



ESPAÑA

20 JUL. 1978

19 ES 20 21 22 23

400373

10 A 1

FECHA DE PRESENTACION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(Case 1-10571/4)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
8574/76	5 Julio 1976	Suiza
5892/77	11 Mayo 1977	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE 2,5-BIS-
-(BENZOXAZOLIL)-TIOFENO"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Leonardo Guglielmetti

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

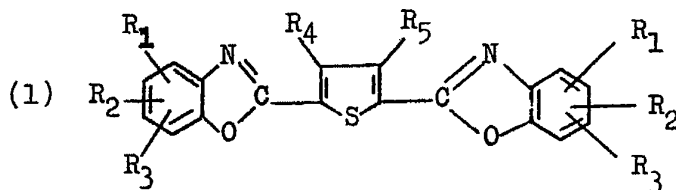
DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a un procedimiento para la síntesis de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno.

5. Se conocen por la literatura diversos procedimientos para la síntesis de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno. Todos estos procedimientos parten de orto-aminofenoles, los cuales se hacen reaccionar con derivados de tiofeno, por ejemplo con ácido 2,5-tiofen-dicarboxílico o con 2,5-diciano-tiofeno (véase, 10. por ejemplo, las patentes norteamericanas 2.995.564, 3.095.421, 3.127.416 y 3.641.044). Por la patente británica 940.770 se conoce también la síntesis de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofenos por condensación de 1,4-bis-(benzoxazolil)-butanos con azufre. Comparado 15. con éstos, el procedimiento del invento que aquí se expone se caracteriza por su economía especial.

El procedimiento de este invento para la síntesis de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula

20.



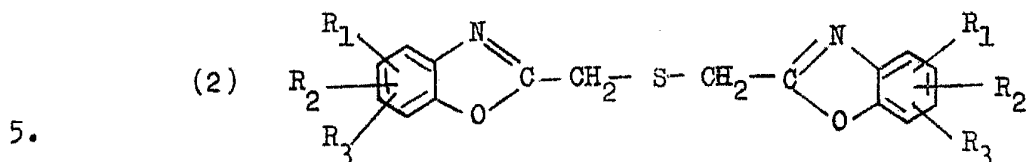
25.

en la que

R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, halo-, alcoxi- o ciano-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en

- la porción alquímica, fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y en el que la porción fenilica puede estar substituída con grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, substituído con el grupo carboxílico o con un derivado funcional de éste, alquénilo con 2 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono, fenilalcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, fenoxilo, fenilo (los dos últimos radicales pueden estar substituídos por halógeno, alcoxilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono), el grupo carboxílico o un derivado funcional de él, ciano, alquilsulfonilo con 1 a 18 átomos de carbono o el grupo sulfo o un derivado funcional de éste,
5. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno,
10. R_3 significa hidrógeno, cloro o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y
15. R_4 y R_5 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o bien, juntos, el radical trimetilénico o tetrametilénico,
- 20.
- 25.

se caracteriza por hacerse reaccionar un sulfuro de la fórmula



en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes,

con un compuesto α,β -dicarbonílico de la fórmula



en la que

R_4 y R_5 tienen el mismo significado que antes,

o con un derivado funcional de un compuesto de tal índole.

15. Por "halógeno" debe entenderse cloro, bromo y flúor; especialmente bromo y cloro, con preferencia por el cloro.

20. En concepto de derivados funcionales de grupos carboxílicos o sulfónicos cabe señalar las sales, los ésteres y las amidas. Como sales entran en cuenta sobre todo las alcalinas, las alcalinotérreas, las amónicas o las amínicas; se prefieren las alcalinas.

25. La reacción a que se refiere este invento puede realizarse a temperaturas entre -5° y 100° C, por ejemplo; de preferencia, entre 0 y 50° C. La reacción se

lleva a cabo ventajosamente en presencia de ácidos o bases; se prefiere el uso de bases.

5. En calidad de bases entran en cuenta compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos; por ejemplo, los del litio, el sodio, el potasio, el rubidio, el cesio o el amonio del tipo, por ejemplo, de los hidróxidos, los alcoholatos o las amidas, como el metilato potásico y el etilato sódico o potásico, o aminas terciarias, como la trietilamina o la piridina. Se utiliza preferentemente
10. como base un hidróxido o alcoholato de metal alcalino.

- En concepto de ácidos entran en cuenta tanto los inorgánicos como los orgánicos; por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido acético glacial, el ácido propiónico o el ácido p-toluen-sulfónico.
- 15.

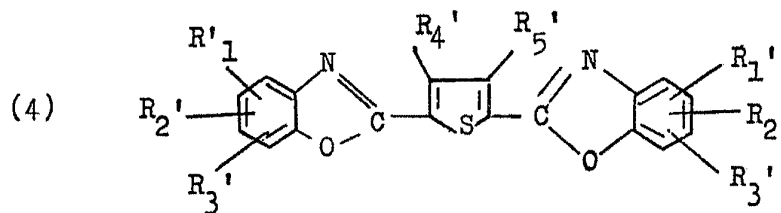
- La reacción a que se refiere este invento se efectúa más convenientemente en un disolvente que sea inerte en las condiciones de la reacción. Como disolventes de esta índole entran en cuenta los apróticos y los pró-
20. ticos, de preferencia los disolventes orgánicos miscibles con el agua como el metanol, el etanol, el isopropanol, los butanoles, el dioxano, el sulfóxido de dimetilo y la dimetilformamida.

- La reacción se lleva a cabo preferentemente
25. en un disolvente orgánico anhidro, y de éstos se prefieren aquellos en los que la base o el ácido que se han de emplear son solubles en parte o por completo.

El compuesto α,β -dicarbonílico de la fórmula (3) puede utilizarse en la forma libre o en forma de derivados funcionales de uno o de ambos grupos carbonílicos. Ejemplos de tales derivados son los acetales (cetales), las iminas, las oximas, las hidrazonas, etc.

Para la síntesis de los compuestos de la fórmula (1) en que R_4 y R_5 significan hidrógeno se utiliza como compuesto α,β -dicarbonílico de la fórmula (2) glioxal o un derivado funcional de éste. El glioxal puede ser utilizado en forma, por ejemplo, de su solución acuosa corriente en el comercio, como hidrato de glioxal trímero o como glioxal polímero, o también como bisulfito de glioxal, sulfato de glioxal, acetal o semiacetal, mono- o bis-aldimina, mono- o bis-aldoxíma o hidrazona. Se usa con preferencia una solución acuosa de glioxal, glioxal trímero y polímero, bisulfito de glioxal y bis-aldiminas de glioxal.

En el ámbito del procedimiento de este invento tiene interés la síntesis de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula

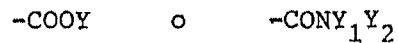


en la que

R_1' significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halo-, hidroxi-,

ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica en cada caso, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituído con un grupo de la fórmula

5.



(donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alqueno con 2 a 4 átomos de carbono, hidroxil-, ciano- o fenil-alquilo

10.

con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica en cada caso, fenilo o fenilo substituído con 1 a 12 átomos de carbono o bien alcoxilalquilo con un total de 2 a 8 átomos de carbono, mientras que Y_1 e Y_2 ,

15.

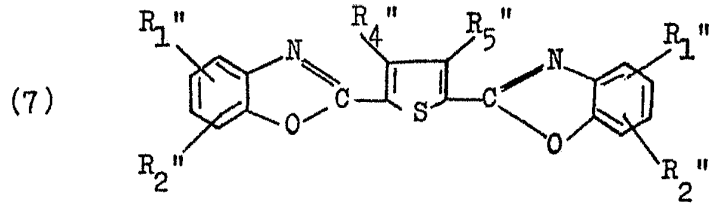
independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, hidroxil-, ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica en cada caso o bien, junto con el

20.

