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 8,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-octilbenzoico, 10,4% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 14,8% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 19,8% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 15,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 10^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $78,5^{\circ}\text{C}$ .

25. 42,4% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 6,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 7,5% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 4,2% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-octilbenzoico, 6,7% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 9,3% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 12,3%

de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 11,2% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $76,0^{\circ}\text{C}$ .

5. 10,1% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 12,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 14,2% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 15,2% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-heptilbenzoico, 11,1% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 21,3% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 16,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 3^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $82,0^{\circ}\text{C}$ .

15. 33,1% de p-[p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 6,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 7,1% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 8,6% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 7,4% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 10,4% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 13,9% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 12,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $76,8^{\circ}\text{C}$ .

20. 7,7% de p-[p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 23,2% de p-[p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 34,2% de p-[p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 11,1% de 5-ciano-2-(4-n-hexilfenil)-pirimidina, 7,9% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 1,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina, 8,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 5,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; punto de fusión

<0°C; punto de clarificación 93,5°C.

- 10,1% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 29,0% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 40,8% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 2,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina, 10,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 7,3% de 4-ciano-4'-n-pentil-p-terfenilo; punto de fusión <0°C; punto de clarificación 101°C.

- 9,8% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 28,2% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 39,9% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 11,4% de 5-ciano-2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidina y 10,4% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión <0°C; punto de clarificación 109°C.

- 10,3% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 29,4% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 40,9% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 5,8% de 5-ciano-2-(4'-n-propil-4-difenilil)-pirimidina, 10,7% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 2,2% de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenil)-pirimidina; punto de fusión <0°C; punto de clarificación 102°C.

- 9,0% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 27,3% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 41,9% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 6,8% de 5-ciano-2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidina, 10,1% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, y 4,9% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; punto de fusión <0°C; punto de clarificación 106°C.

16,0% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo-

- nitriilo, 64,2% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni -  
trilo, 3,7% de 5-ciano-2-(4-n-butiriloxifenil)-pirimidina,  
2,6% de 5-ciano-2-(4-n-valeriloxifenil)-pirimidina, 2,2%  
de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina y  
5. 11,2% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina;  
punto de fusión < 0°C; punto de clarificación 92,0°C.  
11,1% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo-  
nitriilo, 31,3% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzo -  
nitriilo, 43,5% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzo -  
10. nitriilo, 2,4% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-  
-pirimidina y 11,4% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butil -  
fenil)-pirimidina; punto de fusión < 0°C; punto de clari-  
ficación 88,0°C.  
10,0% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]-benzo-  
15. nitriilo, 28,6% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzo -  
nitriilo, 40,6% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzo -  
nitriilo, 4,9% de 5-ciano-2-(4-n-butiriloxifenil)-pirimidi-  
na, 3,0% de 5-ciano-2-(4-n-valeriloxifenil)-pirimidina,  
2,0 % de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina  
20. y 10,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina;  
punto de fusión < 0°C; punto de clarificación 90,0°C.  
9,1% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo -  
nitriilo, 26,8% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzo -  
nitriilo, 38,3% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzo -  
25. nitriilo, 6,4 % de 5-ciano-2-(4-n-pentilfenil)-pirimidina,  
4,6% de 5-ciano-2-(4-n-butiloxifenil)-pirimidina, 2,7 %  
de 5-ciano-2-(4-n-valeriloxifenil)-pirimidina, 1,8 % de  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propil-fenil)-pirimidina y 9,8%  
de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butil-fenil)-pirimidina; pun-

to de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $91,5^{\circ}\text{C}$ .

5. 11,3% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
nitrilo, 31,5% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 43,2% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 11,5 % de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-  
-pirimidina y 2,5 % de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-  
-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarifica-  
ción  $87,0^{\circ}\text{C}$ .

10. 8,8% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 25,9% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 36,9% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 7,4% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina,  
9,4% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 9,5% de  
2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 1,9 %  
15. de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto  
de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $81,0^{\circ}\text{C}$ .

20. 11,0% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 30,8% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzo-  
nitrilo, 42,4% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 2,2% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pi-  
rimidina, 11,2% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-  
pirimidina, y 2,4% de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-  
-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarifica-  
ción  $92,5^{\circ}\text{C}$ .

25. 17,8% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 57,8% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzoni-  
trilo, 3,6 % de 2-(4-ciano-fenil)-5-(4-n-propilfenil)-piri-  
midina, 16,2% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)pi-  
rimidina y 4,1% de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-

pirimidina; punto de fusión  $< 10^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $107,5^{\circ}$ .

5. 14,7% de p-[p-n-propilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 51,2% de p-[p-n-hexilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 13,3% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 3,0% de 2-(4-ciano-fenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina, 14,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 3,3% de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 3^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $97,5^{\circ}\text{C}$ .
10. 10,2% de p-[p-n-propilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 29,1% de p-[p-n-butilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 40,6% de p-[p-n-hexilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 10,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, 6,9% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-hexilfenil)-pirimidina, y 2,1% de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $99,0^{\circ}\text{C}$ .
15. 11,3% de p-[p-n-propilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 31,5% de p-[p-n-butilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 43,2% de p-[p-n-hexilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 11,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 2,5% de 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $89,0^{\circ}\text{C}$ .
20. 35,2% de p-[p-n-butilbenciliden)amino]benzocnitrilo, 7,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 7,8% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 9,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 11,4% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-
- 25.

-pirimidina, 15,2% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 12,8% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $77,5^{\circ}\text{C}$ .