átomo de nitrógeno a que están unidos, constituyen un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, el cual puede contener todavía 1 ó 2 átomos más de nitrógeno y/o de oxígeno], alqueno con 3 ó 4 átomos de

25.

carbono, ciclohexilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenoxilo, ciano, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, el grupo sulfo o una sal alcalinometálica de éste o un grupo de la fórmula



en la que

5. R_1'' significa hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciano- o fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso, carboxialquilo con un total de 2 a 5 átomos de
10. carbono, carboalcoxilalquilo con un total de 3 a 9 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de la fórmula
15. $-COOY'$
(donde Y' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilalquilo con un total de 2 a 6 átomos de carbono, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono
20. en la porción alquílica, alquenilo con 3 ó 4 átomos de carbono o un ión de metal alcalino o de amonio) o un grupo de la fórmula
25. $-CONY_1''Y_2''$
(donde Y_1'' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono e Y_2'' representa

hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono),

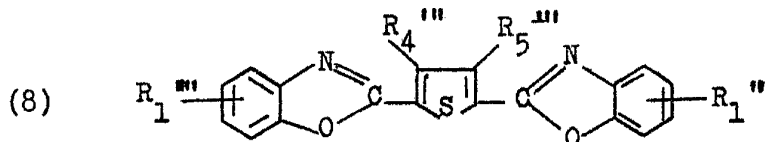
R_2'' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono y

5.

R_4'' y R_5'' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o el radical tetrametilénico,

o respectivamente de la fórmula

10.



en la que

R_1''' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12

15.

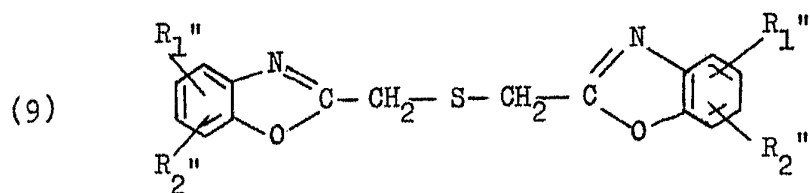
átomos de carbono, ciclohexilo, carboxialquilo con 2 a 5 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con 3 a 9 átomos de carbono, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono y

20.

R_4''' y R_5''' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

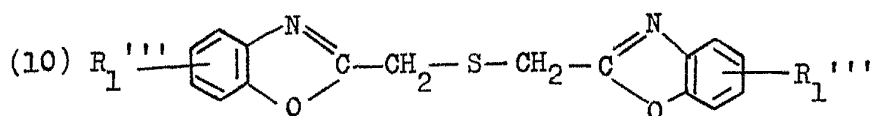
25.

por reacción de los sulfuros respectivos de las fórmulas



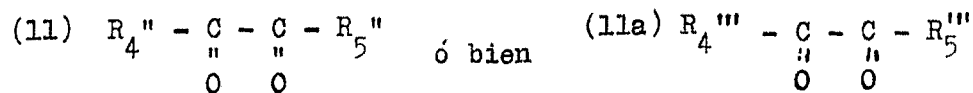
en la que

5. R_1'' y R_2'' tienen el mismo significado que antes,
o bien

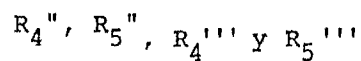


en la que

10. R_1''' tiene el mismo significado que antes,
con compuestos α, β -carbonílicos de las fórmulas



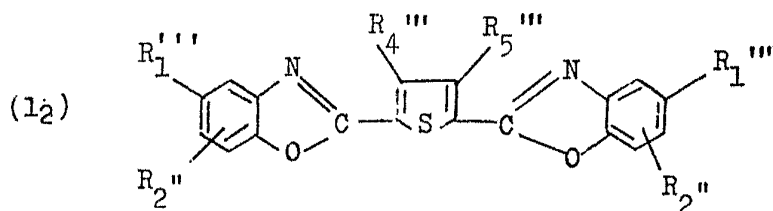
15. donde



tienen el mismo significado que antes,

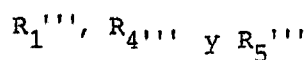
o con sus derivados funcionales.

20. Tiene interés especial la síntesis de
compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la
fórmula



- 25.

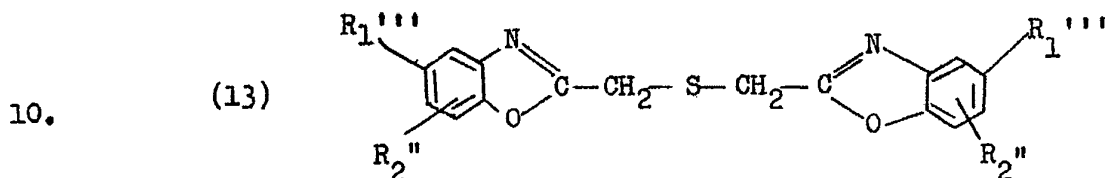
en la que



tienen la misma definición que en la fórmula (8) y

5. R_2'' tiene la misma definición que en la fórmula (7),

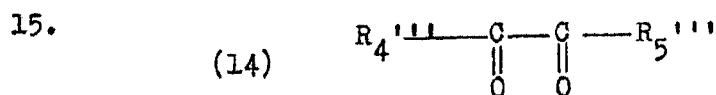
por reacción de un sulfuro de la fórmula



en la que

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

con un compuesto α, β -dicarbonílico de la fórmula

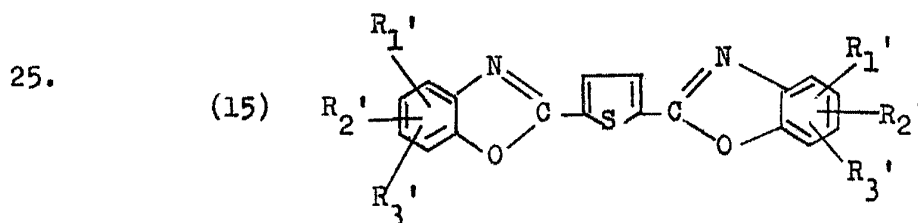


en la que

R_4''' y R_5''' tienen el mismo significado que antes,

20. o con un derivado funcional de éste.

Presenta interés práctico extraordinario la síntesis de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula

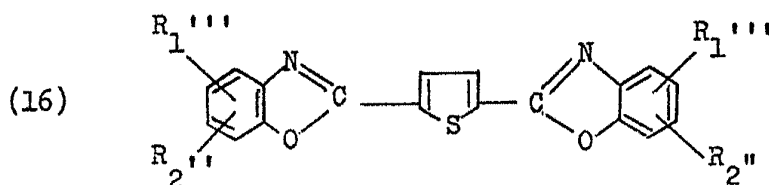


en la que

R_1' , R_2' y R_3'

tienen la misma definición que en la fórmula (4)

5. o respectivamente de la fórmula

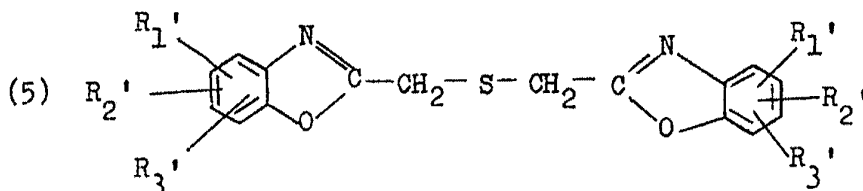


10. en la que

R_1'''' tiene la misma definición que en la fórmula (8) y

R_2''' tiene la misma definición que en la fórmula (7),

15. por reacción de un sulfuro de la fórmula

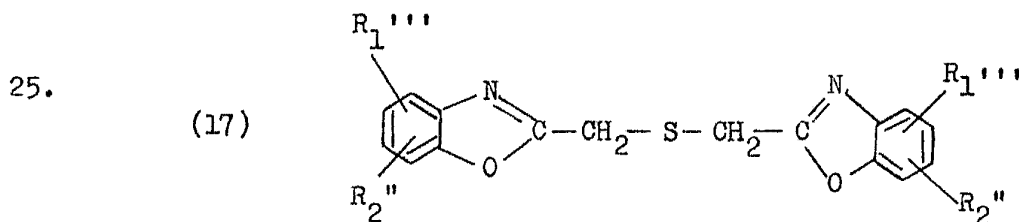


20. en la que

R_1' , R_2' y R_3'

tienen el mismo significado que antes,

o respectivamente de la fórmula

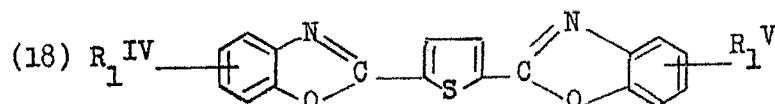


en la que

R_1''' y R_2'' tienen el mismo significado que antes, con glioxal o con un derivado funcional de éste.

Se preparan con especial preferencia compuestos de la fórmula

5.



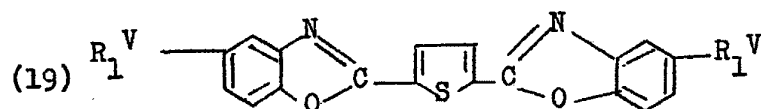
en la que

10.

R_1^{IV} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, bencilo o α,α -dimetilbencilo,

15.

o respectivamente de la fórmula



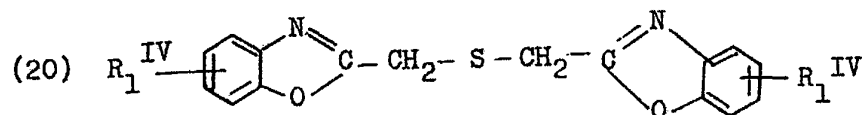
20.

en la que

R_1^V significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo, α,α -dimetilbencilo o cloro,

haciendo reaccionar con glioxal un sulfuro de la fórmula

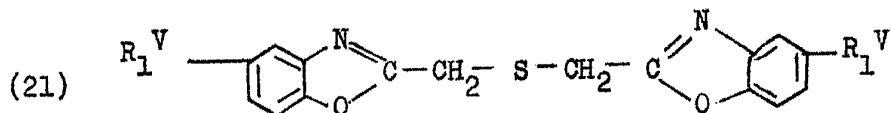
25.



en la que

R_1^{IV} tiene el mismo significado que antes,

o respectivamente de la fórmula



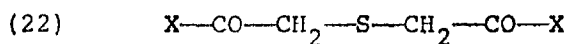
en la que

5. R_1^V tiene el mismo significado que antes.

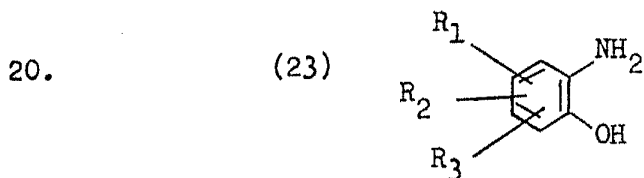
Los sulfuros de las fórmulas (2), (5), (9), (10), (13), (17), (20) y (21) empleados como materiales de partida pueden sintetizarse por métodos ya de sí conocidos.

10. Los sulfuros de la fórmula (2) y por tanto también los sulfuros de las fórmulas subordinadas que se han citado pueden obtenerse, por ejemplo, mediante el procedimiento siguiente:

- a) Por condensación de ácido tiodiglicólico o dicloruro de ácido tioglicólico de la fórmula

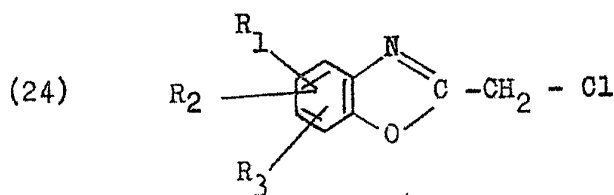


en la que X representa hidroxilo o cloro, con un o-aminofenol de la fórmula



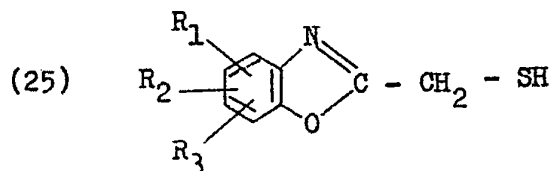
en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

25. b) Por reacción de un 2-clorometil-benzoxazol de la fórmula



5. donde R₁, R₂ y R₃ tienen el mismo significado que antes,
con sulfuro sódico.

10. c) Por reacción de un 2-clorometil-benzoxazol de la fórmula (24) con el 2-mercaptometil-benzoxazol respectivo de la fórmula



15. en la que R₁, R₂ y R₃ tienen el mismo significado que antes.

Los 2-clorometil- y respectivamente 2-mercaptometil-benzoxazoles de las fórmulas (24) y respectivamente (25) pueden a su vez sintetizarse, por ejemplo, mediante condensación de:

20. 1) ácido cloroacético o cloruro de cloroacetilo o respectivamente ácido tioglicólico o cloruro de ácido tioglicólico con o-aminofenoles, correspondientemente substituidos, de la fórmula (23);

o bien

25. 2) del clorhidrato de éteres 2-cloro- o 2-mercapto-acetimidoalquilicos con los o-aminofenoles, correspondientemente substituidos, de la fórmula (23).

- Los compuestos de las fórmulas (1), (4), (7), (8), (12), (15), (16), (18) y (19) son aclaradores ópticos valiosos para los materiales orgánicos (véase las patentes norteamericanas 2.995.564, 3.095.421, 3.127.416 y 3.641.044, lo mismo que la patente británica 940.770).

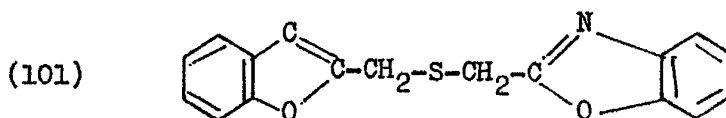
En los ejemplos que siguen, los porcentajes son siempre porcentajes en peso. Los puntos de fusión y de ebullición no están corregidos.

10.

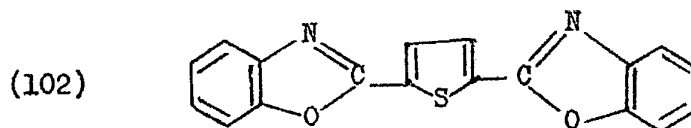
Ejemplo 1

Con agitación, se añaden en porciones 4,6 g de sodio a 150 cc de metanol anhidro. La solución límpida de metilato sódico que se obtiene se enfría hasta 0° C.

15. Se disuelven en 150 cc de sulfóxido de dimetilo 8,5 g de hidrato de glioxal trímico ($3C_2H_2O_2 \cdot 2H_2O$), con un contenido de glioxal liberable de 80 %, y 29,6 g del sulfuro de la fórmula



20. y se instila esta solución, bajo nitrógeno, con agitación y en el curso de 30 minutos, en la solución de metilato sódico enfriada hasta 0° C. A continuación se sigue agitando la mezcla reaccional a 0° C y bajo nitrógeno durante 4 horas, lo que hace que se precipite en forma
25. cristalina el producto de la reacción, de fórmula

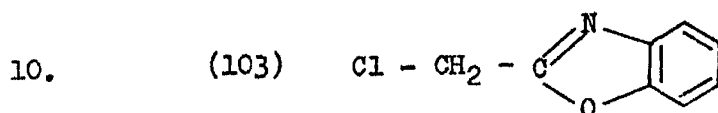


5. Se acidifica entonces con ácido clorhídrico diluido la masa cristalina, bastante espesa, se filtra por succión, se lava el filtrado neutramente con agua y se le seca en vacío. Se obtienen 28 g (88 % de la teoría) de un polvo cristalino de color ligeramente amarillo y punto de fusión de 187 a 207° C, el cual presenta según el
10. cromatograma de gases un contenido de 82 % de 2,5-bis-benzoxazolil-(2')-tiofeno de la fórmula (102). Después de una recristalización a partir de clorobenceno, el producto funde a 218-219° C.

15. El sulfuro de la fórmula (101) empleado como material de partida puede sintetizarse así:

20. Se suspenden en 200 cc de clorobenceno 54,5 g de o-aminofenol y se trata la suspensión con 0,5 cc de piridina como catalizador. En esta mezcla reaccional se instila, con agitación, bajo nitrógeno y en el curso de 30 minutos, una solución de 59,5 g de cloruro de cloroacetilo en 100 cc de clorobenceno, lo que hace que la temperatura de la reacción suba hasta 80° C. Se calienta entonces la mezcla reaccional hasta 100° C, lo que hace que se desprenda HCl gaseoso y la
25. suspensión blanca entre despacio en disolución. Al cabo de unas 2 horas a 100° C queda terminado el desprendimiento de HCl. Se trata entonces la mezcla reaccional con 3 g de ácido p-toluensulfónico y se la mantiene

5. durante 5 horas en reflujo, con agitación y bajo nitrógeno, mientras se recoge en un separador de agua el agua que se va desprendiendo. Concentrando en vacío hasta sequedad la solución reaccional límpida obtenida, se obtienen 86 g (alrededor de 100 % de la teoría) de un aceite de color ligeramente pardo, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 82,9 % de 2-clorometil-benzoxazol de la fórmula



15. Se disuelven en 200 cc de agua 63 g de sulfuro sódico y se trata la solución con 0,8 g de bromuro de bencil-tri-n-butil-amonio con catalizador de la transferencia de fases. En la mezcla reaccional, enfriada hasta 10° C y fuertemente removida, se instila en el curso de 30 minutos una solución de 86 g del 2-cloro-metilbenzoxazol de la fórmula (103) obtenido disueltos en 200 cc de cloruro de metileno. A continuación se sigue agitando la mezcla reaccional durante 3 horas, a la temperatura del ambiente. Luego se lava neutramente con agua la capa de cloruro de metileno, se seca con sulfato sódico y se excluye en vacío el cloruro de metileno. Se obtienen 70 g (94 % de la teoría) de una papilla cristalina de color ligeramente pardo, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 77,4 % de sulfuro de la fórmula (101). Después de dos recrystalizaciones a partir de alcohol, el producto funde a 75-76° C.