5. 37,3% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 8,1% de éster p'-cianofenílico del ácido p-n-butilbenzoico, 8,6% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 10,8% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 8,9% de 5-n-pentil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 12,5% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 13,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 3^{\circ}\text{C}$ , punto de clarificación  $81,0^{\circ}\text{C}$ .

15. 36,3% de p[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 7,8% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 10,2% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 12,0% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 16,0% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 13,1% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 4,4% de 5-n-hexil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $87,5^{\circ}\text{C}$ .

20. 12,4% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 33,9% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzoni-trilo, 7,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 9,0% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 10,8% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 14,4% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 12,2% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $79,0^{\circ}\text{C}$ .

- 6,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 7,1% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 8,6% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 33,1% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 7,4% de 5-n-pentil-2-(4-ciano-fenil)-pirimidina, 10,4% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 13,9% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina y 12,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $77,5^{\circ}\text{C}$ .
- 5.
10. 7,4% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, 7,8% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, 9,7% de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, 35,2% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 11,4% de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)pirimidina, 15,2% de 5-n-heptil-2-(4-ciano-fenil)-pirimidina y 12,8% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $78,0^{\circ}\text{C}$ .
- 15.
20. 9,8% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 28,2% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 39,6% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 2,0% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina, 10,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 9,7% de 5-n-butil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $105,5^{\circ}\text{C}$ .
- 25.
- 10,3% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 29,3% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 41,4% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 9,8% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-piri

midina y 9,2% de 5-n-butyl-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 100,0 $^{\circ}\text{C}$ .

5. 46,8% de 4'-n-pentil-4-cianodifenilo, 23,4% de 4'-n-heptil-4-cianodifenilo, 7,8% de 4'-n-heptiloxi-4-cianodifenilo, 2,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-propilfenil)-pirimidina, 11,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, y 7,7% de 4-ciano-4"-n-pentil-p-tercifenilo; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 85,0 $^{\circ}\text{C}$ .
10. 43,9% de 4'-n-pentil-4-cianodifenilo, 21,1% de 4'-n-heptil-4-cianodifenilo, 6,7% de 4'-n-hexiloxi-4-cianodifenilo, 10,6% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, 9,9% de 5-n-butyl-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina y 7,2% de 4-ciano-4"-n-pentil-p-terfo -nilo; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 98,0 $^{\circ}\text{C}$
15. 43,6% de 4'-n-pentil-5-cianodifenilo, 20,9% de 4'-n-heptil-4-cianodifenilo, 7,6% de 4'-n-octiloxi-4-ciano-difenilo, 10,5% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina, 9,8% de 5-n-butyl-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina y 7,1% de 4-ciano-4"-n-pentil-p-terfenilo; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 96,0 $^{\circ}\text{C}$ .
20. 46,8% de 4'-n-pentil-4-cianodifenilo, 23,4% de 4'-n-heptil-4-cianodifenilo, 7,8% de 4'-n-heptiloxi-4-ciano-difenilo, 11,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 10,6% de 5-n-butyl-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación 84,5 $^{\circ}\text{C}$ .
25. 50,7% de 4'-n-pentil-4-cianodifenilo, 25,4% de 4'-n-pentiloxi-4-cianodifenilo, 6,0% de 5-n-pentil-2-(4-

-cianofenil)-pirimidina, 8,9% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 9,0% de 5-n-butil-2-(4'-ciano-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $83,5^{\circ}\text{C}$ .

5. 44,8% de 4'-n-pentil-4-cianodifenilo, 21,9% de 4'-n-heptil-4-cianodifenilo, 11,7% de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina, 10,8% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 10,1% de 5-n-butil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $82,0^{\circ}\text{C}$ .
10. 46,8% de 4'-n-pentil-4-cianodifenilo, 23,4% de 4'-n-heptil-4-cianodifenilo, 7,8% de 4'-n-heptiloxi-4-cianodifenilo, 11,3% de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 10,6% de 5-n-butil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $84,0^{\circ}\text{C}$ .
15. 8,13 % de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo, 24,45% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, 39,36% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 10,81% de p-[5-(p-n-butilfenil)-2-pirimidinil]-benzonitrilo y 16,75% de p-[5-(p-n-pentiloxifenil)-2-pirimidinil]benzonitrilo; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación  $112,5^{\circ}\text{C}$ .
20. 10,2% de p-[(p-n-propilbenciliden)amino]benzonitrilo; 29,1% de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo; 40,6% de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, 9,4 % de 2-(4-cianofenil)-5-(4-n-butilfenil)-pirimidina y 10,7% de 5-(4-cianofenil)-2-(4-n-hexilfenil)-pirimidina; punto de fusión  $< 0^{\circ}\text{C}$ ; punto de clarificación

101,6°C.

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento proporcionado por el presente invento y describen también la preparación de los nuevos compuestos de la fórmula X.

5.

EJEMPLO 1

4,2 g de amida de ácido 4-[5-(4-n-pentilfenil)-2-pirimidil]-benzoico se dejan bajo reflujo durante 1 hora mientras se agita en una mezcla de 200 cc de cloruro de etileno y 2,5 cc de oxiclорuro de fósforo. Se diluye la mezcla con éter y se lava con solución de hidróxido sódico 2-N y luego con agua hasta neutralidad. Después de secado de la fase orgánica sobre sulfato sódico y evaporación se obtiene 5-(4-n-pentilfenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina que se filtra sobre una corta columna de gel de sílice y a continuación se recristaliza en cloruro de metileno/metanol; punto de fusión 125,5°C; punto de clarificación 242,5°C-243°C.