25. El sulfuro de la fórmula (101) puede obtenerse también por condensación de 1 mol de ácido tiodi-

glicólico con 2 moles de o-aminobenceno en diclorobenceno, a 150° C y en presencia de ácido p-toluensulfónico como catalizador.

Ejemplo 2

5. Se diluyen con 50 cc de dimetilformamida 18 g de una solución netanólica de metilato sódico y se enfría la dilución hasta 0° C. En esta solución se instilan por separado, pero simultáneamente, una solución de 8,5 g de hidrato de glioxal (trímero) ($3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$),
10. con un contenido de glioxal liberable de 80 %, en 50 cc de dimetilformamida y una solución de 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101) en 50 cc de dimetilformamida, en el curso de 30 minutos, a temperatura de 0 a 5° C, con agitación y en atmósfera de nitrógeno. A continuación
15. se sigue agitando la mezcla reaccional bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura de 0 a 5° C durante 3 horas, lo que hace que se precipite el producto de reacción de la fórmula (102), en forma cristalina. Se agita entonces la papilla cristalina, bastante espesa, por dos horas
20. más a la temperatura del ambiente y por otras dos horas a temperatura de 40 a 45° C, se la enfría hasta 0° C, se la diluye con 60 cc de una mezcla de metanol/agua (1:1), se filtra por succión, se lava con 20 cc de metanol y luego neutramente con agua y se seca en vacío.
25. Se obtienen 23,5 g (74 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102), analíticamente puro, en forma de un polvo cristalino de color amarillo pálido y punto de fusión 218 a 219° C.

Ejemplo 3

Se disuelven en 200 cc de metanol anhidro 11,2 g de hidróxido potásico en polvo y se enfría hasta 0° C la solución límpida obtenida.

5. Se disuelven en 200 cc de sulfóxido de dimetilo 14 g de hidrato de glióxal trímero ($3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), con un contenido de glióxal liberable de 80 %, y 59,2 g del sulfuro de la fórmula (101) y en el curso de 2 horas, con agitación y bajo nitrógeno, se
10. instala esta solución en la solución metanólica de hidróxido potásico enfriada hasta 0° C. Se sigue agitando la mezcla reaccional a 0° C y bajo nitrógeno durante 20 horas, lo que hace que se precipite en forma cristalina el producto de reacción de la fórmula (102). A conti-
15. nuación se agita la masa cristalina, bastante espesa, por dos horas todavía, a temperatura de 40 a 45° C, se la enfría, se la diluye con 400 cc de agua y se la filtra por succión. El filtrado se lava primeramente con 200 cc de una mezclas 1:1 de isopropanol y agua y
20. luego neutramente con agua y se seca en vacío.

Se obtienen 47,5 g (74,5 g (74,5 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102), analíticamente puro, en forma de un polvo cristalino de color amarillo pálido y punto de fusión de 217 a 218° C.

25.

Ejemplo 4

Se disuelven en caliente en 150 cc de ácido acético glacial 19,5 g de acetato sódico anhidro. Se enfría hasta la temperatura del ambiente la solución límpida obtenida.

- A la solución de ácido acético glacial y acetato sódico enfriada hasta la temperatura del ambiente se añaden 8,5 g de hidrato de glioxal trímico ($3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), con un contenido de glioxal liberable de 80 %, y 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101). Se calienta la mezcla reaccional y a continuación se la mantiene en reflujo durante 16 horas, se la exime en vacío del ácido acético glacial, se recoge el residuo en agua y se extrae con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío hasta sequedad.

- Se obtienen 21 g (66 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102) en forma de un polvo cristalino de color pardo y con punto de fusión de 175 a 200° C. Después de dos recrystalizaciones a partir de clorobenceno, el producto funde a 218° C.

Ejemplo 5

- Se disuelven en 150 cc de ácido acético glacial 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101). En esta solución de sulfuro límpida, calentada a 80° C, se ins-tilan 23,5 g de una solución acuosa de glioxal al 30 %, en (.5 minutos. Se sigue agitando la mezcla reaccional a 80° C durante 4 horas y a continuación se la concentra en vacío hasta sequedad. El residuo cristalino se recoge en 100 cc de metanol y se filtra por succión.

- Se obtienen 13 g (41 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102), en forma de un polvo

cristalino de color pardo claro y punto de fusión de 189 a 193° C. Después de dos recristalizaciones a partir de clorobenceno, el producto funde a 218-219° C.

Ejemplo 6

5. Se recogen en 150 cc de anhídrido acético 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101) y 8,5 g de hidrato de glioxal trímero ($3 C_2H_2O_2 \cdot 2 H_2O$) con un contenido de glioxal liberable de 80 %. Se mantiene en reflujo la suspensión blanca durante 24 horas y luego se la enfría y se filtra por succión el producto cristalino precipitado. Se lava el filtrado con ácido acético glacial y se le seca en vacío.

15. Se obtienen 10 g (31 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102), en forma de un polvo cristalino de color pardo claro y punto de fusión de 212 a 215° C. Después de una recristalización a partir de clorobenceno, el producto funde a 218-219° C.

Ejemplo 7

20. Se recogen en 100 cc de sulfóxido de dimetilo 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101) y 26 g de N-o-to-luidin-glioxal-bis-aldimina. Se calienta a 80° C la mezcla reaccional, lo que hace que se origine una solución límpida. A esta solución se añade 1 g de hidróxido potásico pulverizado y a continuación se sigue agitando la mezcla reaccional durante 5 horas a temperatura de 85 a 90° C,

se la enfría hasta 0° C, se la diluye con agua y se la extrae con cloroformo. El extracto clorofórmico se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío hasta sequedad.

5. Se obtienen 46 g de un aceite muy fluorescente, que es cromatografiado dos veces en óxido de aluminio. Por elución con clorobenceno se obtienen 8,4 g (26,4 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102), en forma de cristales de color pardo claro y con punto de fusión de 195 a 200° C. Después de dos recristalizaciones a partir de acetato de etilo, el producto funde a 218-219° C.

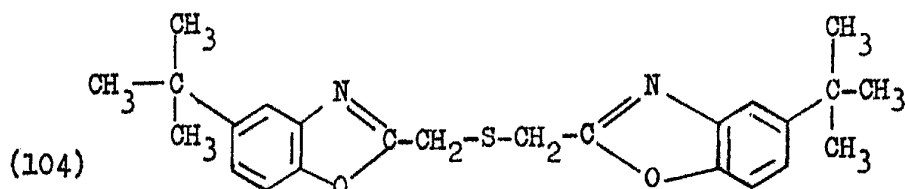
Ejemplo 8

15. Con agitación, se calientan a 140° C durante una hora 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101), 16,6 g de N-tercibutilamino-glioxal-bis-aldimina y 100 cc de dimetilformamida. Se sigue agitando durante 4 horas a temperatura de 140 a 145° C, con lo que se desprende butilamina terciaria. A continuación se enfría la mezcla reaccional hasta 0° y se la elabora tal como se ha descrito en el Ejemplo 7. Después de purificar por cromatografía en óxido de aluminio, se obtienen 9 g (28 % de la teoría) del compuesto de la fórmula (102), en forma de cristales de color pardo claro y punto de fusión de 192 a 200° C. Después de dos recristalizaciones a partir de acetato de etilo, el producto funde a 218-219° C.

Ejemplo 9

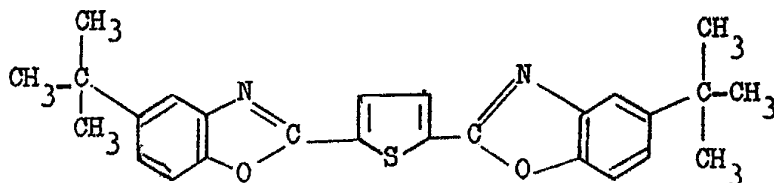
5. Con agitación, se añaden en porciones 4,6 g de sodio a 200 cc de metanol anhidro. La solución límpida de metilato sódico que se obtiene se enfría hasta 0° C.