10.

15.

20.

El material de partida puede prepararse como sigue:

25.

Se hace pasar durante 3 horas a 0°C, al tiempo que se agita, ácido clorhídrico gaseoso en una solución de 88,6 g de 4-cianobenzoato de metilo en 190 cc de benceno y 70 cc de metanol. Se deja reposar la mezcla durante 5 días a + 5°C y se separa por filtración el imido éter precipitado. Se suspenden 178 g de este producto bruto en 300 cc de metanol y después de enfriarse a unos -40°C, se trata con 130 g de amoníaco líquido y se sacude la mezcla en una autoclave a + 70°C durante 24 horas.

Después del enfriamiento de la mezcla a la temperatura del ambiente y evaporación del amoníaco, se separa por filtración el producto cristalizado y se lavan los cristales con hexano y se secan durante una noche a 50°C bajo una bomba de vacío de agua, obteniéndose clorhidrato de amida de ácido 4-amidino-benzoico.

5.

Se instilan 46,07 g de 1-(4-n-pentilfenil)-2-metoxietileno [preparado como se describe en Ber. 94, 1373 (1961)] a una solución de 2 cc de éterato de trifluoruro de boro en 500 cc de ortoformato de etilo, se enfría en un baño de hielo y luego se agita de nuevo la mezcla a la temperatura del ambiente. Después de dilución con éter, extracción con solución de hidróxido sódico 1-N y agua y evaporación de la fase orgánica, que se seca previamente sobre sulfato sódico, se obtiene tetraacetal 4-n-pentilfenil-malónico.

10.

15.

Se agitan durante una noche a 50°C, bajo nitrógeno, 7,33 g de tetraacetal 4-n-pentilfenil-malónico en 20 cc de etanol con 0,72 cc de agua y 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. El aldehído pentilfenil-malónico ácido obtenido como un subproducto puede separarse de la 2-(4-n-pentilfenil)-3-etoxi-acroleína neutra mediante extracción de la mezcla, diluida con éter, con solución de carbonato sódico acuosa.

20.

25.

Se suspenden en 250 cc de metanol 4,46 g de 2-(4-n-pentilfenil)-3-etoxi-acroleína, 3,63 g del clorhidrato de amida de ácido 4-amidino-benzoico y 0,0254 mol de metilato sódico (obtenido disolviendo 0,584 g de metal sódico en metanol) y se agita la mezcla durante una noche

a la temperatura del ambiente bajo nitrógeno. Luego se filtra la suspensión amarilla y se lava el residuo con una pequeña cantidad de etanol y se suspende en 1,4 litros de éter para la ulterior purificación. Se lava la suspensión con agua y luego se filtra de nuevo. Se obtiene amida de ácido 4-[5-(4-n-pentilfenil)-2-pirimidinil]-benzoico escasamente soluble.

5.

Los derivados de pirimidina siguientes se preparan de modo análogo:

	Punto de fusión	Punto de clarificación
10.	5-(4-n-propilfenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	154 <sup>o</sup> -154,5 <sup>o</sup> C      261 <sup>o</sup> C
	5-(4-n-butilfenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	94 <sup>o</sup> C      246,0 <sup>o</sup> -246,5 <sup>o</sup> C
15.	5-(4-n-hexilfenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	93 <sup>o</sup> C      232,5 <sup>o</sup> C
	5-(4-n-heptilfenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	104,5 <sup>o</sup> C      226 <sup>o</sup> C
20.	5-(4-etilfenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	182 <sup>o</sup> C      262,2 <sup>o</sup> C
	5-(4-n-propoxifenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	132 <sup>o</sup> C      279,7 <sup>o</sup> C
25.	5-(4-n-butoxifenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	119 <sup>o</sup> C      271,6 <sup>o</sup> C
	5-(4-n-pentiloxifenil)-2-(4-cianofenil)-pirimidina	85,8 <sup>o</sup> C      261 <sup>o</sup> C

5-(4-hexilosifenil)-2-

-(4-cianofenil)-piri

midina

94,8°C

254,3°C

EJEMPLO 2

5. Se calienta en reflujo, durante 21 horas, 1,9 g de 2-(4-n-hexilfenil)-5-(4-bromofenil)-pirimidina en 50 cc de dimetilformamida con 2,5 g de cianuro de cobre (I) (contenido del 70%). Después de enfriamiento se agita la mezcla con 25 cc de solución acuosa de etilendiamina al
10. 10% y luego se extrae con cloruro de metileno. Se lava de nuevo el extracto con solución acuosa de etilendiamina y luego varias veces con agua hasta que dé una reacción neutra. El producto bruto obtenido después de la evaporación se cromatografía sobre 150 g de gel de sílice con tolueno/
15. acetona al 1%. Inicialmente se obtienen vestigios del material de partida y luego fracciones que contienen 2-(4-n-hexil-fenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina pura. Después de la recristalización en acetato de etilo el producto tiene un punto de fusión de 121,5°C y un punto de elari-
20. ficación de 250°C.

El material de partida puede prepararse como sigue:

25. Se instila, a 0°C-5°C, una solución de 15 g de 1-(4-bromofenil)-2-metoxietileno [preparada como se describe en Ber. 94, 1373 (1961)] en 150 cc de ortoformato de etilo a 5 g de eterato de trifluoruro de boro en 200 cc de ortoformato de etilo. Se agita la mezcla durante una noche y se alcanza la temperatura del ambiente. Luego se diluye la mezcla con éter y se lava primero con solu -

ción de sosa y luego con agua hasta que dá una reacción neutra. El producto bruto obtenido después de la evaporación dá tetraacetal 4-bromofenil-malónico después de recristalización en hexano.

5. Para hidrolizar parcialmente el tetraacetal precedente se disuelven 4,5 g de éste en 10 cc de etanol, se trata la solución con 0,5 cc de agua y 1 gota de ácido sulfúrico concentrado y se agita la mezcla durante una noche a 50°C y luego se elabora en la forma usual. De este modo se obtiene 2-(4-bromofenil)-3-etoxi-acroleína y se utiliza en forma bruta.

10. A una solución de metilato sódico, obtenida a partir de 0,7 g de sodio en 25 cc de metanol, se le adiciona, primero, 2,5 g de 2-(4-bromofenil)-3-etoxi-acroleína en 20 cc de metanol y luego 2,4 g de clorhidrato de 4-n-hexilbenzamidina. Se calienta la mezcla en reflujo durante una noche. Luego se separa parcialmente el disolvente mediante destilación; se trata el residuo con agua y se acidifica a continuación con ácido clorhídrico diluído. Se separa por filtración el precipitado resultante, se lava a fondo con agua y éter y se seca. La 2-(4-n-hexilfenil)-5-(4-bromofenil)-pirimidina bruta de punto de fusión 152,5°C-156°C se utiliza en el procedimiento sin ulterior purificación.

25. De modo análogo se preparan los derivados de pirimidina siguientes :

	<u>Punto de fusión</u>	<u>Punto de clarificación</u>
2-(4-etilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina	167 <sup>o</sup> -167,5 <sup>o</sup> C	279 <sup>o</sup> -279,5 <sup>o</sup> C
5. 2-(4-n-propilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina	167 <sup>o</sup> C	278,5 <sup>o</sup> -279 <sup>o</sup> C
2-(4-n-butilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina	138,5 <sup>o</sup> C	266 <sup>o</sup> -266,5 <sup>o</sup> C
10. 2-(4-n-pentilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina	131,5 <sup>o</sup> C	262,5 <sup>o</sup> -263 <sup>o</sup> C
2-(4-n-heptilfenil)-5-(4-cianofenil)-pirimidina	121,5 <sup>o</sup> C	245 <sup>o</sup> -245,5 <sup>o</sup> C

EJEMPLO 3

- Se calienta en reflujo, durante 22 horas, 1,5 g de 5-n-pentil-2-(4'-bromo-4-difenilil)-pirimidina con 2,5 g de cianuro de cobre (I) (contenido del 70%) en 50 cc de dimetilformamida. Después del enfriamiento se adicionan 25 cc de solución acuosa de etilendiamina al 10% y después de agitarse durante un breve tiempo se extrae la mezcla con cloruro de metileno. Se sacude de nuevo el extracto orgánico con 25 cc de solución de etilendiamina y luego se lava hasta que dá una reacción neutra. El concentrado bruto se cromatografía sobre gel de sílice con tolueno/acetona al 1%. La recristalización de las fracciones puras en acetato de etilo dá 5-n-pentil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión 123,5<sup>o</sup>-124<sup>o</sup>C; punto de clarificación 204,5<sup>o</sup>-205<sup>o</sup>C.

El material de partida puede prepararse como sigue:

Se tratan 34,5 g de 4-bromodifenilo en 164 cc de cloruro de metileno a unos 2°C con 60,6 g de tetracloruro de titanio. Se instilan 20,7 g de éter diclorometil-metílico a la misma temperatura durante un período de 40 minutos.

5. Luego se eliminan los medios de refrigeración y se agita la mezcla durante 21 horas a la temperatura del ambiente. Se vierte la mezcla sobre hielo y se extrae el producto con éter en la forma usual. La cromatografía sobre gel de sílice con benceno en calidad de agente eluyente dá, inicialmente, material de partida sin reaccionar y luego 4'-bromo-4-difenilaldehído.

10. A partir de 17,5 g de 4'-bromo-4-difenilaldehído y 4,4 g de clorhidrato de hidroxilamina en 35 cc de metanol y 70 cc de piridina, se obtiene, después de ebullición bajo reflujo, oxima bruta que se convierte en el nitrilo mediante calentamiento durante 15 horas en anhídrido acético. Se concentra la mezcla tanto como es posible en un evaporador giratorio. Se vierte el residuo sobre hielo y solución de hidróxido sódico diluido y se aísla el producto con éter en la forma usual.

20.

El 4'-bromo-4-cianodifenilo, después de tratamiento con hexano, funde a unos 150°C.

25. Se hace pasar ácido clorhídrico gaseoso en una mezcla de 5,6 g de 4'-bromo-4-cianodifenilo y 1 g de etanol absoluto en 25 cc de tolueno hasta que se satura la mezcla. Después de agitarse durante 3 días a la temperatura del ambiente se separa por filtración el precipitado y se lava con tolueno. Se suspende el residuo en 5 cc de etanol absoluto mientras esté todavía húmedo y se trata la

suspensión con 1,3 g de amoníaco en forma de una solución etanólica al 10%. Después de agitarse durante 3 días a la temperatura del ambiente se separa el clorhidrato de 4'-bromo-4-difenilamidina precipitado, se lava con éter y se seca.

5.

Se agita durante una noche a la temperatura del ambiente 5,8 g de tetraacetal n-pentil-malónico en 10 cc de etanol con 0,75 cc de agua y 1 gota de ácido sulfúrico concentrado. Luego se diluye la mezcla con éter, se extrae con solución de carbonato sódico, se lava hasta neutralidad y se evapora.