10. Se disuelven en 200 cc de sulfóxido de dimetilo 8,5 g de hidrato de glioxal trímero ($3C_2H_2O_2 \cdot 2H_2$), con un contenido de glioxal liberable de 80 %, y 40,8 g del sulfuro de la fórmula



15. y se instila esta solución en el curso de 30 minutos en la solución de metilato sódico enfriada hasta 0° C, con agitación y bajo nitrógeno. A continuación se sigue agitando la mezcla reaccional a 0° C y bajo nitrógeno durante la noche, lo que hace que se precipite en forma

20. parcialmente cristalina el producto de reacción de la fórmula

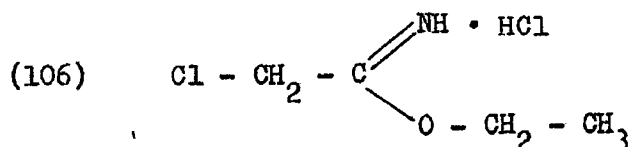


25. Se acidifica entonces la mezcla reaccional con ácido clorhídrico diluido, se excluye el metanol en vacío, se filtra por succión, se lava el filtrado neutramente con agua y se le seca en vacío. Se obtienen 43 g (100 %

de la teoría) de un polvo cristalino de color ligeramente pardo y con punto de fusión de 150 a 176° C, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 79,4 % de 2,5-bis-[5'-tercibutil-benzoxazolil-(2')]7-tiofeno de la fórmula (105). Después de dos recristalizaciones a partir de acetato de etilo, el producto funde a temperatura de 200 a 201° C.

5. El sulfuro de la fórmula (104) empleado como material de partida puede sintetizarse de la manera siguiente:

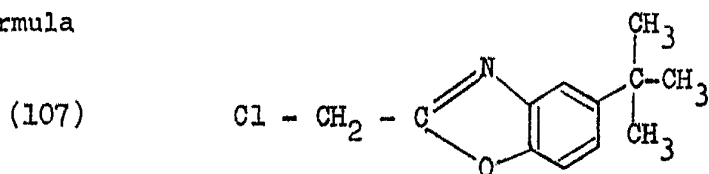
10. Se recogen en 1000 cc de éter anhidro 151 g de cloroacetónitrilo con 100 cc de etanol anhidro, se enfría hasta 5° C y, agitando, se satura a esta temperatura con una corriente seca de HCl gaseoso, lo que hace que se precipite en forma cristalina el producto de reacción de la fórmula



20. A continuación se deja reposar la mezcla reaccional 24 horas a 0° C, se la filtra por succión y se la lava con éter anhidro. Se obtienen 308 g (98 % de la teoría) del clorhidrato de éter cloro-acetimidó-etílico de la fórmula (106), en forma de cristales incoloros.

25. Se suspenden en 2000 cc de cloroformo 324 g de 2-amino-4-tercibutil-fenol y se trata la suspensión, a la temperatura del ambiente y en porciones, con 308 g

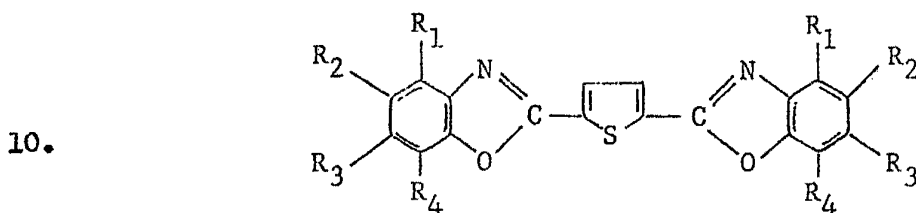
- del clorhidrato de éter cloro-acetimidó-etílico de la fórmula (106), obtenido antes (reacción ligeramente exotérmica). Al cabo de 24 horas de agitación a la temperatura del ambiente, se diluye la mezcla reaccional
5. con 1000 cc de agua, se separa la capa orgánica, se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se descarga del cloroformo en vacío. Se obtienen 409 g (93 % de la teoría) de un aceite de color pardo ligero, que según el cromatograma de gases presenta un contenido
10. de 90,5 % de 2-clorometil-5-tercibutil-benzoxazol de la fórmula



15. Se disuelven en 700 cc de agua 230 g de sulfuro sódico y se trata la solución con 3,5 g de bromuro de bencil-tri-n-butil-amonio como catalizador de la transferencia de fases. A la mezcla reaccional, enfriada hasta 10° C y fuertemente agitada, se añade a
20. gotas en el curso de 30 minutos una solución de 409 g del 2-clorometil-5-tercibutil-benzoxazol de la fórmula (107) obtenido antes disueltos en 700 cc de cloruro de metileno. A continuación se prosigue la agitación de la mezcla reaccional durante 24 horas, a la temperatura
25. del ambiente. Luego se lava neutramente con agua la capa de cloruro de metileno, se la seca con sulfato sódico y se la descarga en vacío del cloruro de metileno. Se obtienen 370 g (99 % de la teoría) de una

papilla cristalina de color ligeramente pardo, que según el cromatograma de gases presenta un contenido de 86 % de sulfuro de la fórmula (104). Después de dos recristalizaciones a partir de etanol, el producto funde a 92-93° C.

5. De manera análoga a la que se ha descrito para el compuesto de la fórmula (105) se sintetizan los compuestos de la fórmula


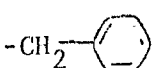


reseñados en la Tabla I.

Tabla I

15.

Com- puesto Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Punto de fusión °C
108	-H	-Cl	-H	-H	297 - 299
20. 109	-CH ₃	-H	-H	-H	240 - 241
110	-H	-CH ₃	-H	-H	215 - 216
111	-H	-H	-CH ₃	-H	205 - 206
25. 112	-H	-H	-H	-CH ₃	213 - 214
113	-H	-CH ₂ -CH ₃	-H	-H	147 - 148

Com- puesto No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Punto de fusión °C
5. 114	-H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-H	-H	151 - 152
115	-H	-CH(CH ₃) ₂	-H	-H	142 - 143
116	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-H	-H	104 - 105
10. 117	-H	-H	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	144 - 145
118	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-H	-H	200 - 201
15. 119	-H	-C ₁₂ H ₂₅	-H	-H	producto resinoso
120	-H		-H	-H	233 - 234
20. 121	-H	-(CH ₂) ₂ -COOCH ₃	-H	-H	150 - 151
122	-H	-(CH ₂) ₂ -COOH	-H	-H	286 - 287
123	-H	-(CH ₂) ₂ -CN	-H	-H	243 - 244
25. 124	-H		-H	-H	199 - 200

5.

10.

15.

20.

25.

Com- puesto Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Punto de fusión °C
125	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-H	-H	194 - 195
126	-H	-COOCH ₃	-H	-H	294 - 295
127	-H	-COOH	-H	-H	> 350
128	-H	-COONa	-H	-H	> 350
129	-H	-COOCH ₃	-H	-O-CH ₃	273 - 276
130	-H	-H	-COOC ₂ H ₅	-H	243 - 244
131	-H	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	-H	-H	189 - 190
132	-H	-COO(CH ₂) ₁₇ CH ₃	-H	-H	145 - 146
133	-H	-COOCH ₂ CH=CH ₂	-H	-H	200 - 202
134	-H	-COO(CH ₂) ₃ OCH ₃	-H	-H	185 - 186
135	-H	-COOCH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	229 - 230

Com- puesto Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Punto de fusión °C
5. 136	-H	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	-H	-H	251 - 252
137	-H	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-H	-H	292 - 293
138	-H	$-\text{CONHCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-H	-H	> 350
10. 139	-H	$-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	-H	-H	347 - 348
140	-H	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H	270 - 271
15. 141	-H	-H	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	-H	344 - 345

20. Los compuestos de las fórmulas (122), (127) y (128) se obtienen por saponificación de los compuestos de las fórmulas (121) y (126) con hidróxido sódico en éter monometílico de etilenglicol.

25. Los compuestos de las fórmulas (132), (133), (135), (136) y (138) se obtienen por reacción del cloruro de ácido del compuesto de la fórmula (127) con n-octadecanol, alcohol alílico, alcohol bencílico, 4-(1,1'-3,3'-tetrametilbutil)-fenol o etanolamina.