10.

Se disuelven 1,42 g de la 2-n-pentil-3-etoxi-acroleína bruta así obtenida en una solución de etilato sódico (obtenida a partir de 580 mg de sodio en 40 cc de etanol) y 2,6 g del clorhidrato de 4'-bromo-4-difenilamidina, tal como se ha descrito anteriormente. Luego se agita la mezcla durante 3 días a la temperatura del ambiente. Luego de separarse mediante destilación cierta cantidad de disolvente se adiciona agua y se extrae la mezcla con cloroformo en la forma usual. Después de cristalización en etanol se obtiene 5-n-pentil-2-(4'-bromo-4-difenilil)-pirimidina en forma de agujas de punto de fusión 137°C y punto de clarificación 197°C.

15.

20.

25.

De modo análogo pueden prepararse los derivados de pirimidina siguientes :

5-n-propil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina;  
punto de fusión 125,6°C; punto de clarificación 275,7°C.

5-n-butil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina;  
punto de fusión 112°C; punto de clarificación 262°C.

5-n-hexil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina;  
punto de fusión 108°C; punto de clarificación 245°C.

5-n-heptil-2-(4'-ciano-4-difenilil)-pirimidina;  
punto de fusión 110°C; punto de clarificación 241,5°C.

5.

EJEMPLO 4

- Se hierven durante 2 horas, bajo reflujo, 4,31 g de amida de ácido 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidina-5-carboxílico con 75 cc de oxocloruro de fósforo y se separa en vacío el reactivo en exceso. Luego se adiciona tolueno y se concentra la mezcla por dos veces en vacío. Se recoge el residuo en cloruro de metileno y se cromatografía sobre gel de sílice 60. La elución con cloruro de metileno/acetona al 2% da 5-ciano-2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidina que se purifica mediante recristalización en acetona/hexano y destilación a 180°C en un elevado vacío; punto de fusión 132,5°C; punto de clarificación 258,5-259,5°C.
- 10.
- 15.

El material de partida puede prepararse como sigue:

20. Se hace pasar ácido clorhídrico gaseoso por una solución de 5,0 g de 4'-n-hexil-4-cianodifenilo en 3,8 cc de etanol absoluto y 4,8 cc de benceno absoluto durante 8 horas al tiempo que se agita y se enfría a 0°C y se deja reposar la mezcla durante una noche a la temperatura del ambiente. Después de la evaporación en vacío se trata la mezcla con 100 cc de éter absoluto y se aísla mediante filtración y clorhidrato de éter 4'-n-hexil-1,4-difenil-imidoetilico. Se suspende esta sal bruta en 7,6 cc de etanol absoluto y se agita durante 40 horas con 10,7 g de una solución
- 25.

16% (g/g) de amoníaco en etanol. Se evapora la solución límpida en vacío y se trata el residuo con 100 cc de éter absoluto. Se aísla mediante filtración de clorhidrato de 4-n-hexil-1,4-difenil-amida.

5. Se agita en una solución de etilato sódico (obtenida a partir de 0,867 g de sodio y 80 cc de etanol) durante 40 minutos a la temperatura del ambiente y durante 40 minutos bajo reflujo una mezcla de 6,0 g de clorhidrato de 4'-n-hexil-4-difenil-amidina y 4,9 g de etoximetileno-malonato de dietilo. Luego se evapora la mezcla amarilla en vacío y se suspende el residuo en 95 cc de agua y se acidifica con 15 cc de ácido acético glacial. La filtración, lavado con agua y secado da 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-4-hidroxi-pirimidin-5-carboxilato de etilo bruto que puede purificarse mediante sublimación a 185°C en un alto vacío; punto de fusión 218,0°C.
- 10.
- 15.

20. Se hierven durante 1 hora, bajo reflujo, 6,95 g de hidroxipirimidina con 50 cc de oxocloruro de fósforo. Se separa por evaporación el reactivo en exceso y se cromatografía el residuo en cloruro de metileno sobre gel de sílica 60.

25. La elución con cloruro de metileno y cloruro de metileno/acetona al 2% da 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-4-cloropirimidin-5-carboxilato de etilo que puede purificarse mediante destilación a 180°C en alto vacío; punto de fusión 91,6°-91,9°C; punto de clarificación 112,6°-112,7°C.

Se suspenden 6,2 g de cloropirimidina en 300 cc de etanol y se hidrogena en presencia de 0,4 g de carbón paladiado al 5% y 2,17 g de acetato potásico anhidro a la

- temperatura del ambiente hasta que se ha absorbido 1 mol de hidrógeno. Se separa el catalizador y se enjuaga con cloruro de metileno y el residuo de la evaporación se disuelve en benceno, se diluye con una cantidad equivalente de hexano y se cromatografía sobre gel de sílice 60. La elución con hexano/benceno (1:1) y benceno dá, inicialmente, una pequeña cantidad de material de partida y luego 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidin-5-carboxilato de etilo. Este carboxilato puede purificarse mediante destilación a 180°C en un alto vacío; punto de fusión 129,2°C; punto de clarificación 181°C.