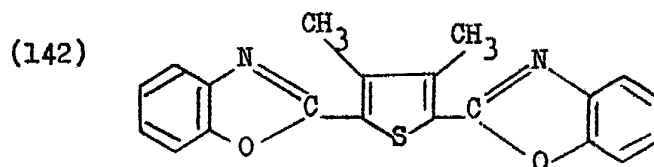
El compuesto de la fórmula (137) se obtiene por reacción del compuesto de la fórmula (126) con n-octilamina.

Ejemplo 10

Se disuelven en 150 cc de metanol 11,2 g de hidróxido potásico y se enfría hasta 0° C la solución límpida obtenida.

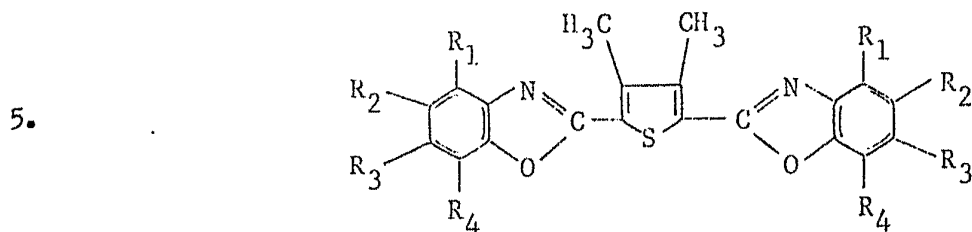
5. Se disuelven en 100 cc de sulfóxido de dimetilo 10,5 g de diacetilo y 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101) y con agitación y bajo nitrógeno se instila esta solución en el curso de 30 minutos en la solución de hidróxido sódico y metanol, enfriada hasta 10. 0° C. A continuación se sigue agitando durante la noche bajo nitrógeno la mezcla reaccional, de color pardo oscuro, a la temperatura del ambiente, lo que hace que se precipite en forma parcialmente cristalina el producto de reacción de la fórmula

15.



20. Se acidifica entonces con ácido clorhídrico diluido la mezcla reaccional, se la filtra por succión, se lava el filtrado neutramente con agua y se le seca en vacío. Se obtienen 31 g (89 % de la teoría) de un polvo cristalino de color ligeramente pardo y con punto de fusión de 236 a 248° C. Después de dos recrystalizaciones a partir 25. de clorobenceno con ayuda de carbón activado y tierra decolorante, se obtienen cristales de color amarillo pálido y punto de fusión de 250 a 251° C.

De manera análoga se sintetizan los compuestos de la fórmula



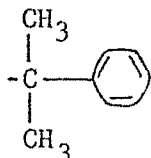


reseñados en la Tabla II

10.

Tabla II

Com- puesto Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F. °C
15. 143	-CH ₃	-H	-H	-H	271 - 272
144	-H	-CH ₃	-H	-H	253 - 254
145	-H	-H	-CH ₃	-H	267 - 268
20. 146	-H	-H	-H	-CH ₃	291 - 292
147	-H	-CH ₂ -CH ₃	-H	-H	195 - 196
25. 148	-H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-H	-H	180 - 181

	Com- puesto №	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F. °C
	149	-H	-C(CH ₃) ₃	-H	-H	230-232
5.	150	-H	-C ₁₂ H ₂₅	-H	-H	producto resinoso
	151	-H		-H	-H	237 - 238
10.	152	-H	-CH ₂ CH ₂ -COOCH ₃	-H	-H	156 - 157
	153	-H	-COO(CH ₂) ₃ -CH ₃	-H	-H	205 - 206
15.	154	-H	-CH ₂ - 	-H	-H	216 - 217
20.	155	-H		-H	-H	224 - 225

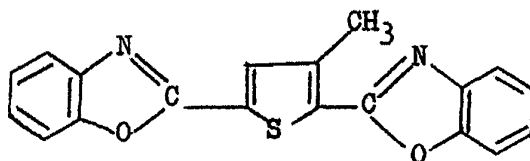
Ejemplo 11

Se disuelven en 400 cc de metanol 33,6 g de hidróxido potásico y se enfría hasta 0° C la solución límpida obtenida.

5. Se disuelven en 200 cc de sulfóxido de dimetilo 66 g de una solución acuosa al 40 % de metilgloxal y 89 g del sulfuro de la fórmula (101) y en el curso de 30 minutos se instila esta solución, con agitación y bajo nitrógeno, en la solución de hidróxido potásico y metanol enfriada hasta 0° C. Luego se sigue agitando la mezcla reaccional durante 6 horas, a temperatura de 0 a 5° C y bajo nitrógeno, lo que hace que se precipite en forma parcialmente cristalina el producto de la fórmula
- 10.

15.

(156)



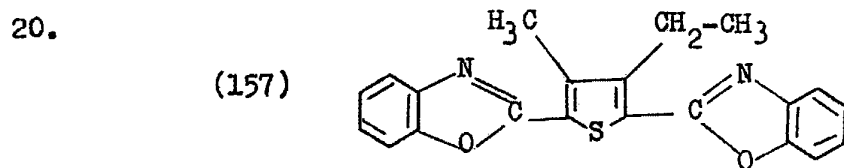
- Se acidifica con ácido clorhídrico diluido la mezcla reaccional, se la descarga en vacío del metanol, se la recoge en cloruro de metileno, se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío hasta sequedad. Se obtienen 91 g (92 % de la teoría) de una papilla cristalina de color pardo. Después de dos recrystalizaciones a partir de clorobenceno con ayuda de carbón activado y de tierra decolorante, se obtienen cristales de color amarillo pálido y punto de fusión de 210 a 213° C.
- 20.
- 25.

Ejemplo 12

Se disuelven en 200 cc de metanol 11,2 g de hidróxido potásico y se enfría hasta 0° C la solución límpida obtenida.

5. Se disuelven en 100 cc de sulfóxido de dimetilo 13 g de pentan-2,3-diona y 29,6 g del sulfuro de la fórmula (101) y en el curso de 30 minutos, con agitación y bajo nitrógeno, se instila esta solución en la solución metanólica de hidróxido potásico enfriada hasta 0° C. Se sigue agitando la mezcla reaccional durante 4 horas a temperatura de 0 a 5° C y a continuación durante 16 horas a la temperatura del ambiente, bajo nitrógeno. Se enfría hasta 0° C la mezcla reaccional de color pardo oscuro, se la acidifica con ácido clorhídrico diluido, se filtra por succión, se lava el filtrado primeramente con alcohol y luego neutramente con agua y se seca en vacío.

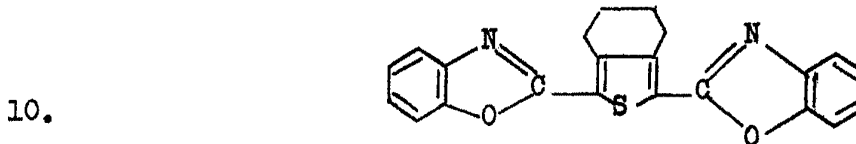
Se obtienen 7 g (20 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



25. en forma de un polvo cristalino de color amarillo pálido y punto de fusión de 209 a 211° C. Después de dos recristalizaciones a partir de clorobenceno con ayuda de carbón activado, el producto funde a 213-214° C.

Ejemplo 13

- Si en el Ejemplo 12 se utilizan en lugar de la pentan-2,3-diona 13 g de ciclohexan-1,2-diona y se actúa en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 12, se obtienen 31 g (83,3 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



en forma de un polvo cristalino amarillo, de punto de fusión 273-282° C.

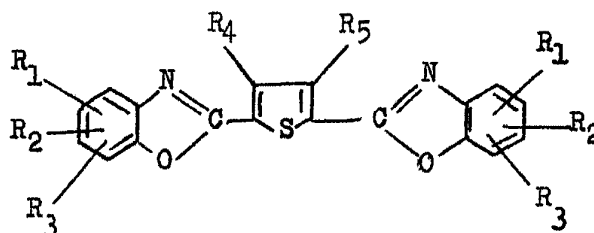
15. Después de dos recristalizaciones a partir de clorobenceno con ayuda de carbón activado, el producto funde a 288-290° C.

-.-.-

N O T A

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentesuizas nº 8574/76 del 5.7.76 y nº 5892/77 del 11.5.77.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula general



en la que

- R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, halo-, alcoxi- o ciano-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono
5. en la porción alquílica, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica y en el que la porción fenílica puede estar substituida con grupos de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, substituido con el grupo carboxílico o con un derivado funcional de éste, alquenilo con 2 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono,
10. fenilalcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica, fenoxilo, fenilo (los dos últimos radicales pueden estar substituidos por halógeno, alcoxilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono), el grupo carboxílico o un derivado funcional de éste,
15. ciano, alquilsulfonilo con 1 a 18 átomos de carbono o el grupo sulfó o un derivado funcional de éste,
20. R_2 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno,
25. R_3 significa hidrógeno, cloro o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y
- R_4 y R_5 significan, independientemente uno de otro,

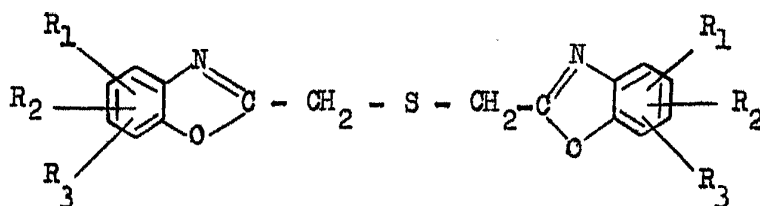
Re

460373

hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o bien, juntos, el radical trimetilénico o tetrametilénico,

caracterizado por hacerse reaccionar un sulfuro de la fórmula

5.

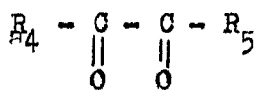


10.

en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes, con un compuesto de α, β -dicarbonilo de la fórmula

15.



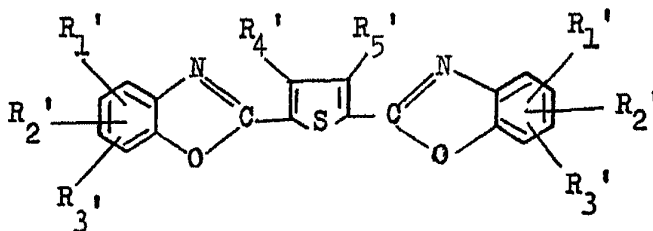
en la que

R_4 y R_5 tienen el mismo significado que antes, u, opcionalmente con un derivado funcional del mismo.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que selectivamente cuando los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula general, adoptan la estructura

25.



en la que

R₁'

significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halo-, hidrox-, ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, sustituido con un grupo de la fórmula



(donde Y representa hidrógeno, un catión

5.

10.

15.

20.

25.

salígeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alqueno con 2 a 4 átomos de carbono, hidrox-, ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso, fenilo o fenilo sustituido con 1 a 12 átomos de carbono o bien alcoxialquilo con un total de 2 a 8 átomos de carbono, mientras que Y₁ e Y₂, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, hidrox-, ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso o bien, junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, constituyen un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, el cual puede contener todavía 1 ó 2 átomos más de nitrógeno y/o de oxígeno), alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenoxilo, ciano,

alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, el grupo sulfo o una sal alcalinometálica de éste o un grupo de la fórmula

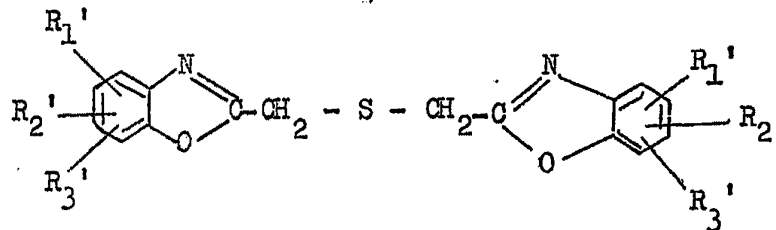


5. (donde Y, Y₁ e Y₂ tienen el mismo significado con que se les ha definido antes),

R₂' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro,

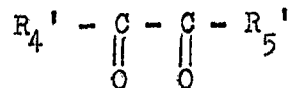
10. R₃' significa hidrógeno o metilo y R₄' y R₅' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien, juntos, constituyen el radical trimetilénico o tetrametilénico,

15. se hace reaccionar análogamente un sulfuro de la fórmula



20. en la que

R₁', R₂' y R₃' tienen el mismo significado que antes, con un compuesto de la fórmula



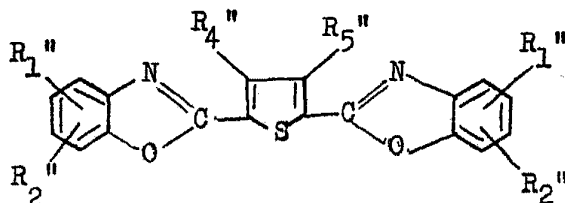
25.

en la que

R₄' y R₅' tienen la misma definición que antes, o con un derivado funcional de éste.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que, más selectivamente, cuando los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula general toman la estructura

5.



10.

en la que

R₁''

significa hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciano- o fenil-
-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la
porción alquílica en cada caso, carboxial-

15.

quilo con un total de 2 a 5 átomos de car-
bono, carboalcoxialquilo con un total de
3 a 9 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo,
alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquil-

20.

grupo de la fórmula



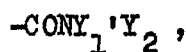
(donde Y' representa hidrógeno, alquilo con
1 a 18 átomos de carbono, alcoxialquilo con
un total de 2 a 6 átomos de carbono, fenil-

25.

alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la
porción alquílica, alquenilo con 3 ó 4 áto-
mos de carbono o un ión de metal alcalino
o de amonio) o un grupo de la fórmula



5. (donde Y' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alcoxialquilo con un total de 2 a 6 átomos de carbono, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, alqueno con 3 ó 4 átomos de carbono o un ión de metal alcalino o de amonio) o un grupo de la fórmula

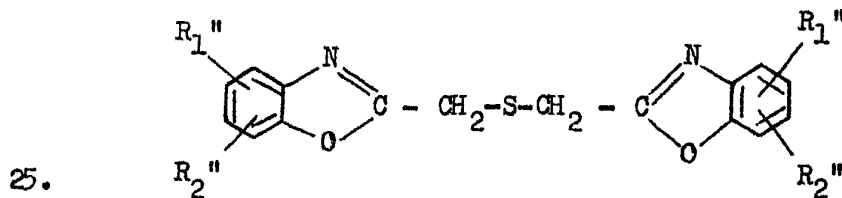


10. (donde Y₁' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono e Y₂' representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono),

15. R_2'' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono y

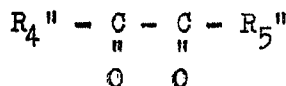
R_4'' y R_5'' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o el radical tetrametilénico,

20. se hace reaccionar, del mismo modo, un sulfuro de la fórmula



en la que

R_1'' y R_2'' tienen el mismo significado que antes, con un compuesto de la fórmula



5.

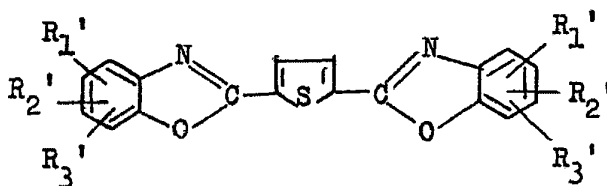
en la que

R_4'' y R_5'' tienen la misma definición que antes, o con un derivado funcional de éste.

10.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que, de un modo preferente, cuando en los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la estructura

15.



R_1' significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, halo-, hidrox-, ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono sustituido con un grupo de la fórmula

20.



25.

(donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alqueno con 2 a 4 átomos de carbono, hidrox-, ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica

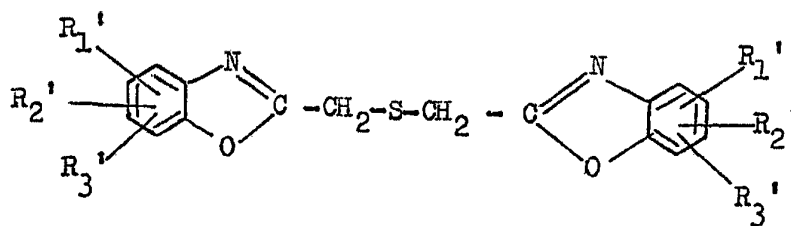
5. en cada caso, fenilo o fenilo substituído con 1 a 12 átomos de carbono o bien alcoxi-
alquilo con un total de 2 a 8 átomos de carbono, mientras que Y_1 e Y_2 , independien-
temente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, hidroxi-,
ciano- o fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso o bien,
junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, constituyen un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal,
el cual puede contener todavía 1 ó 2 átomos más de nitrógeno y/o de oxígeno), alqueni-
lo con 3 ó 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo,
fenoxilo, ciano, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, el grupo sulfo o una sal alcalinometálica de éste o un grupo de la fórmula