- Se hierven bajo reflujo durante 3 horas 5,12 g de 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidin-5-carboxilato de etilo con 150 cc de etanol y 6,1 g de hidróxido sódico en 45 cc de agua y se evapora la mezcla en vacío. Al residuo se adicionan 50 cc de agua y 100 cc de ácido clorhídrico al 20%. La filtración, lavado con agua y secado dá ácido 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidin-5-carboxílico que puede convertirse en el cloruro de ácido mediante ebullición durante 2 horas con 30 cc de cloruro de tionilo. Se separa el reactivo en exceso en vacío y se suspende el cloruro de ácido residual en 60 cc de dioxano absoluto y se adiciona mientras se agita a una solución de 80 cc de dioxano saturado con amoníaco a la temperatura del ambiente. Se hace pasar amoníaco por la mezcla durante otras 4 horas y se deja reposar la mezcla durante una noche a la temperatura del ambiente. Luego se evapora la mezcla hasta sequedad y se agita el residuo durante 30 minutos con 100 cc de agua, se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtiene amida de

ácido 2-(4'-n-hexil-4-difenilil)-pirimidin-5-carboxílico incolora que puede purificarse mediante sublimación a 205°C en alto vacío; punto de fusión 260°C.

De modo análogo pueden prepararse los derivados de pirimidina siguientes:

5. 5-ciano-2-(4'-n-otil-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión 166°C; punto de clarificación 241°C.

5-ciano-2-(4'-n-propil-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión 138,7°C; punto de clarificación 232°C.

10. 5-ciano-2-(4'-n-butil-4-difenilil)-pirimidina; punto de fusión 129,3°C; punto de clarificación 274,6°C.

#### EJEMPLO 5

Se agitaron durante 80 minutos, bajo reflujo, 1,9 g de ácido 4-(4-n-heptilpirimid-2-il)benzoico con una mezcla de 40 cc de cloruro de etileno y 0,63 cc de oxidocloruro de fósforo. Se diluyó la mezcla con éter y se lavó con solución de hidróxido sódico -2N y luego con agua hasta neutralidad. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico y evaporación se obtiene 1,9 g de 5-n-heptil-2-(4-cianofenil)-pirimidina que se destila en un alto vacío; punto de fusión 44,2°C-44,7°C; punto de clarificación 50,1°C-50,4°C.

El material de partida puede prepararse como sigue:

25. Se agita durante 15 horas a 50°C, bajo nitrógeno, 0,07 mol de tetraetil-acetal 2-n-heptil-malónico en 35 cc de etanol con 0,14 mol de agua y 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. El aldehído 2-heptil-malónico acídico obtenido como un subproducto puede separarse de la 2-n-hep --

til-3-etoxi-acroleina neutra extrayendo la mezcla, diluida con éter, con solución acuosa de carbonato sódico.

- Se agita durante una noche a la temperatura del ambiente y bajo nitrógeno una suspensión constituida por
5. 0,1 mol de clorhidrato de 4-amidino-benzoato de etilo 0,1 mol de 2-n-heptil-3-etoxi-acroleina y 0,14 mol de etilato sódico en 100 cc de metanol. Después de la elaboración final usual y separación en porciones básicas y ácidas, se obtiene 4-(4-n-heptilpirimid-2-il)-benzoato etílico y
10. ácido 4-(4-n-heptilpirimid-2-il)-benzoico.
- A. Se tratan 4,4 g de 4-(4-n-heptilpirimid-2-il)-benzoato etílico disuelto en 50 cc de metanol/diclorometano (1:1) con 30 cc de amoníaco líquido en una autoclave de laboratorio y luego se calienta la mezcla hasta 90°C durante 5 horas (presión: 16 atmósferas absolutas). Se evapora la mezcla hasta sequedad y la amida más difícilmente soluble se separa del educto sin reaccionar. Se obtiene amida de ácido 4-(4-n-heptilpirimid-2-il)-benzoico.
15. B. Se dejan en 100 cc de benceno, durante 8 horas, bajo reflujo, 2,3 g de ácido 4-(4-n-heptilpirimid-2-il)-benzoico y 1,9 cc de cloruro de tionilo y luego se evapora la mezcla hasta sequedad sobre un evaporador de película de vacío. Se disuelve el residuo resultante en 50 cc de diclorometano y se hace pasar por la solución a la temperatura del ambiente durante 2 horas. Se obtiene con rendimiento virtualmente cuantitativo la amida de ácido 4-(4-
20. heptilpirimid-2-il)-benzoico.
- 25.

EJEMPLO 6

15,58 g de amida de ácido 4-(4-n-hexilpirimid-2-

- 11)-benzoico se dejan en una mezcla de 350 cc de cloruro de etileno y 5,58 cc de oxicloloruro de fósforo durante 90 minutos bajo reflujo al tiempo que se agita. Se diluye la mezcla con éter y se lava con solución de hidróxido sódico
5. 2-N y luego con agua hasta neutralidad. Después de secado de la fase orgánica sobre sulfato sódico y evaporación se obtienen 14,6 g de 5-n-hexil-2-(4-cianofenil)-pirimidina que se destila en alto vacío; punto de fusión 53,5<sup>o</sup>-54,5<sup>o</sup> C, punto de clarificación 35,5<sup>o</sup>-36,5<sup>o</sup> C.
10. El material de partida puede prepararse como sigue:
- Se agita a 50<sup>o</sup>C bajo nitrógeno durante 18 horas 0,1 mol de tetraetil-acetal 2-n-hexil-malónico en 40 cc de etanol con 0,2 mol de agua y 3 gotas de ácido sulfúrico
15. concentrado. El aldehído 2-hexil-malónico ácido obtenido como un subproducto puede separarse de la 2-n-hexil-3-etoxi-acroleína neutra mediante extracción de la mezcla, diluida con agua, con solución acuosa de carbonato sódico.
- Se tratan 89 g de clorhidrato de 4-metilimido-
20. -benzoato de metilo suspendidos en 150 cc de metanol, a -40<sup>o</sup>C, con 60 cc de amoníaco líquido, se transfiere la suspensión a una autoclave de laboratorio, se somete a presión de 30 atmósferas de nitrógeno y se deja durante 24 horas a 70<sup>o</sup>C. Se separa por filtración el producto cristalizado, se lava con hexano y se seca a 40<sup>o</sup>C bajo vacío (14 mm). Se obtienen 72 g de clorhidrato de amida de ácido 4-
25. amídino-benzoico.