20. $-COOY$ o $-CONY_1Y_2$
(donde Y, Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado con que se les ha definido antes),

R_2' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro y

25. R_3' significa hidrógeno o metilo,

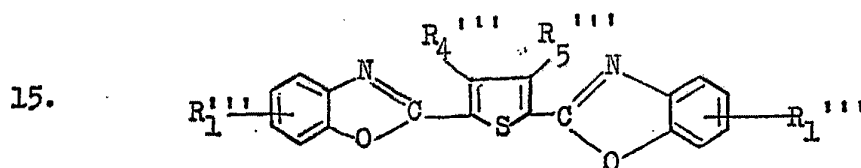
la reacción se lleva a cabo entre un sulfuro de la fórmula



5. en la que

R_1' , R_2' y R_3' tienen el mismo significado que antes, y glioxal seleccionado como compuesto α, β -dicarbonílico, o un derivado funcional del mismo.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que también preferentemente cuando los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la estructura citada, adoptan la fórmula



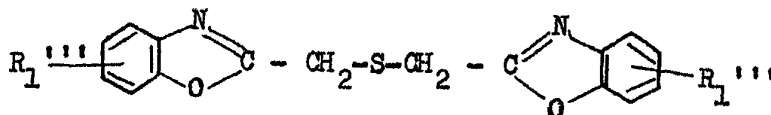
en la que

20. R_1''' significan hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, carboxialquilo con 2 a 5 átomos de carbono, carboalcoxialquilo con 3 a 9 átomos de carbono, fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, fenilo, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono y

25. R_4''' y R_5''' significan, independientemente uno de otro,

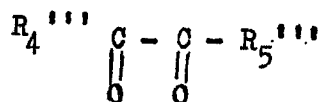
hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
se hace reaccionar así mismo un sulfuro de la fórmula

5.



en la que

10. R_1''' tiene el mismo significado que antes,
con un compuesto de α, β -dicarbonilo de la fórmula



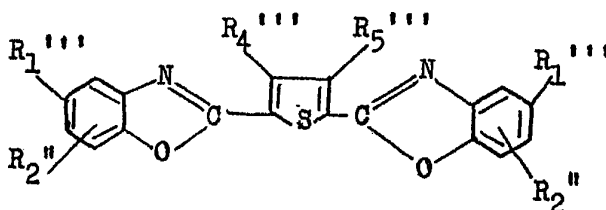
15.

en la que

R_4''' y R_5''' tienen el mismo significado que antes,
o con un derivado funcional de éste.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que del mismo modo preferente, cuando los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la estructura citada adoptan la fórmula

25.

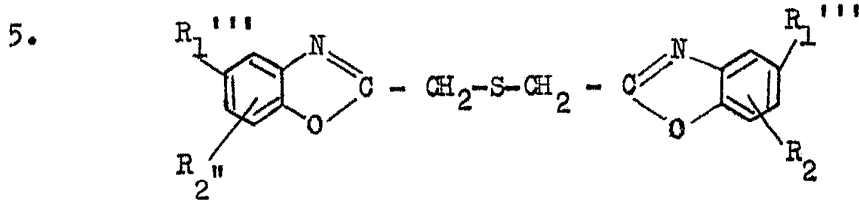


en la que

R_1''' , R_4''' y R_5'''

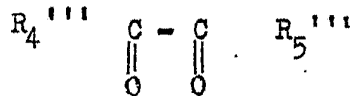
tienen el mismo significado que en la reivindicación 5,

R₂^{''} se define como en la reivindicación 3, se hace reaccionar similarmente un sulfuro de la fórmula



en la que

10. R₁^{'''} y R₂^{''} tienen el mismo significado que antes, con un compuesto de α,β-dicarbonilo de la fórmula

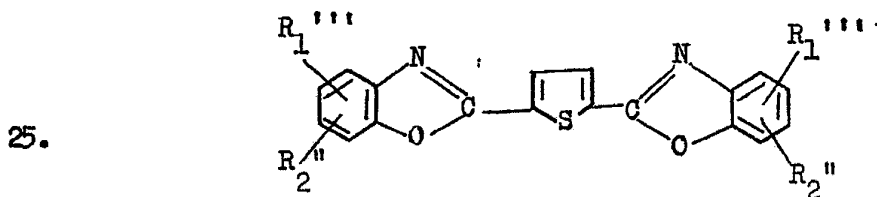


15.

en la que

R₄^{'''} y R₅^{'''} tienen el mismo significado que antes, o con un derivado funcional de éste.

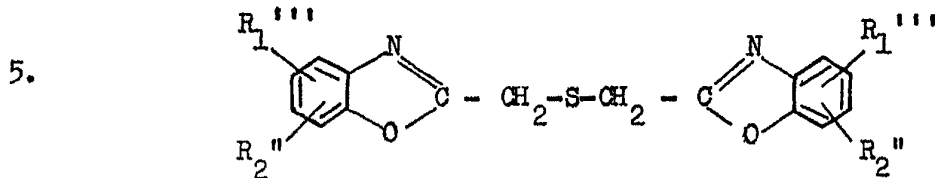
7. Procedimiento según la reivindicación 1, 20. caracterizado en que así mismo preferentemente, cuando los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la estructura citada adoptan la fórmula



en la que

R₁^{'''} tiene el mismo significado que en la reivindicación 5 y

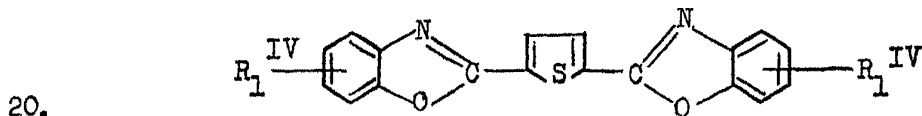
R_2'' se define como en la reivindicación 3, se hace reaccionar del mismo modo un sulfuro de la fórmula



en la que

10. R_1''' y R_2'' tienen el mismo significado que antes, con glioxal, con glioxal trómero o polímero, con bisulfito de glioxal o con bis-aldehídos de glioxal, seleccionados como compuesto α, β -dicarbonílicos.

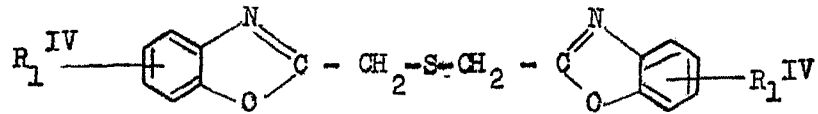
15. 8. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que especialmente cuando los compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la estructura citada, tienen la fórmula



en la que

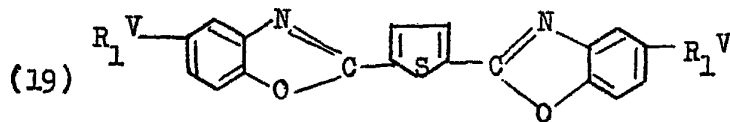
25. R_1^{IV} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxilo, carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, bencilo o α, β -dimetilbencilo, se hace reaccionar un sulfuro de la fórmula

pe



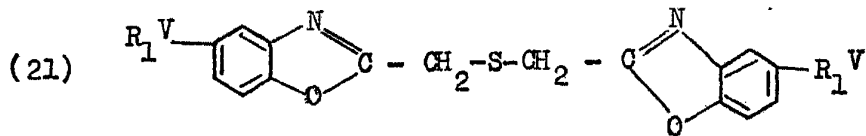
5. en la que
 R_1^{IV} tiene el mismo significado que antes,
 con glioxal.

9. Procedimiento según la reivindicación 8,
 caracterizado en que también especialmente, cuando los com-
 puestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiofeno de la fórmula
 10. citada tienen la estructura



15. en la que
 R_1^V significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 áto-
 mos de carbono, bencilo, α, β -dimetilbencilo
 o cloro,

20. se hace reaccionar un sulfuro de la fórmula



25. en la que
 R_1^V tiene el mismo significado que antes,
 con glioxal.

10. Procedimiento según una de las reivindica-

pe

ciones 1 a 9, caracterizado por efectuarse la reacción en un disolvente inerte.

5. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de una base o de un ácido.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por utilizarse como base un alcoholato o hidróxido de un metal alcalino.

10. 13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por efectuarse la reacción a temperaturas entre -5°C y 100°C .

14. Procedimiento para la preparación de compuestos de 2,5-bis-(benzoxazolil)-tiófono.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 51 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de Julio 1977

p. a.

J A I M E I S E R N
p. p.

Prinado: JOSÉ F. NIETO

109