Se agita durante una noche a la temperatura del ambiente, bajo nitrógeno, 0,082 mol de clorhidrato de amida

- de ácido 4-amidino-benzoico en una solución de 0,082 mol de 2-n-hexil-3-etoxi-acroleina y 0,14 mol de metilato sódico en 150 cc de metanol. Se separa por filtración el precipitado obtenido diluyendo la mezcla con 3 litros de éter, se lava con agua hasta neutralidad y se seca a 40°C en un dispositivo de secado en vacío. Se obtienen 17,9 g de amida de ácido 4-(4n-hexilpirimid-2-il)-benzoico de punto de fusión 231,6°-233,0°C.

EJEMPLO 7

10. Se hidrogena a la temperatura del ambiente una mezcla de 12,6 g (37,8 mmol) de 2-(p-n-pentil-fenil)-4-cloro-pirimidina-5-carboxilato, 1,1 g de carbón paladiado al 5%, 5,6 g (57,0 mmol) de acetato potásico anhidro y 156 cc de etanol hasta que se absorbe 1 mol de hidrógeno, lo que se produce al cabo de 1 hora. Se separa por filtración el catalizador, se evapora el filtrado en vacío y se separa cualquier material de partida presente mediante cromatografía sobre gel de sílice utilizando benceno y benceno/acetona al 2% en calidad de disolvente. El 2-(p-n-pentilfenil)-pirimidin-5-carboxilato de etilo puro e incoloro funde a 85,1°-86,7° C después de destilación a 130°C en alto vacío (tubo de bolas).

25. Después de la adición de 21 cc de etanol se hierve bajo reflujo, durante 1 hora, 10,2 g (34,2 mmol) de 2-(p-n-pentilfenil)-pirimidin-5-carboxilato de etilo con una solución de 15,8 g de hidróxido sódico en 105 cc de agua. Después del enfriamiento se vuelve la mezcla ácido congo con 82 cc de ácido clorhídrico al 20% y se separa el ácido 2-(p-n-pentilfenil)-pirimidin-5-carboxílico precipitado, se

lava con agua, se seca y se hace reaccionar adicionalmente en la forma bruta.

5. Se hierven durante 2 horas, bajo reflujo y con la exclusión de humedad 9,3 g (34,4 mmol) de ácido 2-(p-n-pentilfenil)-pirimidin-5-carboxílico con 50 cc de cloruro de tionilo, se separa el reactivo en exceso en vacío, y se disuelve el cloruro de ácido 2-(p-n-pentilfenil)-pirimidin-5-carboxílico residual en 100 cc de dioxano absoluto saturado con amoníaco a la temperatura del ambiente, formándose un precipitado incoloro. Luego se hace pasar por la mezcla amoníaco durante otras 4 horas, se deja reposar la mezcla durante una noche a la temperatura del ambiente, se evapora en vacío y se agita el residuo con 100 cc de agua durante 30 minutos. La 2-(p-n-pentil-fenil)-pirimidin-5-carboxamida bruta resultante se utiliza sin ulterior purificación.
- 10.
- 15.

20. Se hierven durante 2 horas, bajo reflujo, 9,1 g (33,8 mmol) de 2-(p-n-pentilfenil)-pirimidin-5-carboxamida, con la exclusión de la humedad, con 100 cc de oxiclорuro de fósforo. Se separa en vacío el reactivo en exceso y se evapora la mezcla por dos veces con tolueno en vacío. Se recoge el residuo en cloruro de metileno y se cromatografía sobre 100 g de gel de sílice en cloruro de metileno. La elución con cloruro de metileno y cloruro de metileno/acetona al 2% da 5-ciano-2-(4-n-pentilfenil)-pirimidina que se recristaliza en acetona/hexano y se sublima a 120°C en alto vacío hasta punto de fusión constante. El producto incoloro y puro funde a 96,0°C-96,2°C y tiene un punto de clarificación de 109,0°C.
- 25.

- El material de partida (punto de fusión 58,5°C-59,2°C) puede prepararse como describe A.R. Todd y F. Bergel, J. Chem. Soc. 1937, 366, a partir de clorhidrato de p-n-pentilbenzamidina y etoximetilenmalonato de dietilo con etilato sódico en etanol y tratamiento subsiguiente del 2-(p-n-pentil-fenil)-4-hidroxi-pirimidin-5-carboxilato de etilo resultante (punto de fusión 193,9°C-194,4°C) con oxicloloruro de fósforo.
- 5.

#### EJEMPLO 8

10. Se hidrogena a la temperatura del ambiente una mezcla de 15,6 g (45,0 mmol) de 2-(p-n-hexil-fenil)-4-cloro-pirimidin-5-carboxilato, 1,3 g de carbón paladiado al 5%, 6,7 g (68,5 mmol) de acetato potásico anhidro y 150 cc de dioxano hasta que se absorbe 1 mol de hidrógeno, lo que se produce al cabo de 70 horas. La elaboración final se lleva a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 7. El 2-(p-n-hexilfenil)-pirimidin-5-carboxilato de etilo incoloro y puro funde a 83,2°C-83,9°C después de destilación a 125°C en alto vacío. Después de la adición de 28 cc de etanol, 14,1 g (45,0 mmol) de 2-(p-n-hexilfenil)-pirimidin-5-carboxilato de etilo se hacen reaccionar, tal como se ha descrito en el ejemplo 7, con una solución de 20,8 g de hidróxido sódico en 140 cc de agua y se procede a la elaboración final de la mezcla tal como se ha descrito en el ejemplo 7. El ácido 2-(p-n-hexil-fenil)-pirimidin-5-carboxílico seco se utiliza en forma bruta.
- 15.
- 20.
- 25.

De modo análogo al descrito en el ejemplo 7 se hacen reaccionar 12,0 g (42,4 mmol) de ácido 2-(p-n-hexil-fenil)-pirimidin-5-carboxílico, con la exclusión de hume -

- dad, con 80 cc de cloruro de tionilo y se procede a su elaboración. Se disuelve el cloruro de ácido 2-(p-n-hexil-fenil)-pirimidin-5-carboxílico en 120 cc de dioxano absoluto al tiempo que se calienta y se adiciona a una solución de
5. 200 cc de dioxano absoluto saturado con amoníaco a la temperatura del ambiente mientras se agita. Se trata adicionalmente la mezola tal como se ha descrito en el ejemplo 7 y se elabora. Una muestra de la 2-(p-n-hexilfenil)-pirimidin-5-carboxamida bruta resultante se purifica mediante
10. sublimación a 180°C en un alto vacío; punto de fusión 250,2°-258,3°C.

- De modo análogo al descrito en el ejemplo 7, se hacen reaccionar 11,5 g (40,6 mmol) de 2-(p-n-hexil-fenil)-pirimidin-5-carboxamida con la exclusión de humedad con
15. 100 cc de oxícloruro de fósforo se procede a la elaboración final y se purifica. La 5-ciano-2-(4-n-hexilfenil)-pirimidina pura e incolora funde a 86,3°-87,8°C (esméctica), se vuelve nemática a 101,3°C y tiene un punto de clarificación de 102,6°-103,2°C.

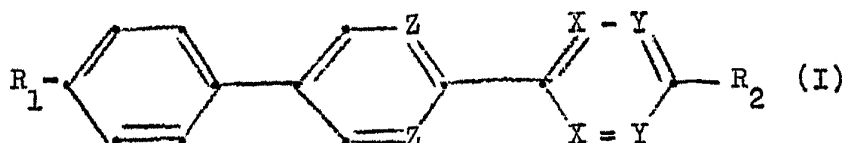
20. El material de partida (punto de fusión 59,4°-60,5°C) puede prepararse como describe A.R. Todd y F. Bergel, J. Chem. Soc. 1937, 366, a partir de clorhidrato de p-n-hexilbenzamidina y etoximetilenmalonato de dietilo con etilato sódico en etanol y tratamiento subsiguiente del
25. 2-(p-n-hexil-fenil)-4-hidroxi-pirimidin-5-carboxilato de etilo resultante (punto de fusión 189,6°-191,0°C) con oxícloruro de fósforo.

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declara

ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente suiza núm. 12.235/75 del 19 de Septiembre de 1975.

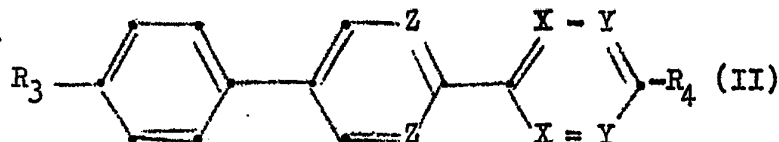
5. 1. Un procedimiento para la preparación de derivados de pirimidina, de la fórmula general



10. en la que

cada uno de los símbolos X representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos Y y Z representa -CH- o cada uno de los símbolos Y representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X y Z representa -CH- o cada uno de los símbolos Z representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X e Y representa -CH- y uno de los símbolos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa un grupo de ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono o un grupo alcanciloxílico de cadena lineal conteniendo de 2 a 7 átomos de carbono,

20. 25. caracterizado por hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general



en la que

5. uno de los símbolos  $R_3$  y  $R_4$  representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono, un grupo alcoxílico de cadena lineal conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono o un grupo alcanoiloxílico de cadena
10. lineal conteniendo de 2 a 7 átomos de carbono y el otro representa un átomo de halógeno y los símbolos X, Y y Z tienen el significado expuesto anteriormente,

con cianuro de cobre (I), cianuro sódico o cianuro potásico:

15. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  representa un grupo ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 7 átomos de
20. carbono.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el símbolo  $R_2$  representa un grupo ciano.

25. 4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 inclusives, caracterizado porque cada uno de los símbolos Y representa -CH-.

5. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 inclusives, caracte

rizado porque cada uno de los símbolos Z representa un átomo de nitrógeno.

5. 6. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 inclusivas, caracterizado porque uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$ , de preferencia  $R_2$ , representa un grupo de ciano y el otro representa un grupo alquílico de cadena lineal conteniendo de 3 a 7 átomos de carbono, cada uno de los símbolos Z representa un átomo de nitrógeno y cada uno de los símbolos X e Y representa -CH-.
- 10.

7. Un procedimiento para la preparación de derivados de pirimidina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 65 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 19 Septiembre 1976

p. a.

~~JAIME ISERN~~  
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO