



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12p,10/01

Zgłoszono: 11.X.1966 (P 116 834)

Pierwszeństwo: 28.X.1965 dla zastrz.
2, 6—16, 21, 23
04.VII.1966 dla zastrz.
3, 4
Szwajcaria

MKP C07d 95/00

Opublikowano: 20.08.1974

Właściciel patentu: Ciba-Geigy A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania związków heterocyklicznych zawierających podwójne wiązania etylenowe

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków heterocyklicznych, zawierających podwójne wiązania etylenowe, o ogólnym wzorze 1. We wzorze 1 podstawnik R_1 oznacza taki heterocykliczny układ pierścieniowy o charakterze aromatycznym, który zawiera co najmniej jeden pierścień 5-cio lub 6-cio-członowy z co najmniej jednym atomem azotu w pierścieniu i tylko takie atomy wodoru, które nie dają się podstawić atomami metalu alkalicznego, oraz jest połączony jednym członem pierścienia z członem pierścienia grupy oznaczonej symbolem R_2 lub ma dwa sąsiednie człony pierścienia wspólne z dwoma sąsiadującymi ze sobą członami pierścienia grupy R_2 , zaś R_2 oznacza 5-cio lub 6-cioczłonowy, karbocykliczny lub heterocykliczny układ pierścieniowy o charakterze aromatycznym, ewentualnie zawierający skondensowane z nim dalsze, aromatyczne lub wodoroaromatyczne układy pierścieniowe, przy czym podana we wzorze 1 grupa $—CH=CH—R$ znajduje się w położeniu para względem wiązania łączącego grupy R_1 i R_2 .

Dotychczas znane pochodne zawierające układ z podwójnym wiązaniem typu stylbenowego otrzymywano drogą wprowadzania podstawników do związków już zawierających taki układ typu stylbenu. Ze względu na trudność wprowadzenia do takich związków niektórych podstawników, spowodowaną między innymi np. obecnością podwójnego wiązania stylbenowego, możliwość wytwarzania różnorodnie podstawionych pochodnych zawierających układ typu stylbenu jest znacznie ogra-

2

niczona, co stanowi poważną niedogodność tych sposobów.

W przeciwieństwie do tego, sposób według wynalazku stanowi nową, nie posiadającą analogii ze znanymi sposobami, drogę otrzymywania bardzo różnorodnie podstawionych pochodnych zawierających układ z podwójnym wiązaniem typu stylbenowego. W sposobie według wynalazku, tak różnorodnie podstawione pochodne zawierające układ typu stylbenu, wytwarza się z substratów stanowiących związki już zawierające odpowiednie podstawniki heterocykliczne, drogą zsyntetyzowania z takich związków podwójnego wiązania typu stylbenowego w nowo wytworzonym produkcie.

W przypadku wytwarzania znanych pochodnych zawierających układ typu stylbenu (dostępnych też znanymi sposobami), sposób według wynalazku w porównaniu ze znanymi sposobami stanowi jakby odwróconą drogę postępowania, a zatem między nim a znanymi sposobami nie istnieją żadne analogie. W przypadku wytwarzania nowych pochodnych zawierających układ typu stylbenu sposobem według wynalazku, nowość tego sposobu jest tym bardziej oczywista.

Do dających się wytwarzać sposobem według wynalazku znanych związków zaliczają się: pochodne 4-(benzoksazolilo-2')-stylbenu i 4-(naftoksazolilo-2')-stylbenu (francuski opis patentowy nr 1293281), pochodne 4-(6'-fenylobenzoksazolilo-2')-stylbenu (francuski opis patentowy nr 1455329), pochodne stylbenyloksazolu (G. Drefahl i M. Ber. dt. chem. Ges. 93, 492), różne po-

chodne 1,3,4-oksydiazolu (francuski opis patentowy nr 1080107 i 1146197 oraz belgijski opis patentowy nr 680775), niektóre pochodne stylbenylo-1,3,4-tiadiazolu (francuski opis patentowy nr 1444508), pochodne stylbenyloimidazolu i stylbenylobenzimidazolu (G. Drefahl i M. Ber. dt. chem. Ges. 93, 486 i J. pro. Chem. (4) 23, 255), pochodne 2-stylbeno-1,2,3-naftotriazolu (szwajcarski opis patentowy nr 302533 i francuski opis patentowy nr 1134746), pochodne stylbenylochinoksaliny (L-Chardonneus i M., Helv. 22, 822), oraz określone stylbenylo-,3,5-triazyny (francuski opis patentowy nr 1456944).

W reakcji ugrupowania p-toluilowego z anilem aldehydu według H.-D. Becker'a [Journ. of. Org. Chem. 29, 2891 (1964)] jako układ aktywujący niezbędna jest grupa $-\text{SO}_2-$. W przeciwieństwie do tego, w sposobie według wynalazku jako układ aktywujący poddawane reakcji ugrupowanie p-toluilowe stosuje się azotowy pierścień heterocykliczny o charakterze aromatycznym. W reakcji odkrytej przez Becker'a zasadnicze znaczenie ma środowisko reakcyjne, a mianowicie sulfotlenek metylowy (a ponadto dwumetyloformamid), gdy natomiast w sposobie według wynalazku sulfotlenek metylowy nie daje się zastosować. Według danych Becker'a (porównaj cytowana wyżej publikacja strona 2891, lewa rubryka, rysunek wzoru z odpowiadającym mu tekstem) obecność wody w środowisku przerywa odkrytą przez niego reakcję, podczas gdy reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku obecność wody nie przeszkadza.

Reakcja opisana przez Becker'a jest w decydującym stopniu uzależniona od mocy stosowanej zasady (porównaj cytowana wyżej publikacja, strona 2891, prawa rubryka, wiersze 2-4 poniżej wzorów IV i V), i tak w przypadku stosowania w tej reakcji metanolanu sodowego zamiast III-rz-butanolanu potasowego nie otrzymuje się związków olefinowych. W przeciwieństwie do tego w sposobie według wynalazku, oprócz III-rz-butanolanu potasowego, stosuje się korzystnie wodorotlenki metali alkalicznych, zwłaszcza wodorotlenek potasu.

Reasumując, sposób według wynalazku opiera się na innego rodzaju zasadzie reakcji, która poza wykazanymi różnicami formalnymi, jest reakcją o bardzo szerokim zastosowaniu, uzasadniającym wysoki poziom wynalazczy tego sposobu.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1 polega według wynalazku na tym, że związek o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, a grupa metylowa znajduje się w położeniu para względem wiązania łączącego grupy R_1 i R_2 , poddaje się reakcji w obecności silnie zasadowego związku alkalicznego z zasadą Schiff'a o ogólnym wzorze $A-N=CH-R$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a A oznacza grupę zawartą w aminie o wzorze $A-NH_2$ stanowiącej podstawę tej zasady Schiff'a, przy czym jako środowisko reakcji stosuje się bezwodny dwumetyloformamid, natomiast w przypadku stosowania jako alkalicznego związku silnie zasadowego wodorotlenków alkalicznych, mogą one zawierać do 25% wody.

W sposobie według wynalazku mają znaczenie przede wszystkim dwa główne typy reakcji związku o ogólnym wzorze 2, omówione poniżej.

Pierwszy typ reakcji stanowi reakcję anili aldehydów o charakterze aromatycznym, prowadzoną w sposób podany przy omawianiu wzoru 2, ze związkami o wzorze 3, w którym G , B i D oznaczają atomy zawarte w pierścieniu 5-cio lub 6-cioczłonowego układu pierścieniowego o charakterze aromatycznym, przy czym co najmniej jeden z symboli G , B i D oznacza atom azotu, symbol D może zamiast azotu oznaczać także atom węgla, a symbol G oraz B mogą oznaczać atomy węgla, azotu, tlenu lub siarki, symbol E oznacza uzupełniające człony w pierścieniowym układzie 5-cio lub 6-cioczłonowym o charakterze aromatycznym zawierającym atomy węgla, azotu, tlenu lub siarki, a X oznacza atom wodoru, chloru, grupę metoksyłową lub metylową.

Wspomniane wyżej podstawniki mogą być dowolnego charakteru, jak alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne albo mogą być podstawnikami funkcjonalnymi, na przykład grupami estrów kwasów karboksylowych o ile tylko spełniają poprzedni warunek.

Drugi typ reakcji związku o ogólnym wzorze 2 stanowią reakcje anili aldehydów o charakterze aromatycznym sposobem podanym przy omawianiu wzoru 2, ze związkami o wzorze 4, w którym symbole G i B oznaczają atomy zawarte w pierścieniu 5-cio lub 6-cioczłonowego układu pierścieniowego o charakterze aromatycznym i mogą oznaczać atomy węgla, tlenu, siarki lub azotu, przy czym co najmniej jeden z symboli G lub E oznacza atom azotu, E ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom wodoru, chloru, grupę metoksyłową lub metylową.

Podstawniki te, jak podano w odniesieniu do wzoru 2, mogą również mieć dowolny charakter alifatyczny, cykloalifatyczny, aralifatyczny lub aromatyczny lub mogą stanowić grupy funkcjonalne, na przykład grupy estrów kwasów karboksylowych.

Reakcja według wynalazku opiera się zasadniczo na reakcji grupy metylowej związku o wzorze 2 z ugrupowaniem azometynowym zasady Schiff'a, na przykład benzaaniliną, z odszczepieniem składnika aminowego według schematu 1, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, a symbol $A-N=$ oznacza grupę iminową, a symbol $=CH-R$ oznacza grupę wywodzącą się z aldehydu, w której R oznacza rodnik o charakterze aromatycznym.

Heterocykliczny układ pierścieniowy R_1 może składać się z jednego lub wielu pierścieni. Warunkiem jest jednak w każdym przypadku, aby ten układ pierścieniowy R_1 zawierał 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny, mający pierścieniowe atomy azotu i powiązany był ze swej strony z R_2 i to mianowicie albo w ten sposób, że jeden atom pierścieniowy tego heterocyklicznego pierścienia jest pojedynczym wiązaniem połączony z atomem w pierścieniu R_2 , albo że ten heterocykliczny pierścień ma sąsiadujące zawsze dwa atomy pierścienia wspólne z R_2 , czyli tworzy skondensowany układ pierścieniowy.

Stwierdzenie, że układ pierścieniowy R_1 może składać się z jednego lub wielu pierścieni oznacza, że na przykład R_1 składa się z jednego, 5-cio lub 6-cioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, zawierającego atomy azotu w pierścieniu, albo określony wyżej pierścień heterocykliczny zawiera skondensowane dal-

sze pierścienie karbocykliczne, zwłaszcza 6-cio pierścieniowe, korzystnie pierścień benzenowy lub naftalenowy, albo określony wyżej pierścień heterocykliczny zawiera dalsze aromatyczne pierścienie o charakterze karbocyklicznym lub heterocyklicznym, związane pojedynczo, a więc nie skondensowane, albo określony wyżej pierścień heterocykliczny jest skondensowany z dalszymi pierścieniami heterocyklicznymi, przy czym heteroatomy także i dwóch pierścieni mogą być wspólne, albo występuje kombinacja podanych wyżej przy-

Jeden z substratów sposobu według wynalazku, a mianowicie związek o wzorze 2, może być zatem w zakresie podanej dla niego definicji zmieniany w szer-
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

rozkach granicach.
 Poniżej podano stosowane w sposobie według wynalazku zasadnicze typy i niektóre wybrane klasy tych związków, co nie ogranicza zakresu wynalazku. Zaliczają się do nich podane niżej jako A—E grupy związków:

A. Związki o wzorze 5, w którym R_1 oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy, zawierający 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny z dwoma sąsiednimi, bezpośrednio z R_2 związanymi członami pierścienia i co najmniej jednym, wyłącznie w pierścieniu związanym atomem azotu, a R_2 oznacza pierścień benzenowy skondensowany z heteropierścieniem, przy czym dwa atomy węgla należące do obu pierścieni i atom węgla związany z grupą CH_3 są względem siebie w położeniu 1, 2, 4. Korzystnie jest, jeżeli monocykliczna grupa R_2 jest grupą benzenową, a heterocykliczny pierścień reszty R_1 jest skondensowany tylko z R_2 . Ta ostatnia grupa może zawierać oczywiście jeszcze jednowartościowe podstawniki, na przykład rodniki węglowodorowe, które tak jak grupy benzenowe lub dwufenylowe, mogą być cykliczne.

Szczególne znaczenie mają związki o wzorze 6, a zwłaszcza benzoksazole o wzorze 7, w których to wzorach R' oznacza resztę benzenową lub naftalenową, X oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metoksy lub grupę metylową, a R_1 oznacza 5-cioczłonowy pierścień heterocykliczny, skondensowany w podany wyżej sposób z pierścieniem benzenowym, zawierający atomy azotu wyłącznie w pierścieniu. Jak wyżej podano, grupa benzenowa R' może zawierać dalsze podstawniki, na przykład jak podane wyżej dla symbolu X , albo dalsze, pojedynczo związane reszty benzenowe.

B. Związki o wzorze 8, w którym R_1 oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy, zawierający co najmniej jeden 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny z członem pierścieniowym, związanym bezpośrednio z R_2 oraz z jednym atomem azotu, związanym wyłącznie w pierścieniu, a R_2 oznacza grupę benzenową lub naftalenową, związaną w położeniu 1,4 z grupą R_1 i grupą CH_3 . Układ pierścieniowy R_1 składa się tu korzystnie z 5-cio lub 6-cioczłonowego pierścienia heterocyklicznego i jednego, skondensowanego z nim pierścienia benzenowego lub naftalenowego, przy czym wspomniane pierścienie mogą mieć dalsze podstawniki, jak to ma miejsce w przypadku związków o wzorze 9, w którym R'' oznacza resztę benzenową lub naftalenową, skondensowaną z R_1' w sposób zobrażowany w tym wzorze kreskami oznaczającymi wartościowość, R_1' oznacza 5-cio lub 6-cio-

członowy pierścień heterocykliczny z jednym członem związanym bezpośrednio z resztą metylofenylową i co najmniej z jednym atomem azotu, związanym wyłącznie w pierścieniu, a X oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metoksy lub grupę metylową. Bierze się tu pod uwagę zwłaszcza związki triazolowe, oksazolowe i diazynowe, na przykład związki o wzorach 10, 11 i 12, w których R'' oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy skondensowany z pierścieniem triazolowym, oksazolowym lub diazynowym w sposób zobrażowany we wzorach kreskami oznaczającymi wartościowość, a Y oznacza atom wodoru lub resztę benzenową.

C. Związki o wzorze 13, w którym R_1'' oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy o co najwyżej dwóch pierścieniach, zawierający jeden 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny o dwóch lub trzech członach pojedynczo i bezpośrednio związanych z resztą metylobenzenową i o co najmniej jednym atomie azotu związanym wyłącznie w pierścieniu, X oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę metoksy lub grupę metylową, a n równa się 2 lub 3. R_1'' może oznaczać na przykład resztę oksadiazolową, tiadiazolową, chinazolinową, pirymidynową lub 1,3,5-triazynową. Przykładami takich związków są związki oksadiazolowe i tiadiazolowe o wzorze 14, w którym Y_1 oznacza atom tlenu lub atom siarki.

D. Związki o wzorze 15, w którym R'' , oznacza na przykład monocykliczną grupę benzenową, a X oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metoksy lub grupę metylową, zwłaszcza triazyny o wzorze 16, w którym X_0 , X_1 , X_2 , X'_1 oraz X'_2 oznaczają grupy metylowe lub atomy wodoru. Jeżeli co najmniej jedna z reszt R'' , zawiera grupę metylową w położeniu para, względnie jeżeli co najmniej jeden z symboli X'_1 lub X'_2 oznacza grupę metylową, to związki te będą także odpowiadać wzorowi 13.

E. Związki o wzorach 17, 18, 19, 20, 20a, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 i 43, przy czym do tych wzorów stosują się następujące wyjaśnienia (1—6):

- 1) Reszty fenyłowe, znajdujące się na końcu, mogą mieć dalsze podstawniki, takie jak rodniki alkilowe, zwłaszcza o 1—4 atomach węgla, chlorowiec, zwłaszcza chlor, lub grupy alkoksy, zwłaszcza o 1—4 atomach węgla.
- 2) Rodniki fenyłowe przy pierścieniach sym-triazynowych mogą zawierać jako dalsze podstawniki grupy metylowe.
- 3) Do produktów poddawiania związków o wzorze 19 zalicza się również odpowiednie 6-fenylbenzoksazole oraz analogiczne 1- i 2-naftoksazole.
- 4) Symbol o wzorze 44a wskazuje, że w cząsteczce może znajdować się atom wodoru lub grupa metylowa, przy czym w całej cząsteczce musi występować co najmniej jedna grupa metylowa.
- 5) Jak podano w odpowiednich przykładach Y_1 oznacza —O— lub —S—, zaś Z_1 oznacza —N— lub —CH—.
- 6) Symbol o wzorze 44b wskazuje, że w tym położeniu w cząsteczce może znajdować się atom wodoru lub grupa fenyłowa.

Jak wynika z powyższego zestawienia, do reakcji według wynalazku można stosować zasadniczo wszystkie pochodne p-metylofenylowe azotowych pierścieni heterocyklicznych o charakterze aromatycznym, przy

czym najważniejszymi typami są tu pochodne pirolu, pirazoli, triazoli (1,2,3-, 1,2,4- lub 1,3,4-), tetrazolu, pirydyny, pirymidyny, pirazyny, chinazoliny, chinoksaliny, chinoliny, triazyn (1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-), oksadiazoli (1,2,4-, 1,3,4-), benzoksazoli, naftoksazoli izoksazoli, imidazoli oraz odpowiednich układów pierścieniowych, skondensowanych z pierścieniami benzenowymi lub naftalenowymi, o ile nie były podane wyżej.

Drugi składnik reakcji według wynalazku, a mianowicie zasada Schiffa, powinna oczywiście być wolna od czynnych grup metylowych, na przykład stojących w położeniu para do ugrupowania azometynowego. Nadające się tu zasady Schiffa stanowią znane produkty kondensacji aromatycznych aldehydów z pierwszorzędowymi aminami alifatycznymi, aromatycznymi lub heterocyklicznymi, których grupa aminowa jest związana z trzeciorzędowym atomem węgla. Związki te można więc określić jako związki azometynowe o wzorze $Ar-CH=N-C$ (trzeciorzędowy węgiel)≡, przy czym Ar oznacza resztę aromatyczną. Oba składniki zasad Schiffa, to jest aldehyd i amina, mogą zawierać dalsze podstawniki, jednak z podanym wyżej ograniczeniem.

Ponieważ grupa aminowa, zwłaszcza anilinowa, zostaje w czasie reakcji oderwana i nie występuje w produkcie końcowym, przeto obecność w tej grupie podstawników ogólnie nie jest wskazana i nie ma znaczenia. Mimo tego jednak mogą w tym pierścieniu być podstawniki, które nie przeszkadzają reakcji, na przykład atomy chlorowca, jak bromu lub chloru albo grupy alkoksy, jak metoksy czy etoksy. Szczególnie interesujące są zasady Schiffa aromatycznych aldehydów z anilinami, czyli anile aromatycznych aldehydów. Takie anile odpowiadają wzorowi 45, w którym k oraz l mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chloru lub grupy metoksy, zaś h oznacza chlor, a korzystnie wodór. Sąsiadujące ze sobą podstawniki k oraz l mogą też tworzyć razem grupę $-O-CH_2-O-$.

Inny ważny wariant aromatycznych anili odpowiada wzorowi 46, w którym h jak wyżej podano oznacza atom wodoru lub chloru, zaś Ar' oznacza resztę naftylową lub dwufenylową. Z monoaldehydów nadających się do tworzenia tych zasad Schiffa należy wymienić na przykład aldehydy szeregu benzenowego, jak aldehyd benzoowy lub mono- i dwuchlorowcowane analogi, alkoksybenzaldehydy, jak aldehyd p-metoksybenzoowy, alkilowane aldehydy benzoowe, o ile nie zawierają grup p-metylowych, jak aldehydy toluilowe, ksylilowe lub kumoilowe, aldehyd metylenodwuksoxybenzoowy (piperonal), aldehyd 4-dwumetyloaminobenzoowy, aldehyd 4-dwuetyloaminobenzoowy, aldehyd dwufenylowy, aldehydy szeregu naftalenowego, jak aldehyd α- i β-naftoesowy, aldehydy heterocykliczne, jak na przykład furfuryl i aldehyd tiofenowy.

Odpowiednimi jako składnik zasad Schiffa aminami są na przykład anilina, naftyloamina lub z amin alifatycznych III-rzęd.-butyloamina.

Związki o wzorze 2 poddaje się reakcji z anilami aldehydów w środowisku dwumetyloformamidu.

Do reakcji niezbędny jest też silnie zasadowy związek alkaliczny. Pod tym określeniem rozumie się w ramach wynalazku takie związki metali alkalicznych,

to jest metali I głównej grupy okresowego układu pierwiastków, włącznie ze związkami amoniowymi, które mają zasadowość równą co najmniej zasadowości wodorotlenku litowego. Można tu więc stosować związki litu, sodu, potasu, rubidu, cesu i amoniowe, na przykład typu alkoholanów, wodorotlenków, amidów, wodoroków, siarczków lub silnie zasadowe wymieniacze jonów. Korzystnie jest stosować, zwłaszcza jeżeli reakcja ma przebiegać w niewysokiej temperaturze, związki potasowe o wzorze 47, w którym m oznacza liczbę całkowitą 1—6, na przykład wodorotlenek potasowy lub III-rzęd.-butylan potasowy.

W przypadku alkoholanów, amidów i wodoroków alkalicznych należy prowadzić reakcję w środowisku praktycznie bezwodnym, podczas gdy przy użyciu wodorotlenków dopuszczalna jest zawartość wody do 25%, na przykład zawartość wody krystalizacyjnej. W przypadku wodorotlenku potasowego korzystnie jest stosować zawartość wody do około 10%. Przykładami innych, dających się stosować związków alkalicznych są: metylan sodowy, wodorotlenek sodowy, amidek sodowy, amidek litowy, wodorotlenek litowy, wodorotlenek rubidowy, wodorotlenek cesowy itp. Oczywiście można stosować mieszaniny tych zasad.

Jedną z ważnych w praktyce postaci wykonania sposobu według wynalazku w myśl podanych wyjaśnień polega na tym, że reakcji poddaje się anile aldehydów szeregu benzenowego i naftalenowego, ze związkami o wzorze 48, w którym symbole G, B, D i E mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 3, przy czym reakcję tę prowadzi się w obecności związku alkalicznego o zasadowości co najmniej równej zasadowości wodorotlenku litowego, korzystnie w obecności III-rzęd.-butylanu potasowego lub wodorotlenku potasowego, w środowisku dwumetyloformamidu jako rozpuszczalnika.

Wskazane jest, aby związki o wzorze 2 poddawać reakcji z równoważną ilością aldehydoanili tak że żaden ze składników reakcji nie występuje w zasadniczym nadmiarze. Związek alkaliczny korzystnie stosuje się co najmniej w ilości równoważnej, to jest co najmniej 1 mol tego związku, zawierającego na przykład jedną grupę KO, na jeden mol aldehydoanili. Wodorotlenek potasowy korzystnie jest stosować w ilości 4-ro do 8-miokrotnej.

Ogólnie sposób według wynalazku prowadzi się w temperaturze około 10—150°C. Jeżeli stosuje się alkoholany, potasowe, to zasadniczo nie trzeba doprowadzać ciepła z zewnątrz. Postępuje się na przykład w ten sposób, że aldehydoanilinę dodaje się do mieszaniny związku o wzorze 2, rozpuszczalnika i alkoholanu potasowego, celowo mieszając bez dostępu powietrza, w temperaturze 15—30°C. Następnie reakcja przebiega łatwo z niewielkim podwyższeniem się temperatury. Przy stosowaniu wodorotlenku potasowego często trzeba prowadzić reakcję w wyższej temperaturze. Na przykład mieszaninę reakcyjną ogrzewa się powoli do 30—100°C i następnie w ciągu pewnego czasu, na przykład w ciągu ½—2 godzin, utrzymuje się w tej temperaturze. Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się produkty końcowe znanymi sposobami.

Niektóre związki wytwarzane sposobem według wynalazku są związkami znanymi. Do nowych, wytwarzanych sposobem według wynalazku związków między

innymi zaliczają się podane niżej jako I—XXIV grupy związków:

I. Związki o wzorze 49, w którym R_1 oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy, zawierający 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień o dwóch sąsiednich członach związanych bezpośrednio z R_2 i zawierający co najmniej jeden atom azotu związany wyłącznie w pierścieniu, R_2 oznacza pierścień benzenowy skondensowany z heteropierścieniem, przy czym dwa atomy węgla należące do obu tych pierścieni oraz atom węgla związany z grupą $—CH=$ stoją względem siebie w położeniu 1,2,4, zaś R oznacza rodnik aromatyczny.

II. Związki o wzorze 50, w którym a_2 oznacza wodór, chlorowec, grupę metylową lub grupę metoksy Z_1 i/lub Z_2 oznacza człon pierścieniowy $=CH—$ lub $=N—$, zaś α oznacza atom wodoru, rodnik fenyłowy lub grupę o wzorach 50a, 50b, 50c lub 50d, przy czym po pierwsze co najmniej jeden podstawnik α nie jest atomem wodoru lub rodnikiem fenyłowym, a oznacza jedną z pozostałych dla α podanych wyżej grup, i po drugie końcowe grupy fenyłowe lub naftyłowe mogą zawierać jeszcze 1—3 grup alkilowych 1—2 atomów chlorowca lub jedną grupę alkoksy.

III. Związki o wzorze 51, w którym R''' oznacza rodnik organiczny związany przez pierścień benzenowy z pierścieniem triazynowym, R_2 oznacza grupę benzenową związaną z pierścieniem triazynowym i grupą $—CH=$ w położeniach 1,4, zaś R oznacza rodnik aromatyczny.

IV. Pochodne triazynowe o wzorze 106, w którym B_1 oznacza rodnik fenyłowy lub dwufenyłowy, a B_2 oznacza wodór, rodnik fenyłowy lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a końcowe rodniki fenyłowe mogą zawierać rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, atom chlorowca lub grupę metoksy.

V. Pochodne pirydyny o wzorze 179, w którym V_1 , V_2 lub V_3 oznaczają wodór, resztę styrylową lub p-fenylostyrylową, ale co najmniej jedna z reszt oznaczonych symbolami V nie jest wodorem.

VI. Pochodne pirymidyny o wzorze 182, w którym W oznacza rodnik fenyłowy, dwufenyłowy, 1-naftyłowy lub 2-naftyłowy.

VII. Związki o wzorze 52, w którym A_1 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub atom chlorowca, β_1 oznacza rodnik z szeregu fenyłu, dwufenyłu, 1-naftyłu lub 2-naftyłu, a β_2 oznacza rodnik z szeregu fenyłu, dwufenyłu, styryłu, stilbenyłu, p-fenylostilbenyłu, 1-naftyłu lub 2-naftyłu, przy czym końcowe rodniki fenyłowe lub naftyłowe mogą jeszcze zawierać 1—3 rodników alkilowych, 1—2 atomów chlorowca lub jedną grupę alkoksy.

VIII. Pochodne benzoksazolu o wzorze 78, w którym X_6 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, A_8 oznacza rodnik fenyłowy, dwufenyłowy lub rodnik 1- albo 2-naftyłowy, a A_9 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik styryłowy lub p-fenylostyryłowy, a przy tym końcowe rodniki fenyłowe lub naftyłowe mogą jeszcze zawierać 1—3 rodników alkilowych, 1—2 atomów chlorowca lub jedną grupę alkoksy.

IX. Związki o wzorze 53, w którym b oznacza atom wodoru lub grupę metylową, γ oznacza rodnik p-izopropylfenyłowy, dwufenyłowy, 1- lub 2-naftyłowy, zaś δ oznacza grupę o wzorach 53a, 53b, 53c,

53d, 53e lub 53f, przy czym we wzorach tych po pierwsze symbol d oznacza atom wodoru lub rodnik fenyłowy, symbole e oraz f oznaczają rodniki fenyłowe, stilbenyłowe, p-fenylo-stilbenyłowe lub benzostilbenyłowe, zaś Y_2 oznacza człon mostka o wzorze $—O—$, $—NH—$ lub $—N—(alkil)—$, po drugie U_5 oznacza atom wodoru, rodnik styryłowy lub p-fenylostyryłowy, i po trzecie końcowe rodniki fenyłowe lub naftyłowe mogą zawierać 1—3 rodników alkilowych, 1—2 atomów chlorowca lub jedną grupę alkoksy.

X. Związki o ogólnym wzorze 54, w którym symbol Q oznacza grupę benzotriazolową, naftotriazolową, 2-benzoksazolową, 2-naftoksazolową, benzodiazynową, 2-oksazolową, sym-triazynową, asym-triazynową, oksadiazolową (ewentualnie podstawioną aryłem) lub grupę benzotriazolową a X_3 oraz X_4 oznaczają rozgałęzione rodniki alkilowe lub jeden z podstawników X_3 i X_4 oznacza grupę fenyłową albo te dwa sąsiadujące podstawniki oznaczają skondensowany pierścień karbocykliczny.

XI. Związki o wzorze 55, w którym R'' oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy, skondensowany z pierścieniem triazolowym w sposób zobrazowany we wzorze kreskami przedstawiającymi wartościowość, R_2 oznacza grupę benzenową związaną z pierścieniem triazolowym i grupą $—CH=$ w położeniach 1, 4, zaś R oznacza rodnik p-izopropylfenyłowy, bifenylilowy lub naftyłowy.

XII. Związki oksazolowe o wzorze 56, w którym G_2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik fenyłowy, rodnik fenyloalkilowy o 1—4 atomach węgla w grupie alkilowej, atom chlorowca lub grupę sulfamidową, G_3 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, albo wraz z jedną z sąsiadujących grup G_2 i pierścieniem benzenowym, przy którym te grupy G_2 są związane, tworzy pierścień naftalenowy, g oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a J_5 oznacza rodnik p-izopropylfenyłowy, dwufenyłowy lub 1- albo 2-naftyłowy, przy czym końcowe rodniki fenyłowe lub naftyłowe mogą jeszcze zawierać 1—3 rodników alkilowych, 1—2 atomów chlorowca lub grupę alkoksy.

XIII. Związki o wzorze 57, w którym symbol M oznacza resztę 1,3,4-triazolową, tiadiazolową, sym-triazynową lub bisbenzoksazolową o wzorze 57a, zaś X_3 oraz X_4 oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, rodniki alkilowe o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym albo grupy alkoksy lub jeden z podstawników X_3 i X_4 oznacza rodnik fenyłowy albo te dwa sąsiadujące podstawniki oznaczają skondensowany pierścień karbocykliczny, a symbol r oznacza liczbę 1 lub 2.

XIV. Związki o wzorze 58, w którym R'' oznacza pierścień benzenowy skondensowany z pierścieniem diazynowym w sposób zobrazowany we wzorze liniami wartościowości, Y oznacza atom wodoru lub grupę benzenową, R_2 oznacza grupę benzenową związaną w położeniu 1,4, z pierścieniem diazynowym i grupą $—CH=$, zaś H oznacza rodnik aromatyczny.

XV. Związki o wzorze 59, w którym jedna lub dwie grupy ϵ oznaczają rodnik styryłowy lub p-fenylostyryłowy, zaś pozostałe podstawniki ϵ oznaczają atomy wodoru.

XVI. Związki o wzorze 93, w którym T_1 oznacza atom wodoru lub rodnik fenyłowy, a R_2 oznacza atom wodoru, rodnik styryłowy lub p-fenylostyryłowy.

XVII. Związki 1,2,4-triazynowe o wzorze 60, w którym η oznacza rodnik styrylowy lub p-fenylostyrylowy.

XVIII. Związki benzotiazolowe o wzorze 61, w którym K_2 oznacza rodnik dwufenylowy lub 1- albo 2-naftyłowy.

XIX. Związki o wzorze 62, w którym L_3' oznacza rodnik dwufenylowy lub naftyłowy, a L_4' oznacza atom wodoru, rodnik styrylowy lub p-fenylostyrylowy.

XX. Związki o wzorze 152, w którym M_1 i M_2 oznaczają atomy wodoru lub rodniki fenyłowe, a Z_1 oznacza człon mostkowy o wzorze $=CH-$ lub $=N-$.

XXI. Związki o wzorze 155, w którym P_1 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, a P_2 oznacza atom wodoru lub rodnik fenyłowy.

XXII. Związki o wzorze 169, w którym U_1 , U_2 oraz U_3 oznaczają atomy wodoru, rodniki styryłowe lub fenylostyryłowe, ale co najmniej jeden z tych symboli nie oznacza atomu wodoru.

XXIII. Związki o wzorze 187, w którym W_1 oraz W_2 oznaczają atomy wodoru, rodniki styryłowe lub p-fenylostyryłowe, ale co najmniej jeden z tych symboli nie oznacza atomu wodoru.

XXIV. Związki o wzorze 189 lub 190, w których to związkach końcowe pierścienie aromatyczne mogą zawierać jeszcze rodniki alkilowe, atomy chlorowca lub grupy alkoksy.

W związkach o wzorach podanych w punktach I—XXIV rodniki alkilowe mogą mieć zasadniczo także długie łańcuchy, ale w praktyce bierze się pod uwagę rodniki zawierające do 8, a korzystnie 1—4 atomów węgla, a zwłaszcza o rozgałęzionych łańcuchach.

Aczkolwiek również i w przypadku grup alkoksy można brać pod uwagę rodniki długołańcuchowe, to jest grupy o więcej niż 4 atomach węgla oraz grupy polialkilenooksy, to jednak większe praktyczne znaczenie mają grupy alkoksy o 1—4 atomach węgla. Ze wspomnianych chlorowców szczególnie ważny jest chlor.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku można stosować jako produkty pośrednie na przykład do wytwarzania barwników i środków farmaceutycznych. Do związków tych można też znanymi sposobami wprowadzić dodatkowo kwasowe grupy zwiększające rozpuszczalność.

Wiele związków o ogólnym wzorze 49, a zwłaszcza o wzorach 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 61, 78, 106, 152, 179 i 182, można stosować jako wybielacze optyczne, w szczególności jeżeli nie zawierają one grup chromoforowych.

Z punktu widzenia zastosowania jako wybielaczy do różnych materiałów organicznych, w których pożądanym jest optyczne rozjaśnienie, związki otrzymywane sposobem według wynalazku można sklasyfikować, zaliczając je do podanych niżej jako a) — e) grup związków:

a) związki o wzorze 63, w którym A_1 oznacza rodnik fenyłowy, dwufenylołowy lub naftyłowy, A_2 oznacza rodnik fenyłowy, dwufenylołowy, naftyłowy albo stylobenyłowy, a X_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub atom chlorowca.

b) Związki o wzorze 64, w którym A_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—18 atomach węgla, rodnik aryłowy, zwłaszcza rodnik fenyłowy, rodnik aryloalkilowy, zwłaszcza rodnik fenyloalkilowy, w którym grupa alkilowa zawiera 1—4 atomów węgla lub atom chlorowca, zaś s oznacza liczbę całkowitą 1—3, korzystnie 1, a X_5 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy lub atom chlorowca.

c) Związki o wzorze 65, w którym A_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—18 atomach węgla, rodnik aryłowy, zwłaszcza rodnik fenyłowy, rodnik aryloalkilowy, zwłaszcza fenyloalkilowy, w którym grupa alkilowa zawiera 1—4 atomów węgla lub atom chlorowca, zaś s oznacza liczbę całkowitą 1—3, korzystnie 1, a X_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub atom chlorowca.

d) Związki o wzorze 66, w którym A_4 oznacza człony uzupełniające pierścień benzenowy lub naftalenowy, A_5 oznacza rodnik dwufenylołowy lub naftyłowy, X_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub atom chlorowca, a V oznacza liczbę 1 lub 2.

e) Związki o wzorze 67, w którym A_6 oznacza jedną z grup o wzorach 67a, 67b lub 67c, A_7 oznacza rodnik fenyłowy, dwufenylołowy, naftyłowy lub grupę oznaczoną symbolem A_6 i te podane wyżej grupy aromatyczne mogą zawierać jeszcze jeden lub dwa podstawniki X_5 , to jest atomy wodoru, rodniki alkilowe lub atomy chlorowca, korzystnie w pierścieniach fenyłowych, oznaczonych symbolem A_6 .

Podane wyżej typy związków, uszeregowane w zależności od mocy ich działania rozjaśniającego są w stanie rozpuszczonym lub w silnym rozdrobnieniu mniej lub bardziej zdolne do fluorescencji. Nadają się one do optycznego wybielania najróżniejszych materiałów organicznych pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, względnie materiałów, zawierających takie substancje organiczne, wobec których stosuje się wybielanie optyczne. Takimi materiałami są na przykład podane niżej jako 1—3 grupy materiałów organicznych, przy czym wyliczenie to nie obejmuje wszystkich materiałów, jakie mogą być brane pod uwagę:

1. Syntetyczne, organiczne materiały wysokociężastkowe, jak:

1.1. produkty polimeryzacji na podstawie związków organicznych, zawierających co najmniej jedno zdolne do polimeryzacji wiązanie węgiel—węgiel (homopolimery, kopolimery oraz produkty ich dodatkowego traktowania, jak produkty usieciowane, szczepione lub rozkładu, polimery w roztworze itp.), na przykład polimery na bazie α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych (jak związki akryłowe), węglowodorów olefinowych, związków winylowych i winyloidenowych, chlorowcowanych węglowodanów, nienasyconych aldehydów i ketonów, związków alilowych itp., produkty polimeryzacji otrzymywane przez otwarcie pierścienia (na przykład poliamidy typu polikaprolaktamu), polimery formaldehydowe lub polimery, które można otrzymywać zarówno na drodze poliaddycji, jak i polikondensacji, na przykład poliolefiny, poliacetale, tioplasty.

- 1.2. Produkty polikondensacji lub produkty prekondensacji na osnowie związków dwu- lub wielofunkcyjnych z grupami zdolnymi do kondensacji, ich produkty kondensacji prostej i mieszanej oraz produkty powstałe przez dodatkowe traktowanie (na przykład poliestry, nasycone, nienasycone, nierozgałęzione i rozgałęzione) poliamidy, żywice maleinianowe, produkty ich prekondensacji i produkty o analogicznej budowie, poliwęglany, żywice silikonowe i inne.
- 1.3. Produkty poliaddycji, jak poliuretany (usieczowane i nieusieczowane), żywice epoksydowe.
2. Półsyntetyczne materiały organiczne, jak estry celulozy, azotan celulozy, etery celulozy, celuloza regenerowana lub produkty ich dodatkowego przetwarzania, żywice kazeinowe.
3. Naturalne materiały organiczne pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, na przykład na osnowie celulozy lub białka, jak wełna, bawełna, jedwab, skóra, masy drzewne, szczególnie rozdzielone, żywice naturalne, kauczuk, gutaperka, balata oraz produkty ich dodatkowego traktowania i produkty modyfikowane.

Omawiane materiały organiczne mogą występować w najróżniejszych stanach przetwórstwa (surowce, półfabrykaty lub produkty gotowe) i w różnych stanach skupienia. Mogą one występować w różnych postaciach, na przykład jako płyty, kształtki, kształtki wtryskowe, cięte, granulowane, tworzywa piankowe, błony, folie, lakiery, taśmy, powłoki, impregnaty i tworzywa warstwowe lub nitki, włókna, kłaczki, szczecina, druty. Mogą one również nie być ukształtowane, na przykład w postaci najróżniejszych, homogenicznych i niehomogenicznych formach rozdrobnienia i zlepiania, na przykład jako proszki, roztwory, emulsje, zawiesiny, solanki, żele, kity, pasty, woski, masy klejące i masy do szpachlowania.

Materiały włókniste mogą stanowić na przykład nici bez końca, włókna cięte, kłaczki, pasma, przędza, nici, runa włókniste, filce, wata, tkaniny tekstylne lub wyroby dziane, a także papiery, tektury lub masy papierowe.

Związki wytworzone sposobem według wynalazku można dodawać do wspomnianych materiałów przed lub podczas formowania tych materiałów. Tak na przykład podczas wytwarzania błon lub innych materiałów formowanych można je dodawać do masy, z której się formuje lub przed przedzeniem rozpuszczać w masie przedzalniczej, dyspergować lub w inny sposób dokładnie rozpraszać. Optyczne wybielacze można też dodawać do substancji wyjściowych mieszanin reakcyjnych lub produktów pośrednich przy wytwarzaniu materiałów organicznych syntetycznych lub półsyntetycznych. Można też dodawać je przed lub w czasie chemicznej reakcji, na przykład podczas polikondensacji, polimeryzacji lub poliaddycji.

Optyczne wybielacze wytwarzane sposobem według wynalazku można oczywiście stosować wszędzie tam, gdzie organiczne materiały opisanych wyżej rodzajów występują w kompozycji z materiałami nieorganicznymi. Wybielacze te odznaczają się bardzo dobrą wytrzymałością na działanie wysokiej temperatury, światła, a przy tym nie ulegają one migracji.

Ilości, w jakich te nowe rozjaśniacze optyczne są stosowane, wahają się w stosunku do ilości materiału rozjaśnianego w szerokich granicach. Już przy użyciu bardzo nieznacznych ilości, w pewnych przypadkach nawet w ilości 0,001% wagowych można uzyskać wyraźny i trwały skutek. Można jednak stosować ilości rzędu 0,5% wagowych lub więcej, a przeważnie w praktyce korzystnie jest stosować ilości 0,01—0,2% wagowych.

Omawiane związki jako rozjaśniacze mogą być również stosowane np.: w mieszaninie z barwnikami lub pigmentami lub jako dodatki do kąpeli farbiarskich, past drukarskich, past do wywabiania albo rezerwowania, a także do traktowania po wybarwieniu, drukowaniu czy wywabianiu; w mieszaninach z tak zwanymi nośnikami, przeciwutleniaczami, środkami zwiększającymi trwałość na światło, stabilizatorami termicznymi, chemicznymi środkami bielącymi lub jako dodatek do kąpeli bielących; w mieszaninie ze środkami zwilżającymi, apreturowymi, jak krochmal lub apretury syntetyczne; w kompozycji ze środkami piorącymi, przy czym środki piorące i rozjaśniacze można do kąpeli dodawać oddzielnie lub korzystnie po uprzednim ich zmieszaniu; w połączeniu z polimerycznymi materiałami nośnikowymi (produkty polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddycji), na których rozjaśniacze, ewentualnie z innymi substancjami, mogą być osadzane w postaci roztworów lub zawiesin; jako dodatki do najróżniejszych produktów przemysłowych, aby nadać im postać rynkową lub uniknąć wad przy ich stosowaniu, na przykład jako dodatki do klejów, lepików, materiałów powłokowych itp.

Podane niżej receptury objaśniają bliżej sposób wykorzystania związków o ogólnym wzorze 1 wytworzonych sposobem według wynalazku jako wybielaczy optycznych przykładowo dla tkaniny poliestrowej, włókna poliestrowego, nici poliamidowych i włókien polipropylenowych.

Rozjaśnianie tkaniny poliestrowej. Tkaninę poliestrową, na przykład „Dacron”, napawa się w temperaturze około 20°C wodną zawiesiną, zawierającą w 1 litrze 2 g związku o jednym z wzorów: 77, 80, 95, 97, 100, 101, 105, 121, 122, 130, 132, 171, 181 lub podawane w tablicach 1—20 związki nr 3—15, 20—24, 26—28, 30, 60, 81—90, 93—103, 111—114, 119—121, 134, 138, 151, 154, 155, 156, 158, 160 lub 162—163 oraz 1 g produktu przyłączenia, otrzymanego z około 8 moli tlenu etylenu i 1 mola p-III-rzęd. oktylofenolu, a następnie suszy w temperaturze około 100°C. Suchy materiał poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 150—220°C w czasie wynoszącym zależnie od temperatury 2 minuty do kilku sekund. Tak traktowany materiał ma wygląd znacznie bielszy niż materiał nie poddany opisanej obróbce.

Rozjaśnianie włókna poliestrowego. 100 części granulatu poliestrowego z poliestru glikolu etylenowego kwasu tereftalowego miesza się starannie z 0,05 części pochodniej stylobenowej o wzorze 77, 80, 95, 97, 100, 101, 105, 121, 122, 130, 132, 135, 136, 171, 181, lub podane w tablicach 1—20 związki nr 3—15, 20—24, 26—28, 30, 60, 81—90, 93—103, 111—114, 119—121, 134, 138, 151, 154, 155, 156, 158, 160 lub 161—163, i mieszając stapia się w temperaturze 285°C. Po wy-

przędzeniu masy przez znane dysze przędzalnicze uzyskuje się włókna poliestrowe silnie rozjaśnione.

Wspomniane związki można też dodawać do materiałów wyjściowych przed polikondensacją lub w czasie jej trwania.

Rozjaśnianie nici poliamidowych. 10000 części czystego poliamidu, wytworzonego w znany sposób z adypinianu sześciometylenodwuaminy miesza się w mieszarce obrotowej w ciągu 12 godzin z 30 częściami dwutlenku tytanu (odmiana rutyłowa) i 2 częściami związku o wzorze 77, 80, 95, 97, 100, 101, 105, 121, 122, 130, 135, 136, 171, 181, lub podane w tablicach 1—20 związki nr 3—15, 20—24, 26—28, 30, 60, 81—90, 93—103, 111—114, 119—121, 134, 138, 151, 154, 155, 156, 158, 160 lub 162—163. Tak potraktowaną krajankę umieszcza się w kotle ogrzewanym olejem lub parą dwufenylu do temperatury 300—310°C i po wyparciu tlenu z powietrzem za pomocą przegrzanej pary wodnej stapia się i miesza w ciągu pół godziny. Stop przetłacza się następnie za pomocą azotu pod ciśnieniem 5 atm przez dyszę przędzalniczą i wyprowadzone nitki po ochłodzeniu nawija na szpulę przędzalniczą. Nitki te cechuje bardzo dobre rozjaśnienie.

Rozjaśnianie włókien poliamidowych. 100 g polipropylenu „Fibre Grade” miesza się starannie z 0,02 g każdego ze związków o wzorach 122, 130, lub podane w tablicach związki nr 26, 83 lub 84, i miesząc stapia w temperaturze 280—290°C. Po wyprowadzeniu przez znane dysze przędzalnicze i wyciągnięciu otrzymane włókna polipropylenowe są bardzo dobrze rozjaśnione i rozjaśnienie to jest trwałe na działanie światła.

Rozjaśniacze otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być też stosowane jako scyntylatory do różnych celów fotograficznych, jak na przykład do reprodukcji elektrofotograficznego lub do supersensybilizacji.

W podanych niżej tablicach 1—20 (cytowanych w podanych niżej przykładach I—XXXVII) oznaczenie poszczególnych rubryk jest następujące: rubryka I = numer kolejny związku lub wzór chemiczny, rubryka II = podstawniki; rubryka III = uzyskiwana wydajność surowego produktu; rubryka IV = czynnik stosowany do przekrystalizowania, przy czym użyte tu liczby oznaczają: 1 = woda, 2 = etanol, 3 = dioksan, 4 = dwumetyloformamid, 5 = czterochloroetylen, 6 = chlorobenzen, 7 = o-dwuchlorobenzen, 8 = trójklorobenzen, 9 = toluen, 10 = n-heksan, 11 = ksylen; rubryka V = barwa oczyszczonego produktu reakcji, przy czym użyte tu liczby oznaczają: 1 = bezbarwny, 2 = prawie bezbarwny, 3 = bladozielony, 4 = jasnozielony, 5 = bladożółty, 6 = jasnożółty, 7 = żółty, 8 = bladożółty z odcieniem zielonkawym, 9 = jasnożółty z odcieniem zielonkawym, 10 = żółty z odcieniem zielonkawym; rubryka VI = temperatura topnienia w °C (nie korygowana); rubryka VII = wzór sumaryczny i dane analityczne, przy czym górny wiersz oznacza wartości obliczone, a dolny wiersz — dane znalezione.

Przykład I. 8,63 g związku o wzorze 68 i 7,05 g 4'-metoksybenzalaniliny ($C_6H_5-N=HC-C_6H_4-OCH_3$) miesza się z 200 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i jednorazowo dodaje 11,2 g III-rzęd. butylanu potasowego. Mieszanina reakcyjna, poprzednio jasnożółta, przybiera natychmiast barwę

ciemnoniebieską i temperatura wzrasta w ciągu 10 minut o około 12°C. Miesza się dalej w ciągu 15 minut bez zewnętrznego ogrzewania, przy czym temperatura spada o około 3°C. Następnie dodaje się kroplami w temperaturze 5—15°C 400 ml wody, odsącza produkt reakcji i przemywa wodą do odczynu obojętnego.

Wilgotny produkt rozpuszcza się na gorąco w 270 ml dwumetyloformamidu, dodaje 25 ml 10% kwasu solnego i po kilku minutach 300 ml wody i chłodzi do temperatury 10°C. Po przesączeniu, przemyciu wodą i metanolem oraz wysuszeniu uzyskuje się około 11,7 g (93% wydajności teoretycznej) związku o wzorze 69 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze 206—207,5°C. Trzykrotne przekrystalizowanie z czterochloroetylenem z dodatkiem ziemi bielącej daje jasnożółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 214—214,5°C. Związek ten o wzorze $C_{25}H_{19}ON_3$ (377,43) zawiera według obliczenia 79,55% C, 5,07% H oraz 11,13% N, podczas gdy w otrzymanym produkcie stwierdzono 79,8% C, 5,11% H oraz 11,24% N.

Jeżeli zamiast 7,05 g 4'-metoksybenzalaniliny stosuje się 6,05 g benzalaniliny, to otrzymuje się 10,4 g (90% wydajności teoretycznej) związku o wzorze 70 w postaci jasnego, beżowo-żółtego proszku o temperaturze topnienia 171—171,5°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetylenem z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się zielonkawożółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 173,5—174°.

Analiza: $C_{24}H_{17}N_3$ (347,40)
obliczono: 82,97% C, 4,93% H oraz 12,10% N
znaleziono: 82,96% C, 5,04% H oraz 12,23% N

Przykład II. 7,1 g 1-(6'-fenylobenzoksazolilo (2')-4-metylobenzenu o wzorze 71 i 4,53 g benzalaniliny miesza się z 150 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i jednorazowo dodaje 7,45 g III-rzęd. butylanu potasowego. Roztwór z żółtego staje się czerwono-brązowy i temperatura wzrasta w ciągu 4 minut z 20°C na 31°C. Miesza się dalej w ciągu 10 minut bez zewnętrznego ogrzewania, przy czym temperatura spada o 5°C. Następnie dodaje się kroplami w temperaturze 5—15°C 350 ml wody, odsącza wytrącony produkt i przemywa go wodą do odczynu obojętnego.

Wilgotny osad rozpuszcza się na gorąco w 250 ml dwumetyloformamidu, dodaje 25 ml 10%-owego kwasu solnego i po kilku minutach 350 ml wody i chłodzi do temperatury około 10°C. Po odsączeniu, przemyciu wodą i metanolem oraz wysuszeniu otrzymuje się 5,38 g (57,7% wydajności teoretycznej) 4-(6'-fenylobenzoksazolilo (2')-stylbenu o wzorze 72 w postaci słabo, beżowo-żółto zabarwionego proszku o temperaturze topnienia 222—223°C. Trzykrotne przekrystalizowanie z czterochloroetylenem z dodatkiem ziemi bielącej daje blade, żółto-zielonawe, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 226—226,5°C.

Analiza: $C_{27}H_{19}ON$ (373,43)
obliczono: 86,84% C, 5,13% N oraz 3,75% N
znaleziono: 86,71% C, 5,03% N oraz 3,75% N.

Jeżeli zamiast 4,53 g benzalaniliny użyje się 5,3 g 4'-metoksybenzalaniliny, to otrzymuje się 6,2 g (61,6%) związku o wzorze 73 w postaci jasnożółtego proszku, który topi się w temperaturze 245—247°C. Po trzy-

krotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się jasne, zielonkawo-żółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 250—251°C.

Analiza: $C_{28}H_{21}O_2N$ (403,46)

obliczono: 83,35% C, 525% H oraz 3,47% N

znaleziono: 83,11% C, 5,44% H oraz 3,46% N.

W podobny sposób z 10,01 g związku o wzorze 74 i 4,53 g benzalaniliny otrzymuje się 8,1 g (66,2% wydajności) związku o wzorze 75. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z etanolu z dodatkiem węgla aktywowanego otrzymuje się bezbarwne, błyszczące płatki o temperaturze topnienia 194—194,5°C.

Analiza: $C_{29}H_{32}O_3N_2S$ (488,65)

obliczono: 71,28% C, 6,60% H oraz 5,73% N

znaleziono: 71,01% C, 6,65% H oraz 5,73% N.

Przykład III. 7,13 g 2-dwufenylo (4')-6-metylo-benzoksazolu o wzorze 76 i 4,53 g benzalaniliny miesza się z 200 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i jednorazowo dodaje się 7,45 g III-rzęd. butylanu potasowego. Barwa roztworu z jasno-żółtej staje się natychmiast ciemnobrązowa i tempe-

ratura wzrasta w ciągu 4 minut o 5—10°C. Miesza się dalej w ciągu 35 minut bez ogrzewania, przy czym temperatura spada o kilka stopni. Następnie dodaje się kroplami w temperaturze 5—15°C 350 ml wody i odsacza wytrącony produkt, przemywając go wodą do odczynu obojętnego.

Wilgotny osad rozpuszcza się na gorąco w 200 ml dwumetyloformamidu, dodaje 25 ml 10%-owego kwasu solnego i po upływie godziny traktuje 200 ml wody i chłodzi do temperatury 10°C. Po odsączeniu, przemyciu wodą i metanolem oraz wysuszeniu otrzymuje się około 6,3 g (67,5% wydajności) związku o wzorze 77, w postaci brązowawo-żółtego proszku. Trzykrotne przekrystalizowanie z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej daje jasnozielone, połyskujące igielki o temperaturze topnienia 203—203,5°C.

Analiza: $C_{27}H_{19}ON$ (373,43)

obliczono: 86,84% C, 5,13% H oraz 3,75% N

znaleziono: 86,72% C, 5,01% H oraz 3,67% N.

W podobny sposób, z tym, że reakcję prowadzi się w ciągu 60 minut, wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 1—15 w podanej niżej tablicy 1, pochodne benzoksazolu o ogólnym wzorze 78, w którym A_8 , A_9 i X_6 mają znaczenie podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 1

I	II			III	IV	V	VI	VII
	A_8	X_6	A_9					
1	fenyl	H	H	77,6	2	1	146—146,5	$C_{21}H_{15}ON$ C 84,82 H 5,09 N 4,71 C 84,87 H 5,25 N 4,55
2	fenyl	H	III-rz.-butyl	77,3	2	1	141—141,5	$C_{25}H_{23}ON$ C 84,95 H 6,56 N 3,96 C 84,76 H 6,68 N 4,00
3	4-metoksyfenyl	H	fenyl	60,5	2/3	9	232—232,5	$C_{28}H_{21}O_2N$ C 83,35 H 5,25 N 3,47 C 83,23 H 5,12 N 3,45
4	4-metoksyfenyl	H	—Cl	51,4	5	5	199—199,5	$C_{22}H_{16}O_2NCl$ C 73,03 H 4,46 N 3,87 C 73,16 H 4,51 N 3,90
5	4-bifenylił	H	—H	97	5	3	215—216	$C_{27}H_{19}ON$ C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,85 H 5,22 N 3,75
6	4-bifenylił	H	III-rz. butyl	92,1	5	2	199,5—200	$C_{31}H_{27}ON$ C 86,68 H 6,34 N 3,26 C 86,72 H 6,38 N 3,21
7	4-bifenylił	H	fenyl	87,5	6	9	289—289,5	$C_{33}H_{23}ON$ C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 87,98 H 5,19 N 3,15
8	2-naftył	H	III-rz. butyl	100	3/2	1	185,5—186	$C_{29}H_{25}ON$ C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,27 H 6,22 N 3,53

c.d. tablicy 1.

I	II			III	IV	V	VI	VII
	A ₈	X ₆	A ₉					
9	2-naftyl	H	fenyl	76,7	5	9	248—249	C ₃₁ H ₂₁ ON C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,75 H 4,86 N 3,45
10	fenyl	—CH ₃	fenyl	74,4	3/2	3	179,5—180,5	C ₂₈ H ₂₁ ON C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,59 H 5,53 N 3,63
11	4-bifenylii	—CH ₃	fenyl	100	4	9	259—259,5	C ₃₄ H ₂₅ ON C 88,09 H 5,44 N 3,02 C 87,79 H 5,48 N 3,06
12	2-naftyl	—CH ₃	fenyl	78,6	3/2	9	228—228,5	C ₃₂ H ₂₃ ON C 87,84 H 5,30 N 3,20 C 87,56 H 5,44 N 3,30
13	1-naftyl	—CH ₃	fenyl	85,0	3/2	10	202,5—203	C ₃₂ H ₂₃ ON C 87,84 H 5,30 N 3,20 C 87,59 H 5,41 N 3,35
14	4-chlorofenyl	—CH ₃	fenyl	66,4	2	5	200—201	C ₂₈ H ₂₀ ON Cl C 79,71 H 4,78 N 3,32 C 79,95 H 4,61 N 3,40
15	4-metoksyfenyl	—CH ₃	fenyl	52,6	10/11	5	191,5—192	C ₂₉ H ₂₃ O ₂ N C 83,43 H 5,55 N 3,36 C 83,35 H 5,81 N 3,29

Przykład IV. 5,93 g 1-(5',6'-dwumetylobenzoksazolilo-(2'))-4-metylobenzenu o wzorze 79 (temperatura topnienia 207—207,5°C) i 9,06 g benzalaniliny miesza się z 250 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i jednorazowo dodaje się 16,8 g III-rzęd. butylanu potasowego. Jasnobeżowa mieszanina zabarwia się natychmiast na fioletowo-brązowo, a temperatura wzrasta o 6°C. Miesza się w ciągu 90 minut bez ogrzewania i wkrapla najpierw 300 ml wody, a następnie 100 ml 10%-owego roztworu wodnego kwasu solnego. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą i metanolem i suszy. Otrzymuje się 4,5 g (43,5% wydajności) związku o wzorze 80 w postaci brązowego proszku. Po chromatografowaniu w czterochloroetylenie na aktywowanym tlenku glinowym i przekrystalizowaniu z mieszaniny dioksanu z etanolem, otrzymuje się zielonawo-żółte, drobne igielki o temperaturze topnienia 222—223°C.

Analiza: C₃₀H₂₃ON (413,49)

obliczono: 87,14% C, 5,61% H oraz 3,39% N
znaleziono: 87,12% C, 5,62% H oraz 3,49% N.

W podobny sposób otrzymuje się następujące pochodne benzoksazolu: związek o wzorze 81, w ilości 12,8 g, co odpowiada 90,5% wydajności teoretycznej, w postaci zielonawo-żółtych, drobnych igielek, które po przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu wykazują temperaturę topnienia 296,5—298,5°C;

Analiza: C₄₂H₃₁ON (565,68)

obliczono: 89,17% C, 5,52% H oraz 2,48% N
znaleziono: 88,96% C, 5,70% H oraz 2,64% N

5 i związek o wzorze 82, z wydajnością 22% wydajności teoretycznej, jako jasne, zielonawo-żółte, drobne, błyszczące igielki, które po przekrystalizowaniu z czterochloroetylenem topią się w temperaturze 260—260,5°C.

10 Analiza: C₂₉H₂₁ON (399,47)

obliczono: 87,19% C, 5,30% H oraz 3,51% N
znaleziono: 87,04% C, 5,32% H oraz 3,71% N.

Przykład V. 14,8 g związku o wzorze 83 i 9,6 g benzalaniliny miesza się z 200 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i dodaje na raz 16,8 g III-rzęd. butylanu potasowego. Barwa mieszaniny z jasnożółtej staje się ciemnozieloną, a temperatura wzrasta w ciągu 15 minut o 7°C. Miesza się dalej w ciągu 1¼ godziny bez ogrzewania, przy czym temperatura spada o około 5°C. Następnie dodaje się kroplami 300 ml wody w temperaturze 10—20°C i produkt reakcji odsącza i przemywa wodą do odczynu obojętnego.

25 Wilgotny osad rozpuszcza się na gorąco w 300 ml dwumetyloformamidu, dodaje 25 ml 10%-owego kwasu solnego i po upływie 50 minut dolewa 300 ml wody i chłodzi do temperatury 10°C. Po odsączeniu, przemyciu wodą i metanolem oraz wysuszeniu otrzymuje się 18,1 g (94,1% wydajności teoretycznej) związku

o wzorze 84 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 160–161°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu z wodą (10:1) i z dodatkiem aktywowanego węgla otrzymuje się jasnożółte, drobne igielki o temperaturze topnienia 162,5–163°C.

Analiza: $C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)

obliczono: 87,47% C, 5,24% H oraz 7,29% N

znaleziono: 87,24% C, 5,28% H oraz 7,48% N.

Jeżeli zamiast 9,6 g benzalaniliny stosuje się 10,6 g 4'-metoksybenzalaniliny, to otrzymuje się 18,9 g (94,2% wydajności teoretycznej) związku o wzorze 85 w postaci żółtych drobnych igiełek o temperaturze topnienia 163,5–165°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się błyszczące, żółte, spłśnione igielki o temperaturze topnienia 167,5–168,5°C.

Analiza: $C_{28}H_{22}ON_2$ (414,48)

obliczono: 84,03% C, 5,35% H oraz 6,76% N

znaleziono: 84,14% C, 5,42% H oraz 6,89% N.

Stosując 10,8 g 4'-chlorobenzalaniliny otrzymuje się 19,8 g (94,5% wydajności teoretycznej) związku o wzorze 86. Są to białozółte, bardzo drobne kryształki, które po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu z etanolem topią się w temperaturze 185–186°C.

Analiza: $C_{28}H_{19}N_2Cl$ (418,93)

obliczono: 80,28% C, 4,57% H oraz 6,69% N

znaleziono: 80,06% C, 4,57% H oraz 6,66% N.

Przykład VI. 6,65 g związku o wzorze 87 oraz 10,55 g 4'-metoksybenzalaniliny miesza się z 200 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i dodaje w jednej porcji 11,2 g III-rzęd. butylanu potasowego. Mieszanina z białozółtej staje się natychmiast niebiesko-zielona i temperatura wzrasta w ciągu 4 minut tylko o około 12°C. Miesza się dalej w ciągu

2½ godzin bez ogrzewania, przy czym temperatura ponownie opada. Następnie wkrapla się w temperaturze 10–20°C 400 ml wody, produkt reakcji odsącza i przemycy wodą do odczynu obojętnego.

5 Wilgotny osad rozpuszcza się w 3 litrach ciepłego dwumetyloformamidu i dodaje 25 ml 10%-owego kwasu solnego, a po upływie 1 godziny traktuje 3 litrami wody i chłodzi do temperatury około 10°C. Po odsączeniu, przemyciu wodą i metanolem i wysuszeniu otrzymuje się 10,5 g (83,5% wydajności teoretycznej) 2,5-bis-(4"-metoksystylbenylo-(4'))-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 88 w postaci żółtego proszku topiącego się w temperaturze 294–297°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się jasnożółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 300–300,5°C.

Analiza: $C_{32}H_{26}O_2N_2S$ (502,64)

obliczono: 76,46% C, 5,21% H oraz 5,57% N

znaleziono: 76,75% C, 5,36% H oraz 5,50% N.

25 Jeżeli zamiast 6,65 g 2,5-bis-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-tiazolu stosuje się równoważną ilość 2,5-bis-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-oksadiazolu o wzorze 89, to otrzymuje się 10,8 g (89% wydajności teoretycznej) 2,5-bis-(4"-metoksystylbenylo-(4'))-1,3,4-oksadiazolu o wzorze 90 w postaci jasnożółtego proszku, który po trzykrotnym przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem ziemi bielącej przechodzi w białozółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 311–311,5°C.

Analiza: $C_{32}H_{26}O_3N_2$ (486,54)

obliczono: 78,99% C, 5,39% H oraz 5,76% N

znaleziono: 78,90% C, 5,67% H oraz 5,78% N.

35 W podobny sposób z 3-(4'-metylofenylo-(1'))-5-fenyllo-(1'))-1,2,4-oksadiazolu o wzorze 92 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 16–19 w podanej niżej tablicy 2, pochodne 1,2,4-oksadiazolu o wzorze 93, w którym T_1 i T_2 mają znaczenie podane w rubryce II tej tabeli.

Tablica 2

I	II		III	IV	V	VI	VII
	T_1	T_2					
16	H	H	70,2	1	2	159–159,5	$C_{22}H_{16}ON_2$ C 81,46 H 4,97 N 8,64 C 81,51 H 4,91 N 8,78
17	fenyl	H	75,0	5	1	228–228,5	$C_{28}H_{20}ON_2$ C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 84,20 H 5,15 N 6,77
18	H	2-fenylotenyl	64,5	5	8	246,5–247	$C_{30}H_{22}ON_2$ C 84,48 H 5,20 N 6,57 C 84,61 H 5,25 N 6,53
19	fenyl	2-/4'-bifenylilo/-etenyl	91,7	7	9	329–330	$C_{42}H_{30}ON_2$ C 87,17 H 5,23 N 4,84 C 87,14 H 5,28 N 4,79

Przykład VII. 10,8 g 2,4-dwufenylo-6-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,5-triazyny o wzorze 94 i 7,05 g 4'-metoksybenzalaniliny miesza się w 200 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i jednocześnie dodaje 11,2 g III-rzęd. butylanu potasowego. Barwa mieszaniny z jasnobeżowej przechodzi natychmiast w niebiesko-fioletową i temperatura wzrasta w ciągu 2 minut o kilka stopni. Miesza się dalej w ciągu 1 godziny bez ogrzewania, przy czym temperatura ponownie opada. Następnie wkrapla się 400 ml wody w temperaturze 10–15°C i odsącza, przemywając osad wodą do odczynu obojętnego.

Wilgotny osad rozpuszcza się w 120 ml gorącego dwumetyloformamidu, dodaje 25 ml 10%-owego kwasu solnego, a po kilku minutach 120 ml wody i chłodzi do temperatury około 10°C. Po odsączeniu, przemyciu wodą i metanolem i wysuszeniu otrzymuje się około 14,7 g (100% wydajności teoretycznej) 2,4-dwufenylo-6-(4'-metoksystylbenylo-(4'))-1,3,5-triazyny o wzorze 95 w postaci żółtego proszku o temperaturze topnienia 243,5–246,5°C. Po chromatografowaniu w czterochloroetylenie na aktywowanym lenku glinowym i przekrystalizowaniu z dioksanu z etanolem otrzymuje się jasnozielono-żółte, spłśnione igielki o temperaturze topnienia 235,5°C.

Analiza: $C_{30}H_{23}ON_3$ (441,51)

obliczono: 81,61% C, 5,25% H oraz 9,52% N
znaleziono: 81,70% C, 5,38% H oraz 9,45% N.

Przykład VIII. 11,7 g 2,4,6-trój-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,5-triazyny o wzorze 96 i 18,1 g benzalaniliny miesza się w 350 ml bezwodnego dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza i dodaje naraz 28,0 g III-rzęd. butylanu potasowego. Barwa mieszaniny z jasnożółtej przechodzi natychmiast w fioletową, a temperatura wzrasta w ciągu 5 minut o około 10°C. Miesza się dalej w ciągu 1½ godziny bez ogrzewania, przy czym temperatura ponownie opada. Następnie wkrapla się 350 ml wody w temperaturze 10–20°C, odsącza produkt reakcji i przemywa go wodą do uzyskania odczynu obojętnego.

Wilgotny osad rozpuszcza się na gorąco w 500 ml dwumetyloformamidu, dodaje 50 ml 10%-owego kwasu solnego i następnie 500 ml wody. Chłodzi się do temperatury około 10°C, odsącza, przemywa wodą i następnie metanolem i suszy. Otrzymuje się około 20,4 g (99,5% wydajności teoretycznej) 2,4,6-trój-(stylbenylo-(4'))-1,3,5-triazyny o wzorze 97 w postaci jasnożółtych, bardzo drobnych igielek, które topią się w temperaturze 251–254°C. Po czterokrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się jasne, zielonawo-żółte igielki o temperaturze topnienia 275–277°C.

Analiza: $C_{45}H_{39}N_3$ (615,78)

obliczono: 87,77% C, 5,40% H oraz 6,82% N
znaleziono: 87,56% C, 5,50% H oraz 6,96% N.

Jeżeli zamiast 18,1 g benzalaniliny stosuje się 21,1 g 4'-metoksybenzalaniliny, to otrzymuje się około 22,7 g (96,6% wydajności teoretycznej) 2,4,6-trój-(4'-metoksystylbenylo-(4'))-1,3,5-triazyny o wzorze 98 w postaci żółtego proszku o temperaturze 263,5–265°C. Po chromatografowaniu w o-dwuchlorobenzenie na aktywowa-

nym tlenku glinowym i dwukrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny otrzymuje się żółte, bardzo drobne igielki o temperaturze topnienia 300°C.

5 Analiza: $C_{48}H_{39}O_3N_3$ (705,82)

obliczono: 81,68% C, 5,57% H oraz 5,95% N
znaleziono: 81,53% C, 5,51% H oraz 5,87% N.

Przykład IX. 11,7 g 2,4,6-trój-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,5-triazyny o wzorze 96 oraz 18,1 g benzalaniliny i 12,6 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody 10% miesza się bez dostępu powietrza w 300 ml dwumetyloformamidu, przy czym po kilku minutach powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie. 15 Podwyższa się temperaturę mieszaniny w ciągu 1 godziny do 90°C, miesza w ciągu 40 minut w tej temperaturze i chłodzi do temperatury około 10°C. Następnie w temperaturze 10–20°C wkrapla się kolejno 100 ml wody, 150 ml 10%-owego kwasu solnego i dalsze 20 250 ml wody. Wytrącony produkt reakcji odsącza się, przemywa wodą do uzyskania odczynu obojętnego i następnie metanolem w celu usunięcia produktu ubocznego. Po wysuszeniu uzyskuje się 19,7 g (96,2% wydajności teoretycznej) 2,4,6-trój-(stylbenylo-(4'))-1,3,5-triazyny o wzorze 97 w postaci żółtego proszku o temperaturze topnienia 262–267°C. Po chromatografowaniu w czterochloroetylenie na aktywowanym tlenku glinowym i trzykrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny otrzymuje się jasne, zielonawo-żółte, spłśnione igielki o temperaturze topnienia 293–293,5°C.

Analiza: $C_{45}H_{33}N_3$ (615,78)

obliczono: 87,77% C, 5,40% H oraz 6,82% N
znaleziono: 87,55% C, 5,55% H oraz 6,98% N.

35 Jeżeli zamiast 18,1 g benzalaniliny stosuje się 25,73 g dwufenylo-(4)-aldehidoanilu i prowadzi reakcję w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C, to otrzymuje się 2,4,6-trój-(4'-fenylo-stylbenylo-(4'))-1,3,6-triazynę o wzorze 99, z wydajnością 93,1% wydajności teoretycznej. 40 Po przekrystalizowaniu zielonawo-żółtych kryształów z o-dwuchlorobenzeny topią się one w temperaturze 361–362°C.

45 Analiza: $C_{63}H_{45}N_3$ (844,67)

obliczono: 89,65% C, 5,37% H, 4,98% N
znaleziono: 89,74% C, 5,28% H, 5,10% N.

50 W podobny sposób otrzymuje się niżej podane pochodne stylbenylo 1,3,5-triazyny.

Z 2,4,6-trój-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,5-triazyny o wzorze 96 i 4'-chlorobenzalaniliny otrzymuje się związek o wzorze 100 w postaci jasnożółtych, bardzo drobnych igielek, z wydajnością wynoszącą 94% wydajności teoretycznej. 55 Po przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny produkt ten topi się w temperaturze 315–317°C.

Analiza: $C_{45}H_{30}N_3Cl_3$ (719,12)

obliczono: 75,16% C, 4,21% H, 5,84% N
znaleziono: 75,17% C, 4,22% H, 6,00% N.

65 Z 2,4-dwufenylo-6-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,5-triazyny o wzorze 94 i dwufenylo-(4)-aldehidoanilu otrzymuje się związek o wzorze 101 w postaci jasnożółtych, bar-

dzo drobnych igiełek, z wydajnością 98,5% teoretycznej. Produkt przekrystalizowany z czterochloroetylenu topi się w temperaturze 284–285°C.

Analiza: $C_{35}H_{25}N_3$ (487,57)

obliczono: 86,21% C, 5,17% H, 8,62% N

znaleziono: 86,35% C, 5,28% H, 8,54% N.

Z 2,4,6-trój-(2',4'-dwumetylofenylo-(1'))-1,3,5-triazyny o wzorze 102 i dwufenylo-(4)-aldehydoanilu otrzymuje się związek o wzorze 103 w postaci żółtych, bardzo drobnych igiełek, z wydajnością równą teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z ksyleny produkt ten topi się w temperaturze 162,5°C.

Analiza: $C_{66}H_{51}N_3$ (886,16)

obliczono: 89,46% C, 5,80% H, 4,74% N

znaleziono: 89,16% C, 5,83% H, 4,68% N.

Przykład X. 16,87 g 2,4-dwu-(4'-metylofenylo-1')-6-fenylo-1,3,5-triazyny o wzorze 104 (temperatura topnienia 218–218,5°C), 18,1 g benzaniliny i 50 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 400 ml dwumetyloformamidu, przy czym po upływie

paru minut pojawia się fioletowe zabarwienie. W ciągu 30 minut ogrzewa się do temperatury 60°C, miesza w tej temperaturze w ciągu 30 minut i chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie wkrapla się kolejno 50 ml wody i 500 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt reakcji odsacza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i przez dalsze przemywanie 300 ml metanolu uwalnia od produktu ubocznego. Po wysuszeniu otrzymuje się 24,8 g (96,6% teorii) 2,4-dwu-(stylbenylo-(4'))-6-fenylo-1,3,5-triazyny o wzorze 105 w postaci jasnożółtego proszku. Po chromatografowaniu w czterochloroetylenie na aktywowanym tlenku glinowym i przekrystalizowaniu z czterochloroetylenu otrzymuje się prawie bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 241–241,5°C.

Analiza: $C_{37}H_{27}N_3$ (513,61)

obliczono: 86,52% C, 5,30% H, 8,18% N

znaleziono: 86,46% C, 5,03% H, 7,99% N.

W podobny sposób wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 20–24 w podanej niżej tablicy 3, pochodne 1,3,5-triazyny o wzorze 106, w którym B_1 i B_2 mają znaczenie podane w rubryce II tej tablicy

Tablica 3

I	II		III	IV	V	VI	VII
	B_1	B_2					
20	fenyl	III-rz.-butyl	97,0	9/10	6	230,5–231	$C_{41}H_{35}N_3$ C 86,43 H 6,19 N 7,38 C 86,33 H 6,08 N 7,56
21	fenyl	fenyl	94,3	5	8	240,5–241	$C_{43}H_{31}N_3$ C 87,58 H 5,30 N 7,13 C 87,44 H 5,55 N 7,13
22	4-bifenylił	H	94,9	7	9	351–352,5	$C_{49}H_{35}N_3$ C 88,39 H 5,30 N 6,31 C 88,33 H 5,43 N 6,28
23	4-bifenylił	III-rz.-butyl	98,0	3/2	10	325–328	$C_{53}H_{43}N_3$ C 88,18 H 6,00 N 5,82 C 88,37 H 6,28 N 5,80
24	4-bifenylił	fenyl	91,7	7	2	359–360	$C_{55}H_{39}N_3$ C 89,04 H 5,30 N 5,66 C 88,08 H 5,51 N 5,73

Przykład XI. 14,8 g związku o wzorze 83, 9,06 g benzaniliny i 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 300 ml dwumetyloformamidu, przy czym stopniowo pojawia się fioletowe zabarwienie. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 60°C, miesza w ciągu 30 minut w tej temperaturze i chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie wkrapla się kolejno 100 ml wody i 260 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt reakcji płucze się dużą ilością wody i następnie 600 ml metanolu i suszy. Otrzymuje się około 16,7 g (87,0%) związku o wzorze 84 w postaci żółtego proszku, który topi się w temperaturze 159,5–160°C. Po chromatografowaniu w

czterochloroetylenie na aktywowanym tlenku glinowym i przekrystalizowaniu z dioksanu z etanolem otrzymuje się prawie bezbarwne, spłśnione, drobne igielki o temperaturze 164,5–165°C.

Analiza: $C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)

obliczono: 87,47% C, 5,24% H, 7,29% N

znaleziono: 87,20% C, 5,10% H, 7,32% N.

W podobny sposób otrzymuje się następujące pochodne chinazoliny.

Związek o wzorze 107, wydajność 94,3% wydajności teoretycznej, jasnożółte, spłśnione, drobne igielki, któ-

re po przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny topią się w temperaturze 226,5—227°C.

Analiza: $C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)

obliczono: 88,66% C, 5,25% H, 6,08% N

znaleziono: 88,46% C, 4,96% H, 6,04% N.

Związek o wzorze 108, wydajność 93,5%, jasnożółte, drobne, spłśnione igiełki, które po przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny topią się w temperaturze 198—198,5°C.

Analiza: $C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)

obliczono: 87,47% C, 5,24% H, 7,29% N

znaleziono: 87,67% C, 5,35% H, 7,12% N.

Związek o wzorze 109, wydajność 97%, jasne, zielonawo-żółte, błyszczące igiełki, które po przekrystalizowaniu z dioksanu z etanolem topią się w temperaturze 243—243,5°C.

Analiza: $C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)

obliczono: 88,66% C, 5,25% H, 6,08% N

znaleziono: 88,42% C, 5,43% H, 6,15% N.

Związek o wzorze 110, wydajność 96,5%, połyskujące zielonawo-żółte, drobne igiełki, które przekrystalizowane z czterochloroetyleny topią się w temperaturze 384—385°C.

Analiza: $C_{48}H_{34}N_2$ (638,77)

obliczono: 90,25% C, 5,37% H, 4,39% N

znaleziono: 90,16% C, 5,41% H, 4,45% N.

Związek o wzorze 111, wydajność 87,5%, jasnożółte, spłśnione igiełki, które przekrystalizowane z dioksanu z etanolem topią się w temperaturze 166—166,5°C.

Analiza: $C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)

obliczono: 88,47% C, 5,24% H, 7,29% N

znaleziono: 87,46% C, 5,34% H, 7,21% N.

Związek o wzorze 112, wydajność 92,5%, bladeżółte, spłśnione igiełki, które przekrystalizowane z czterochloroetyleny topią się w temperaturze 242—242,5°C.

Analiza: $C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)

obliczono: 88,66% C, 5,25% H, 6,08% N

znaleziono: 88,71% C, 5,32% H, 5,84% N.

Związek o wzorze 113, wydajność 92,0%, prawie bezbarwne, bardzo drobne kryształy, które przekrystalizowanie z czterochloroetyleny topią się w temperaturze 218—219°C.

Analiza: $C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)

obliczono: 87,47% C, 5,25% H, 7,29% N

znaleziono: 87,52% C, 5,33% H, 7,54% N.

Związek o wzorze 114, wydajność 97,7%, bladeżółte, połyskujące kryształki, które przekrystalizowane z o-dwuchlorobenzenu topią się w temperaturze 300—301°C.

Analiza: $C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)

obliczono: 88,66% C, 5,25% H, 6,08% N

znaleziono: 88,73% C, 5,31% H, 5,93% N.

Przykład XII. 10,31 g 3-(4'-metylofenylo-(1'))-5,6-dwufenylo-1,2,4-triazyny o wzorze 115 (temperatura topnienia 137,5—138°C), 6,04 g benzaniliny i 16,7 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 200 ml dwumetyloformamidu, przy czym pojawia się stopniowo żółtobrazowe zabarwienie. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 60°C, miesza w ciągu 30 minut w tej temperaturze i chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie dodaje się kroplami kolejno 100 ml wody i 200 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt reakcji odsacza się, przemywa dużą ilością wody i 500 ml metanolu i suszy. Otrzymuje się 9,5 g (69,2% wydajności teoretycznej) 3-stylbenylo-(4'))-5,6-dwufenylo-1,2,4-triazyny o wzorze 116 w postaci jasnożółtego proszku. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu-etanolu-wody z dodatkiem węgla aktywowanego otrzymuje się jasno-żółte, bardzo drobne, spłśnione kryształy o temperaturze topnienia 202,5—203,5°C.

Analiza: $C_{29}H_{21}N_3$ (411,48)

obliczono: 84,64% C, 5,14% H, 10,21% N

znaleziono: 84,60% C, 5,32% H, 10,24% N.

W podany sposób otrzymuje się pochodną 1,2,4-triazyny o wzorze 117 z wydajnością 85,5% wydajności teoretycznej. Są to jasnożółte, błyszczące igiełki, które po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu topią się w temperaturze 264—265°C.

Analiza: $C_{35}H_{25}N_3$ (487,57)

obliczono: 86,21% C, 5,17% H, 8,62% N

znaleziono: 86,04% C, 5,05% H, 8,40% N.

Przykład XIII. 12,96 g związku o wzorze 68, 9,1 g benzaniliny i 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 300 ml dwumetyloformamidu, przy czym stopniowo występuje czerwona barwa. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 60°C, miesza w tej temperaturze w ciągu 30 minut i chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie wkrapla się kolejno 100 ml wody i 240 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt odsacza się i przemywa dużą ilością wody, a następnie 80 ml metanolu i suszy. Otrzymuje się 15,7 g (90,5% wydajności teoretycznej) produktu o wzorze 70 w postaci beżowego proszku o temperaturze topnienia 173,5—174°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej uzyskuje się bladezielonawo-żółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 182—182,5°C.

Analiza: $C_{24}H_{17}N_3$ (347,40)

obliczono: 82,97% C, 4,93% H, 12,10% N

znaleziono: 83,07% C, 4,94% H, 12,09% N.

W podobny sposób wytwarza się związek o wzorze 69 i oznaczone kolejnymi numerami 25—31 w podanej niżej tablicy 4 pochodne naftalenotriazolowe o wzorze 118, w którym B₃ ma znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 4

I	II B ₃	III	IV	V	VI	VII
wzór 69	4-metoksyfenyl	91,2	5	8	215—215,5	C ₂₅ H ₁₉ ON ₃ C 79,55 H 5,07 N 11,13 C 79,34 H 5,07 N 11,17
25	4-chlorofenyl	86,5	5	9	237,5—238	C ₂₄ H ₁₆ N ₃ Cl C 75,49 H 4,22 N 11,00 C 75,29 H 4,04 N 10,91
26	4-bifenylił	92,6	7	9	255—256	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ C 85,08 H 5,00 N 9,92 C 84,98 H 4,86 N 10,07
27	1-naftyl	94,6	5	10	215—215,5	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ C 84,61 H 4,82 N 10,57 C 84,43 H 4,86 N 10,58
28	2-naftyl	79,5	5	9	236,5—237	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ C 84,61 H 4,82 N 10,57 C 84,85 H 5,00 N 10,64
29	3-chlorofenyl	66,0	5	8	182—182,5	C ₂₄ H ₁₆ N ₃ Cl C 75,49 H 4,22 N 11,00 C 75,32 H 4,42 N 11,09
30	4-izopropylfenyl	84,4	2/4	5	173,5—174	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ C 83,26 H 5,95 N 10,79 C 82,88 H 5,99 N 10,83
31	wzór 119	69,5	5	9	232—233	C ₂₅ H ₁₇ O ₂ N ₃ C 76,71 H 4,38 N 10,74 C 76,89 H 4,47 N 10,77

Przykład XIV. 5,19 g pochodnej benzotriazolowej o wzorze 120 (temperatura topnienia 119,5—120°C), 4,53 g benzalaniliny i 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% i 150 ml dwumetyloformamidu traktuje się w sposób opisany w przykładzie XIII. Otrzymuje się około 3,7 g (49,8% wydajności teoretycznej) związku benzotriazolowego o wzorze 121 w postaci jasnobeżowego proszku o temperaturze topnienia 194—194,5°C. Dwukrotne przekrystalizowanie z etanolu z dodatkiem węgla aktywowanego daje bezbarwne, błyszczące płatki o temperaturze topnienia 196—196,5°C.

Analiza: C₂₀H₁₅N₃ (297,34)

obliczono: 80,71% C, 5,09% H, 14,13% N

znaleziono: 80,74% C, 4,82% H, 14,21% N.

Jeżeli zamiast benzalaniliny stosuje się 6,43 g dwufenylo-(4)-aldehidoanilu, to otrzymuje się związek o wzorze 122 z wydajnością 86,7% wydajności teoretycznej. Są to białozielonawo-żółte, połyskujące igielki, które przekrystalizowane z czterochloroetyleny topią się w temperaturze 271—271,5°C.

Analiza: C₂₈H₁₉N₃ (373,44)

obliczono: 83,62% C, 5,13% H, 11,25% N

znaleziono: 83,57% C, 5,22% H, 11,10% N.

Przykład XV. 10,41 g 2-(4'-metylofenylo-(1'))-5-dwufenylo-(4'))-1,3,4-oksadiazolu o wzorze 123, 7,05 g 4'-metoksybenzalaniliny i 6,3 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 200 ml dwumetyloformamidu, przy czym po kilku minutach występuje niebieskawo-czerwone zabarwienie. Ogrzewa się w ciągu 45 minut do temperatury 90°C, miesza w ciągu 30 minut w temperaturze 90—95°C i chłodzi do temperatury około 10°C. Następnie wkrapla się kolejno w temperaturze 10—15°C 100 ml wody, 100 ml 10%-owego kwasu solnego i dalsze 250 ml wody. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i przemywając metanolem uwalnia od produktu ubocznego. Po wysuszeniu otrzymuje się około 9,8 g (68,3% wydajności teoretycznej) 2-(4"-metoksy-stylbenylo-(4'))-5-(dwufenylo-4''')-1,3,4-oksydiazolu o wzorze 124, w postaci jasnożółtego proszku, który po trzykrotnym przekrystalizowaniu, początkowo z o-dwuchlorobenzenu, następnie z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej tworzy białozółte, spłaskane igielki o temperaturze topnienia 248—248,5°C.

Analiza: C₂₉H₂₂O₂N₂ (430,48)

obliczono: 80,90% C, 5,15% H, 6,51% N

znaleziono: 81,09% C, 5,19% H, 6,52% N.

W podany sposób, z tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C i stosuje się na jedną biorącą udział w reakcji grupę metylową 8 moli wodorotlenku potasowego, wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 32—56 w podanej niżej tablicy 5, pochodne 1,3,4-

-oksadiazolu o wzorze 125, w którym D₁ i D₂ mają znaczenie podane w rubryce II tej tablicy. W podanej niżej tablicy 5 związek nr 50 oznacza pochodną 1,3,4-
5 -oksadiazolową o wzorze 90.

Tablica 5

I	II		III	IV	V	VI	VII
	D ₁	D ₂					
32	H	fenyl	50,6	2	2	168,5—169,5	C ₂₂ H ₁₆ ON ₂ C 81,46 H 4,97 N 8,64 C 81,29 H 5,25 N 8,89
33	III-rz.-butyl	fenyl	59,4	2	1	166—167	C ₂₆ H ₂₄ ON ₂ C 82,07 H 6,36 N 7,36 C 82,00 H 6,27 N 7,47
34	fenyl	fenyl	72,5	5	1	227—228	C ₂₈ H ₂₀ ON ₂ C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,93 H 5,06 N 7,07
35	2-fenylotenyl	fenyl	84,9	7	8	278—279	C ₃₀ H ₂₂ ON ₂ C 84,48 H 5,20 N 6,57 C 84,52 H 5,18 N 6,53
36	4-(2'-fenylotenilo)- -fenyl	fenyl	85,6	7	8	309—310	C ₃₆ H ₂₆ ON ₂ C 86,03 H 5,21 N 5,57 C 86,03 H 5,25 N 5,64
37	H	4-bifenylił	84,0	5	5	217—217,5	C ₂₈ H ₂₀ ON ₂ C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,96 H 5,16 N 6,94
38	III-rz.-butyl	4-bifenylił	88,4	5	8	235—235,5	C ₃₂ H ₂₈ ON ₂ C 84,18 H 6,18 N 6,14 C 83,98 H 6,25 N 6,13
39	fenyl	4-bifenylił	88,5	7	8	286,5—287	C ₃₄ H ₂₄ ON ₂ C 85,69 H 5,08 N 5,88 C 85,99 H 4,83 N 5,83
40	2-fenylotenyl	4-bifenylił	90,9	7	8	305—306	C ₃₆ H ₂₆ ON ₂ C 86,03 H 5,31 N 5,57 C 85,74 H 5,18 N 5,63
41	2-(4'-bifenyliło)-etenyl	4-bifenylił	93,6	8	8	371—372,5	C ₄₂ H ₃₀ ON ₂ C 87,17 H 5,23 N 4,84 C 86,91 H 5,30 N 4,81
42	4-(2-fenylotenilo)- -fenyl	4-bifenylił	86,5	7	8	375—376	C ₄₂ H ₃₀ ON ₂ C 87,17 H 5,23 N 4,84 C 87,21 H 5,47 N 4,78
43	H	4-chlorofenyl	64,0	5	3	209,5—210	C ₂₂ H ₁₅ ON ₂ Cl C 73,64 H 4,21 N 7,81 C 73,54 H 4,23 N 7,78
44	III-rz.-butyl	4-chlorofenyl	67,0	5	1	217,5—219	C ₂₆ H ₂₃ ON ₂ Cl C 75,26 H 5,59 N 6,75 C 75,20 H 5,67 N 6,88
45	fenyl	4-chlorofenyl	78,4	7	2	250—251	C ₂₈ H ₁₉ ON ₂ Cl C 77,33 H 4,40 N 6,44 C 77,10 H 4,63 N 6,50

I	II		III	IV	V	VI	VII
	D ₁	D ₂					
46	2-fenylotenylnyl	4-chlorofenylnyl	73,8	5	8	289—290	C ₃₀ H ₂₁ ON ₂ Cl C 78,17 H 4,59 N 6,08 C 78,04 H 4,46 N 5,99
47	2-(4'-chlorofenilo)- -etenyl	4-chlorofenylnyl	88,2	7	8	310—311	C ₃₀ H ₂₀ ON ₂ Cl ₂ C 72,74 H 4,07 N 5,65 C 72,66 H 4,23 N 5,79
48	H	4-metoksyfenyl	58,1	5	9	176	C ₂₃ H ₁₈ O ₂ N ₂ C 77,95 H 5,12 N 7,91 C 77,74 H 5,15 N 7,91
49	III-rz.-butyl	4-metoksyfenyl	65,7	5	9	190,5—191	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ N ₂ C 79,00 H 6,38 N 6,83 C 79,18 H 6,24 N 6,81
50	2-(4'-metoksyfenilo)- -etenyl	4-metoksyfenyl	83,0	7	5	310—311	C ₃₂ H ₂₆ O ₃ N C 78,99 H 5,39 N 5,76 C 79,12 H 5,63 N 5,87
51	H	1-naftyl	85,4	5	9	188,5—189,5	C ₂₆ H ₁₈ ON ₂ C 83,40 H 4,85 N 7,48 C 83,40 H 4,97 N 7,55
52	III-rz.-butyl	1-naftyl	71,5	5	5	164,5—165,5	C ₃₀ H ₂₆ ON ₂ C 83,69 H 6,09 N 6,51 C 83,52 H 5,99 N 6,53
53	H	2-naftyl	66,3	7	5	200,5—202	C ₂₆ H ₁₈ ON ₂ C 83,40 H 4,85 N 7,48 C 83,57 H 5,00 N 7,47
54	III-rz.-butyl	2-naftyl	69,9	5	5	219—219,5	C ₃₀ H ₂₆ ON ₂ C 83,69 H 6,09 N 6,51 C 83,99 H 6,05 N 6,63
55	fenyl	2-naftyl	71,0	7	8	265—265,5	C ₃₂ H ₂₂ ON ₂ C 85,31 H 4,92 N 6,22 C 85,31 H 4,98 N 6,30
56	fenyl	1-naftyl	79,0	2/4	9	218,5—219	C ₃₂ H ₂₂ ON ₂ C 85,31 H 4,92 N 6,22 C 85,29 H 5,13 N 6,17

Przykład XVI. 12,52 g 2,5-bis-(4'-metylofenilo-
-(1'))-1,3,4-oksadiazolu o wzorze 89, 18,12 g benzalani-
liny i 12,6 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego
o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu
powietrza z 300 ml dwumetyloformamidu, przy czym
po kilku minutach występuje czerwone zabarwienie.
W ciągu 25 minut ogrzewa się do temperatury 90°C
i miesza w tej temperaturze w ciągu 40 minut, po czym
chłodzi do temperatury około 10°C. Następnie wkrapla
się w temperaturze 10—20°C kolejno 100 ml wody,
140 ml 10%-owego kwasu solnego i dalsze 250 ml
wody. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą
do odczynu obojętnego i przez dalsze płukanie meta-
nolem oczyszcza od produktu ubocznego. Po wysusze-
niu otrzymuje się około 18,0 g (84,5% wydajności
teoretycznej) 2,5-bis-(stylbenilo-(4'))-1,3,4-oksadiazolu o

wzorze 126 w postaci jasnożółtego proszku, który topi
się w temperaturze 270—274°C. Po trzykrotnym prze-
kryształizowaniu z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem zie-
mi bielącej uzyskuje się białozielonawo-żółte, błysz-
czące płatki o temperaturze topnienia 279—280°C.

Analiza C₃₀H₂₂ON₂ (426,49)

obliczono: 84,48% C, 5,20% H, 6,57% N
znaleziono: 84,25% C, 5,28% H, 6,51% N.

W podobny sposób wytwarza się, oznaczone numera-
mi 47, 50, 57—60 w podanej niżej tablicy 6, pochodne
1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu o ogólnym wzorze
127, w którym E₁ i Y₁ mają znaczenie podane w rub-
ryce II tej tablicy. W rubryce VIII tej tablicy podano
temperaturę reakcji w stopniach Celsjusza.

Tablica 6

I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
	Y ₁	E ₁						
47	—0—	4-chlorofenyl	96	7	8	305—305,5	C ₃₀ H ₂₀ ON ₂ Cl ₂ C 72,44 H 4,07 N 5,65 C 72,68 H 4,06 N 5,54	90—95
50	—0—	4-metoksyfenyl	75,2	7	9	309,5—310	C ₃₂ H ₂₆ O ₃ N ₂ C 78,99 H 5,39 N 5,76 C 79,01 H 5,58 N 5,83	90—95
57	—0—	2-naftyl	92,0	7	8	334—335	C ₃₈ H ₂₆ ON ₂ C 86,66 H 4,98 N 5,32 C 86,65 H 5,15 N 5,28	60
58	—0—	fenyl	93,2	7	5	361—362	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ S C 81,42 H 5,01 N 6,33 C 81,14 H 5,00 N 6,28	60
59	—0—	4-bifenylil	94,9	8	10	> 400	C ₄₂ H ₃₀ N ₂ S C 84,81 H 5,08 N 4,71 C 84,76 H 5,19 N 4,79	60
60	—0—	izopropylfenyl	91,6	11	1	285—286,5	C ₃₆ H ₃₄ ON ₂ C 84,67 H 6,71 N 5,49 C 84,82 H 6,71 N 5,73	60
61	—0—	1-naftyl	92,5	11	6	255—255,5	C ₃₈ H ₂₆ ON ₂ C 86,66 H 4,98 N 5,32 C 86,76 H 5,19 N 5,24	60

Przykład XVII. 14,3 g 1-(6'-fenylobenzoksazolilo-(2'))-4-metylobenzenu o wzorze 71, 9,2 g benzalaniliny i 6,3 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 300 ml dwumetyloformamidu. Ogrzewa się w ciągu 1 godziny do temperatury 90°C, przy czym początkowo pojawia się zabarwienie fioletowe, a później ciemnobrązowe. Miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze 90—95°C, chłodzi i w temperaturze 10—20°C wkrapla kolejno 100 ml wody, 150 ml 10%-owego kwasu solnego i dalsze 300 ml wody. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego, a następnie metanolem w celu usunięcia ubocznego produktu. Po wysuszeniu otrzymuje się 9,9 g (53,2% wydajności teoretycznej) 4-(6'-fenylobenzoksazolilo-(2'))-stylbenu o wzorze 72 w postaci żółtawo-beżowego proszku o temperaturze topnienia 222—225,5°C.

Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetylenem z dodatkiem hziemi bielącej otrzymuje się bladzielonawo-żółte, połyskujące igiełki i płatki o temperaturze topnienia 224—224,5°C.

Analiza: C₂₇H₁₉ON (373,43)

obliczono: 86,84% C, 5,13% H, 3,75% N

znaleziono: 86,63% C, 5,09% H, 3,67% N.

W podobny sposób, z tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C, a na biorącą udział w reakcji grupę metylową stosuje się 4 mole wodorotlenku potasowego, wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 62—80 w podanej niżej tablicy 7, pochodne 4-(aryloksazolilo-(2'))-stylbenylowe o wzorze 128, w którym F₁ i F₂ mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 7

I	II		III	IV	V	VI	VII
	F ₁	F ₂					
62	H	benzoksazolil-(2)	45,7	2	1	197—197,5	C ₂₁ H ₁₅ ON C 84,82 H 5,09 N 4,71 C 84,61 H 4,89 N 4,90
63	H	5-III-rz.-butylobenzoksazolil-(2)	51,0	2	1	174—174,5	C ₂₅ H ₁₉ ON C 84,95 H 6,56 N 3,96 C 85,09 H 6,59 N 4,00

I	II		III	IV	V	VI	VII
	F ₁	F ₂					
64	H	5-metylobenzoksazolil-(2)	43,4	2	1	182,5—183	C ₂₂ H ₁₇ ON C 84,86 H 5,50 N 4,50 C 84,59 H 5,52 N 4,44
65	H	6-metylobenzoksazolil-(2)	32,1	1/4	8	180—180,5	C ₂₂ H ₁₇ ON C 84,86 H 5,50 N 4,50 C 85,12 H 5,58 N 4,66
66	H	5-fenylobenzoksazolil-(2)	55,2	5	5	233—233,5	C ₂₇ H ₁₉ ON C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,73 H 5,20 N 3,77
67	H	5-(1',1'-dwumetylobenzylo)- (-benzoksazolil-(2)	36,2	2/3	1	144—144,5	C ₃₀ H ₂₅ ON C 86,71 H 6,06 N 3,37 C 86,75 H 6,05 N 3,40
68	H	5, 6-dwumetylobenzoksazolil	78,0	5	1	233—233,5	C ₂₃ H ₁₉ ON C 84,89 H 5,89 N 4,30 C 84,64 H 5,72 N 4,40
69	H	benzo [c] benzoksazolil-(2)	64,5	2/3	9	204—204,5	C ₂₅ H ₁₇ ON C 86,43 H 4,93 N 4,03 C 86,69 H 5,15 N 3,98
70	—Cl	benzoksazolil-(2)	69,4	5	2	239—239,5	C ₂₁ H ₁₄ ONCl C 76,02 H 4,25 N 4,22 C 75,95 H 4,19 N 4,36
71	—Cl	5-III-rz.-butylobenzoksazolil- -(2)	71,1	5	2	228,5—229	C ₂₅ H ₂₂ ONCl C 77,41 H 5,72 N 3,61 C 77,37 H 5,76 N 3,68
72	—Cl	6-fenylo-benzoksazolil-(2)	58,7	5	8	255—255,5	C ₂₇ H ₁₈ ONCl C 79,50 H 4,45 N 3,43 C 79,36 H 4,51 N 3,37
73	—Cl	benzo [c] benzoksazolil-(2)	75,5	5	9	222—223	C ₂₅ H ₁₆ ONCl C 78,63 H 4,22 N 3,67 C 78,68 H 4,34 N 3,83
74	—OCH ₃	benzoksazolil-(2)	52,6	2/3	3	220,5—222	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N C 80,71 H 5,23 N 4,28 C 80,46 H 5,38 N 4,20
75	—OCH ₃	5-III-rz.-butylobenzoksazolil- -(2)	44,3	5	2	211—211,5	C ₂₆ H ₂₅ O ₂ N C 81,43 H 6,57 N 3,65 C 81,53 H 6,72 N 3,69
76	—OCH ₃	5-(1', 1'-dwumetylobenzylo)- -benzoksazolil-(2)	53,9	5	9	197—197,5	C ₃₁ H ₂₇ O ₂ N C 83,57 H 6,11 N 3,14 C 83,64 H 6,18 N 3,16
77	—OCH ₃	5-fenylo-benzoksazolil-(2)	56,6	5	3	254—254,5	C ₂₈ H ₂₁ O ₂ N C 83,35 H 5,25 N 3,47 C 82,93 H 5,36 N 3,33
78	—OCH ₃	benzo [c] benzoksazolil-(2)	56,2	5	9	216—217	C ₂₆ H ₁₉ O ₂ N C 82,74 H 5,07 N 3,71 C 82,52 H 5,23 N 3,54
79	izopropyl	6-fenylobenzoksazolil-(2)	72,5	4	9	196,5—197	C ₃₀ H ₂₅ ON C 86,71 H 6,06 N 3,37 C 86,58 H 6,18 N 3,43
80	H	5, 6-dwumetylobenzoksazolil- -(2)	78,0	5	1	233—233,5	C ₂₃ H ₁₉ ON C 84,89 H 5,89 N 4,30 C 84,64 H 5,72 N 4,40

Przykład XVIII. 10,47 g 1-(benzoksazolilo-(2'))-4-metylobenzenu o wzorze 129, 12,87 g dwufenylo-(4)-aldehydoanilu i 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 300 ml dwumetyloformamidu, przy czym występuje czerwono-brązowe zabarwienie. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 60°C i miesza dalej w tej temperaturze w ciągu 30 minut, po czym chłodzi się do temperatury pokojowej i wkrępla kolejno 150 ml wody i 250 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i następnie 600 ml metanolu dla usunięcia produktu ubocznego. Po wysuszeniu otrzymuje się 12,3 g (66,0% wydajności teoretycznej)

4-(benzoksazolilo-(2'))-4'-fenylostylbenu o wzorze 130 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 270—272°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się około 8,4 g (45,2%) jasnożółtych, błyszczących płatków o temperaturze topnienia 276—276,5°C.

Analiza: $C_{27}H_{19}ON$ (373,43)

obliczono: 86,84% C, 5,13% H, 3,75% N

znaleziono: 86,78% C, 5,16% H, 3,83% N.

W podobny sposób wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 81—92 w podanej niżej tablicy 8, pochodne 4-(arylookszolilo-(2'))-4'-fenylostylbenu o wzorze 131, w którym G_1 ma znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 8

I	II G_1	III	IV	V	VI	VII
81	4-[5'-III-rz.-butylobenzoksazolilo-(2')]-fenyl	80,0	4	3	264—265	$C_{31}H_{27}ON$ C 86,68 H 6,34 N 3,26 C 86,83 H 6,11 N 3,29
82	4-[5'-(1'', 1''-dwumetylobenzylo)-benzoksazolilo-(2')]-fenyl	77,0	5	9	238—238,5	$C_{36}H_{29}ON$ C 87,95 H 5,94 N 2,85 C 87,90 H 5,84 N 2,75
83	4-[5'-fenylobenzoksazolilo-(2')]-fenyl	69,0	7	6	294,5—295,5	$C_{33}H_{23}ON$ C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,33 H 5,26 N 3,11
84	4-[6'-fenylobenzoksazolilo-(2')]-fenyl	70,3	7	9	284—284,5	$C_{33}H_{23}ON$ C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,28 H 5,04 N 3,19
85	4-[5'-metylobenzoksazolilo-(2')]-fenyl	77,6	5	3	294,5—295	$C_{28}H_{21}ON$ C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,87 H 5,46 N 3,61
86	4-[6'-metylobenzoksazolilo-(2')]-fenyl	78,4	4	9	280—280,5	$C_{28}H_{21}ON$ C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,79 H 5,50 N 3,71
87	4-[5', 6'-dwumetylobenzoksazolilo-(2')]-fenyl	82,7	5	9	306—308	$C_{29}H_{23}ON$ C 86,75 H 5,78 N 3,49 C 86,88 H 5,85 N 3,48
88	2-metylo-4-[benzoksazolilo-(2')]-fenyl	50,6	5	8	213—213,5	$C_{28}H_{21}ON$ C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,55 H 5,46 N 3,82
89	3-metylo-4-[benzoksazolilo-(2')]-fenyl	82,5	5	3	201—202	$C_{28}H_{21}ON$ C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,64 H 5,53 N 3,38
90	4-[5'-(N-n-oktylo-sulfamilo)-benzoksazolilo-(2')]-fenyl	90	5	3	266—266,5	$C_{35}H_{36}O_3N_2S$ C 74,44 H 6,43 N 4,96 C 74,21 H 6,18 N 4,91
91	4-[benzo [c] benzoksazolilo-(2')]-fenyl	72,7	7	7	259,5—260	$C_{31}H_{21}ON$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,91 H 5,11 N 3,26
92	4-[benzo [f] benzoksazolilo-(2')]-fenyl	94,8	11	9	279—279,5	$C_{31}H_{21}ON$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,83 H 4,99 N 3,32

Przykład XIX. 5,23 g 1-(benzoksazolilo-(2'))-4-metylobenzenu o wzorze 129, 5,78 g nafto-(1)-aldehydoanilu i 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 150 ml dwumetyloformamidu, przy czym najpierw pojawia się barwa czerwonego wina, a następnie fioletowa. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 60°C i miesza przez okres 30 minut w tej temperaturze, a następnie chłodzi do temperatury pokojowej i wkrapla kolejno 200 ml wody i 140 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt reakcji chłodzi się do temperatury 5°C, odsącza i przemyma wodą do odczynu obojętnego, a następnie metanolem dla usunięcia ubocznego produktu. Po wysuszeniu otrzymuje się 7,73 g (89% wydajności teoretycznej) zwią-

ku o wzorze 132 w postaci brązowawo-żółtego proszku. Po chromatografowaniu na aktywowanym tlenku glinowym w cztenochloroetylenie i przekrystalizowaniu z dioksanu z etanolem otrzymuje się bładozielonawo-żółte, połyskujące igielki i płatki o temperaturze topnienia 165–166°C.

Analiza: $C_{25}H_{17}ON$ (347,39)

obliczono: 86,43% C, 4,93% H, 4,03% N

znaleziono: 86,54% C, 4,91% H, 4,08% N.

W podobny sposób wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 93–103 w podanej niżej tablicy 9, pochodne o wzorze 133, w którym J_1 , J_2 , J_3 i J_4 mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 9

I	II ⁺		III	IV	V	VI	VII
	J_1	J_2					
93	5-III-rz.-butylobenzoksazoil-(2)	1-naftyll-	89,4	2/3	8	141–141,5	$C_{29}H_{25}ON$ C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,35 H 6,17 N 3,56
94	5-fenylobenzoksazolil-(2)	1-naftył	90,0	2/3	6	150,5–151	$C_{31}H_{21}ON$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,89 H 5,26 N 3,33
95	6-fenylobenzoksazolil-(2)	1-naftył	95,8	2/3	3	183–183,5	$C_{31}H_{21}ON$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,98 H 4,81 N 3,35
96	benzo [c] benzoksazolil-(2)	1-naftył	72,5	3	6	206,5–207	$C_{29}H_{19}ON$ C 87,63 H 4,82 N 3,52 C 87,88 H 4,99 N 3,60
97	benzoksazolil-(2)	2-naftył	65,7	2/3	2	225–226	$C_{25}H_{17}ON$ C 86,43 H 4,93 N 4,03 C 86,47 H 5,18 N 4,05
98	5-III-rz.-butylobenzoksazolil-(2)	2-naftył	61,4	2/3	1	208–208,5	$C_{29}H_{25}ON$ C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,15 H 6,30 N 3,52
99	5-fenylobenzoksazolil-(2)	2-naftył	60,2	7	8	261–261,5	$C_{31}H_{21}ON$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,87 H 5,06 N 3,39
100	6-fenylobenzoksazolil-(2)	2-naftył	62,4	5	8	264–265	$C_{31}H_{21}ON$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,72 H 5,03 N 3,43
101	benzo [c] benzoksazolil-(2)	2-naftył	80,5	5	9	256–256,5	$C_{29}H_{19}ON$ C 87,63 H 4,82 N 3,52 C 87,88 H 4,83 N 3,58
102	benzoksazolil-(2) 1-naftył	H —CH ₃	95,7	5	9	168–168,5	$C_{26}H_{19}ON$ C 86,40 H 5,30 N 3,88 C 86,44 H 5,30 N 3,95
103	benzoksazolil-(2) 1-naftył	—CH ₃ H	90	2	9	144–144,5	$C_{26}H_{19}ON$ C 86,40 H 5,30 N 3,88 C 86,38 H 5,22 N 3,93

Przykład XX. 10,42 g związku bisbenzoksazolo-
wego o wzorze 134, wytworzonego przez kondensację
1 mola 3,3'-dwooksybenzydiny z 2 molami kwasu p-
toluileowego i zamknięcie pierścienia przez ogrzewanie
powyżej 200°C z kwasem borowym jako katalizatorem,
mającego temperaturę topnienia 316—316,5°C, 9,06 g
benzalaniliny i 25 g sproszkowanego wodorotlenku
potasowego o zawartości wody około 10% miesza
się bez dostępu powietrza z 300 ml dwumetyloforma-
midu, przy czym stopniowo pojawia się brązowo-fiolet-
owe zabarwienie. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do
temperatury 60°C, miesza w tej temperaturze przez
okres 35 minut i chłodzi do temperatury pokojowej.
Następnie wkrapla się kolejno 100 ml wody i 230 ml
10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt reakcji
odsącza się, przemywa wodą i metanolem i suszy.
Otrzymuje się około 11,2 g (75,6% wydajności teore-
tycznej) związku o wzorze 135. Produkt ten po trzy-
krotnym przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu sta-
nowi jasnożółte, błyszczące kryształy o temperaturze
topnienia 352—353°C.

Analiza: $C_{42}H_{28}O_2N_2$ (592,66)

obliczono: 85,11% C, 4,76% H, 4,73% N

znaleziono: 84,81% C, 4,78% H, 4,71% N.

W podobny sposób otrzymuje się związek o wzorze
136. Wydajność wynosi 62,7% wydajności teoretycznej,
a produkt po przekrystalizowaniu z o-dwuchloroben-
zenu stanowi jasnożółte, spłśnione kryształy o tem-
peraturze topnienia powyżej 380°C.

Analiza: $C_{48}H_{40}O_2N_2$ (676,82)

obliczono: 85,17% C, 5,96% H, 4,14% N

znaleziono: 85,01% C, 5,93% H, 4,14% N.

Przykład XXI. 7,24 g 1-(benzotiazolilo-(2'))-4-
-metylobenzenu o wzorze 137, 6,04 g benzalaniliny
i 16,7 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o
zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu
powietrza z 200 ml dwumetyloformamidu, przy czym
występuje zabarwienie fioletowe. Ogrzewa się w ciągu
30 minut do temperatury 60°C i miesza dalej w tej
temperaturze przez okres 30 minut i chłodzi do tem-
peratury pokojowej, po czym wkrapla się kolejno 100
ml wody i 190 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrą-
cony produkt odsącza się i przemywa wodą do odczy-
nu obojętnego i 300 ml metanolu dla usunięcia pro-
duktu ubocznego. Po wysuszeniu otrzymuje się około
8,1 g (80,6% wydajności teoretycznej) 4-(benzotiazolilo-
-2'))-stylbenu o wzorze 138 w postaci jasnożółtego
proszku o temperaturze topnienia 226—228°C. Po trzy-
krotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetylenu z
dodatkiem ziemi bielącej, otrzymuje się bardzo drobne
kryształy o temperaturze topnienia 231—231,5°C.

Analiza: $C_{21}H_{15}NS$ (313,43)

obliczono: 80,48% C, 4,82% H, 4,47% N

znaleziono: 80,39% C, 4,98% H, 4,49% N.

W podobny sposób wytwarza się, oznaczone kolej-
nymi numerami 104—108 w podanej niżej tablicy 10,
pochodne 4-(benzotiazolilo-(2'))-stylbenu o wzorze 139,
w którym K_1 ma znaczenie podane w rubryce II tej
tablicy.

Tablica 10

I	II	III	IV	V	VI	VII
	K_1					
104	4-chlorofenyl	82,8	5	8	263,5—264	$C_{21}H_{14}NSCl$ C 72,51 H 4,06 N 4,03 C 72,60 H 4,01 N 3,95
105	4-metoksyfenyl	90,8	5	9	244,5—245	$C_{22}H_{17}ONS$ C 76,94 H 4,99 N 4,08 C 76,61 H 5,01 N 4,11
106	4-bifenylił	88,0	7	9	299—300	$C_{27}H_{19}NS$ C 83,26 H 4,92 N 3,60 C 83,33 H 4,79 N 3,41
107	1-naftyl	92,5	2/3	6	145,5—146	$C_{25}H_{17}NS$ C 82,61 H 4,71 N 3,85 C 82,67 H 4,75 N 3,90
108	2-naftyl	80,5	5	5	249,5—250	$C_{25}H_{17}NS$ C 82,61 H 4,71 N 3,85 C 82,38 H 4,81 N 3,92

Przykład XXII. 5,88 g 2-(4'-metylofenilo-(1'))-5-
fenyloksazolu o wzorze 140, 5,44 g benzalaniliny
i 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego
o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu
powietrza z 150 ml dwumetyloformamidu, przy czym
występuje czerwono-fioletowe zabarwienie. Ogrzewa się
w ciągu 30 minut do temperatury 60°C i w tej tem-

peraturze miesza dalej przez okres 30 minut i chłodzi
do temperatury pokojowej. Następnie wkrapla się ko-
lejno 150 ml wody i 130 ml 10%-owego kwasu sol-
nego i wytrącony produkt odsącza się, płucze wodą
i 150 ml metanolu. Po wysuszeniu otrzymuje się 6,2 g
(76,8% wydajności teoretycznej) 2-(etylbenuilo-(4'))-5-fe-
nyloksazolu o wzorze 141 w postaci bladożółtego

proszku o temperaturze topnienia 154,5—155,5°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z etanolu z dodatkiem węgla aktywowanego uzyskuje się białozielone, bardzo drobne, połyskujące igielki i płatki o temperaturze topnienia 156—156,5°C.

Analiza: C₂₃H₁₇ON (323,37)

obliczono: 85,42% C, 5,30% H, 4,33% N

znaleziono: 85,51% C, 5,27% H, 4,35% N.

W podobny sposób z 2-(4'-metylofenylo-(1'))-5-fenyllooksazolu o wzorze 140 i 2-(4'-metylofenylo-(1'))-4,5-dwufenyllooksazolu o wzorze 142 wytwarza się oznaczone kolejnymi numerami 109—121 w podanej niżej tablicy 11, pochodne 2-(stylbenylo-(4'))-oksazolu o wzorze 143, w którym L₁ i L₂ mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 11

I	II		III	IV	V	VI	VII
	L ₁	L ₂					
109	4-chlorofenyl	H	88,5	5	8	204—205	C ₂₃ H ₁₆ ONCl C 77,20 H 4,51 N 3,91 C 77,14 H 4,56 N 3,86
110	4-metoksyfenyl	H	86,0	5	8	191,5—192,5	C ₂₄ H ₁₉ O ₂ N C 81,56 H 5,42 N 3,96 C 81,39 H 5,47 N 3,83
111	izopropylfenyl	H	86,5	2	2	142—142,5	C ₂₆ H ₂₃ ON C 85,45 H 6,34 N 3,83 C 85,33 H 6,19 N 3,98
112	4-bifenylił	H	80,1	5	9	230—230,5	C ₂₉ H ₂₁ ON C 87,19 H 5,30 N 3,51 C 87,29 H 5,35 N 3,27
113	1-naftyl	H	88,0	11	9	169—169,5	C ₂₇ H ₁₉ ON C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 87,09 H 5,25 N 3,70
114	2-naftyl	H	89,0	11	8	214,5—215	C ₂₇ H ₁₉ ON C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 87,02 H 5,28 N 3,87
115	fenyl	fenyl	85,1	5	3	181,5—182	C ₂₉ H ₂₁ ON C 87,19 H 5,30 N 3,51 C 87,36 H 5,32 N 3,69
116	4-chlorofenyl	fenyl	84,0	5	9	206—207	C ₂₉ H ₂₀ ON Cl C 80,27 H 4,65 N 3,23 C 80,02 H 4,55 N 3,51
117	2, 4-dwuchlorofenyl	fenyl	55,6	2	9	171,5—172	C ₂₉ H ₁₉ ON Cl ₂ C 74,37 H 4,09 N 2,99 C 74,40 H 4,19 N 3,15
118	4-metoksyfenyl	fenyl	69,0	5	9	182,5—183	C ₃₀ H ₂₃ O ₂ N C 83,89 H 5,40 N 3,26 C 84,01 H 5,52 N 3,16
119	4-bifenylił	fenyl	92,5	5	9	255—255,5	C ₃₅ H ₂₅ ON C 88,39 H 5,30 N 2,95 C 88,69 H 5,43 N 3,01
120	1-naftyl	fenyl	87,1	2/3	6	159,5—160	C ₃₃ H ₂₃ ON C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,22 H 5,05 N 3,10
121	2-naftyl	fenyl	86,2	5	9	202—202,5	C ₃₃ H ₂₃ ON C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,07 H 5,23 N 3,09

Przykład XXIII. 8,13 g 2-fenyl-4,5-dwu-(4'-metylofenilo-(1'))-oksazolu o wzorze 146, 12,9 g dwufenilo-(4)-aldehidoanilu i 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 300 ml dwumetyloformamidu, przy czym występuje fioletowe zabarwienie. W ciągu 30 minut ogrzewa się do temperatury 60°C i miesza w ciągu dalszych 30 minut w temperaturze 60–65°C, chłodzi do temperatury pokojowej i wkrapla kolejno 150 ml wody i 180 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i oczyszcza dalej przemywając 400 ml metanolu. Po wysuszeniu otrzymuje się około 15,3 g (93,6% wydajności teoretycznej) 2-fenyl-4,5-dwu-(4''-fenylstylobenilo-(4'))-oksazolu o wzorze 145

w postaci żółtego proszku. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z czterochloroetylenu z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się zielonawo-żółte, bardzo drobne kryształy o temperaturze topnienia 319–319,5°C.

5 Analiza: $C_{49}H_{35}ON$ (653,83)
obliczono: 90,01% C, 5,40% H, 2,14% N
znaleziono: 90,04% C, 5,53% H, 1,93% N.

W podobny sposób z 2-fenyl-4,5-dwu-(4'-metylofenilo-(1'))-oksazolu o wzorze 144 i 2,4,5-trój-(4'-metylofenilo-(1'))-oksazolu o wzorze 146 wytwarza się oznaczone kolejnymi numerami 122–125 w podanej niżej tablicy 12, pochodne stylobenyllooksazolu o wzorze 147, w którym L_3 i L_4 mają znaczenia podane w rubryce 15 II tej tablicy.

Tablica 12

I	II		III	IV	V	VI	VII
	L_3	L_4					
122	fenyl	H	70,1	11	10	233–233,5	$C_{37}H_{27}ON$ C 88,59 H 5,43 N 2,79 C 88,46 H 5,64 N 2,79
123	1-naftyl	H	88,5	11	7	242,5–243	$C_{45}H_{31}ON$ C 89,82 H 5,19 N 2,33 C 89,91 H 5,39 N 2,22
124	fenyl	2-fenylotenyl	88,9	5	7	239,5–242	$C_{45}H_{33}ON$ C 89,52 H 5,51 N 2,32 C 89,22 H 5,61 N 2,38
125	4-bifenylil	2-(4'-bifenylilo)-etenyl	93,0	5	7	274–275	$C_{63}H_{45}ON$ C 90,94 H 5,45 N 1,68 C 91,04 H 5,58 N 1,84

Przykład XXIV. 6,28 g 2-(4'-metylofenilo-(1'))-fenylotiazolu o wzorze 148, 4,55 g benzaniliny i 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10%, miesza się z 150 ml dwumetyloformamidu i postępując jak opisano w przykładzie XXII otrzymuje się 7,4 g (87,3% wydajności teoretycznej) 2-(etylobenilo-(4'))-5-fenylotiazolu o wzorze 149 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 208,5–209°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu, najpierw z czterochloroetylenu, a następnie z ksylenu z dodatkiem ziemi bielącej, uzyskuje się jasne, zielonawo-żółte, połyskujące płatki o temperaturze topnienia 210–210,5°C.

Analiza: $C_{23}H_{17}NS$ (339,46)
obliczono: 81,38% C, 5,05% H, 4,13% N
znaleziono: 81,45% C, 5,17% H, 3,89% N.

5 W podobny sposób z 2-(4'-metylofenilo-(1'))-5-fenylotiazolu o wzorze 148, z 2-(4'-metylofenilo-(1'))-5-fenyl-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 150 i z 2-(4'-metylofenilo-(1'))-5-(dwufenylilo-(4'))-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 151 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 126–130 w podanej niżej tablicy 13, pochodne 2-(stylobenilo-(4'))-tiazolu względnie tiadiazolu o wzorze 152, w którym M_1 , M_2 i Z_1 mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 13

I	II			III	IV	V	VI	VII
	M_1	M_2	Z_1					
126	fenyl	H	=CH—	93,5	11	7	279–281	$C_{29}H_{21}NS$ C 83,82 H 5,09 N 3,37 C 83,97 H 5,30 N 3,23
127	H	H	=N—	84,7	5	3	227	$C_{22}H_{16}N_2S$ C 77,62 H 4,74 N 8,23 C 77,50 H 4,84 N 8,33

I	II			III	IV	V	VI	VII
	M ₁	M ₂	Z ₁					
128	fenyl	H	=N—	91,3	7	6	320—320,5	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ S C 80,74 H 4,84 N 6,73 C 80,62 H 4,77 N 6,70
129	H	fenyl	=N—	93,3	7	6	317—318	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ S C 80,74 H 4,84 N 6,73 C 80,56 H 4,97 N 6,57
130	fenyl	fenyl	=N—	95,0	7	10	371—373	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ S C 82,89 H 4,91 N 5,69 C 82,86 H 5,07 N 5,49

Przykład XXV. 5,73 g 3-fenyl-5-(4'-metylofenylo-(1'))-2,4-oksadiazolu o wzorze 153, 45,55 g benzalaniliny i 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się z 150 ml dwumetyloformamidu i postępując jak w przykładzie XXII otrzymuje się 4,4 g (54,2% wydajności teoretycznej) 3-fenyl-5-(stylbenylo-(4'))-1,2,4-oksadiazolu o wzorze 154 w postaci jasnożółtego proszku. Przez dwukrotne przekrystalizowanie z etanolu z dodatkiem węgla aktywowanego uzyskuje się bezbarwne, spłśnione igielki o temperaturze topnienia 144—144,5°C.

Analiza: C₂₂H₁₆ON₂ (324,36)

obliczono: 81,46% C, 4,97% H, 8,64% N

znaleziono: 81,67% C, 5,05% H, 8,78% N.

W podobny sposób z 3-fenyl-5-(4'-metylofenylo-(1'))-1,2,4-oksadiazolu o wzorze 153 i 3,5-dwu-4'-metylofenylo-(1'))-1,2,4-oksadiazolu o wzorze 92 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 131—133 w podanej niżej tablicy 14, pochodne 5-stylbenylo-1,2,4-oksadiazolu o wzorze 155, w którym P₁ i P₂ mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 14

I	II		III	IV	V	VI	VII
	P ₁	P ₂					
131	fenyl	H	70,0	11	6	230—230,5	C ₂₈ H ₂₀ ON ₂ C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,97 H 5,10 N 7,02
132	H	—CH ₃	71,0	2	1	158—159	C ₂₃ H ₁₈ ON ₂ C 81,63 H 5,36 N 8,28 C 81,41 H 5,39 N 8,31
133	fenyl	—CH ₃	90,0	11	6	294,5—295	C ₂₉ H ₂₂ ON ₂ C 84,03 H 5,35 N 6,76 C 84,13 H 5,31 N 6,66

Przykład XXVI. 8,13 g 1-fenyl-2,5-dwu-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-triazolu o wzorze 156, 9,06 g benzalaniliny i 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się z 300 ml dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza, przy czym stopniowo występuje czerwono-brązowe zabarwienie. Ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 60°C, miesza 30 minut w tej temperaturze, chłodzi mieszaninę, która nabiera barwy fioletowo-czerwonej i w temperaturze pokojowej wkrapla kolejno 100 ml wody i 250 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt odsacza się i przemywa dużą ilością wody i 300 ml metanolu i suszy. Otrzymuje się około 11,3 g (90,0% wydajności teoretycznej) 1-fenyl-2,5-dwu-(stylbenylo-(4'))-1,3,4-triazolu o wzorze 157 w postaci prawie bezbarwnego proszku o temperaturze topnienia 333—339°C. Po trzykrotnym przekrystalizo-

waniu z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem ziemi bielącej, otrzymuje się bezbarwne, bardzo drobne, spłśnione igielki o temperaturze topnienia 343—344°C.

Analiza: C₃₆H₂₇N₃ (501,60)

obliczono: 86,20% C, 5,43% H, 8,38% N,

znaleziono: 85,91% C, 5,53% H, 8,28% N.

W podobny sposób z 1-fenyl-2,5-dwu-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-triazolu o wzorze 156, z 5-fenyl-1,2-dwu-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-triazolu o wzorze 158 oraz z 1,2,5-trój-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-triazolu o wzorze 321 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 134—142 w podanej niżej tablicy 15, pochodne stylbenylo-1,3,4-triazolu o wzorze 160, w którym Q₁, Q₂ i Q₃ mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

I	II			III	IV	V	VI	VII
	Q ₁	Q ₂	Q ₃					
134	H	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	4-bifenylil	88,7	7	1	> 380	C ₄₈ H ₃₅ N ₃ C 88,18 H 5,40 N 6,43 C 87,93 H 5,40 N 6,52
135	2-fenyloetenyl	H	fenyl	96,5	6	1	268—268,5	C ₃₆ H ₂₇ N ₃ C 86,20 H 5,43 N 8,38 C 85,91 H 5,55 N 8,42
136	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	H	4-bifenylil	85,6	7	1	296—297	C ₄₈ H ₃₅ N ₃ C 88,18 H 5,40 N 6,43 C 87,99 H 5,53 N 6,49
137	2-fenyloetenyl	2-fenyloetenyl	fenyl	92,5	4	5	276—276,5	C ₄₄ H ₃₃ N ₃ C 87,53 H 5,51 N 6,96 C 87,42 H 5,47 N 7,08
138	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	4-bifenylil	95,5	7	5	365—366	C ₆₂ H ₄₅ N ₃ C 89,50 H 5,45 N 5,05 C 89,23 H 5,55 N 5,19
139	2-(4'-chlorofe- nylo)-etenyl	2-(4'-chlorofe- nylo)-etenyl	4-chlorofenyl	87,5	11	6	279,5—280,5	C ₄₄ H ₃₀ N ₃ Cl ₃ C 74,74 H 4,28 N 5,94 C 74,71 H 4,20 N 6,01
140	2-(4'-metoksy- fenylo)-etenyl	2-(4'-metoksy- fenylo)-etenyl	4-metoksy- fenyl	95,2	7	9	260—260,5	C ₄₇ H ₃₉ O ₃ N ₃ C 81,36 H 5,67 N 6,06 C 81,31 H 5,66 N 5,99
141	2-(1'-naftylo)- -etenyl	2-(1'-naftylo)- -etenyl	1-naftył	95,5	11	6	296,5—297	C ₅₆ H ₃₉ N ₃ C 89,21 H 5,21 N 5,57 C 88,96 H 5,26 N 5,55
142	2-(2'-naftylo)- -etenyl	2-(2'-naftylo)- -etenyl	1-naftył	92,4	7	5	319—319,5	C ₅₆ H ₃₉ N ₃ C 89,21 H 5,21 N 5,57 C 88,92 H 5,21 N 5,83

W podobny sposób z 1-(4'-metylofenylo-(1'))-3,5-dwufenylopirazolu o wzorze 164, z 3-(4'-metylofenylo-(1'))-dwufenylopirazolu o wzorze 166, z 5-(4'-metylofenylo-

I	II		III	IV	V	VI	VII
	U ₄	U ₅					
152	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	H	54,4	5	2	226,5—227	C ₄₁ H ₃₀ N ₂ C 89,42 H 5,49 N 5,09 C 89,60 H 5,66 N 5,30
153	2-fenylotenyl	2-fenylotenyl	63,8	2/3	3	234	C ₄₃ H ₃₂ N ₂ C 89,55 H 5,59 N 4,86 C 89,37 H 5,58 N 5,00
154	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	2-(4'-bifenylilo)-etenyl	73,7	11	9	285,5—286	C ₅₅ H ₄₀ N ₂ C 90,63 H 5,53 N 3,84 C 90,74 H 5,55 N 4,12
155	H	2-(2'-naftylo)-etenyl	53,4	11	5	274,5—275	C ₃₉ H ₂₈ N ₂ C 89,28 H 5,38 N 5,34 C 89,24 H 5,52 N 5,23

Przykład XXX. 6,42 g 4-(4'-metylofenylo-(1'))-2,6-dwufenylopirydyny o wzorze 175, 3,7 g benzalaniliny i 10 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% miesza się bez dostępu powietrza z 150 ml dwumetyloformamidu i w ciągu 30 minut ogrzewa do temperatury 60°C, przy czym pojawia się fioletowe zabarwienie. Miesza się w temperaturze 60—65°C przez okres 30 minut i chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie chłodząc wkrapla się kolejno 150 ml wody i 150 ml 10%-owego kwasu solnego. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa dużą ilością wody i 400 ml metanolu i suszy. Otrzymuje się 4,9 g (59,8% wydajności teoretycznej) 4-(stylbenylo-(4'))-2,6-dwufenylopirydyny o wzorze 176 w postaci białego proszku, który topi się w temperaturze 168—170°C. Trzykrotne przekrystalizowanie z

dioksanu i etanolu z dodatkiem węgla aktywowanego daje bezbarwne, bardzo drobne kryształy o temperaturze topnienia 177,5—178°C.

5 Analiza: C₂₁H₂₃N (490,50)
obliczono: 90,92% C, 5,66% H, 3,42% N
znaleziono: 90,98% C, 5,84% H, 3,35% N.

10 W podobny sposób z 4-(4'-metylofenylo-(1'))-2,6-dwufenylopirydyny o wzorze 175, z 4-fenylotenylu o wzorze 177 i z 2,4,6-(4'-metylofenylo-(1'))-pirydyny o wzorze 178 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 156—160 w podanej
15 niżej tablicy 18, pochodne stylbenylopirydyny o wzorze 179, w którym V₁, V₂ i V₃ mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 18

I	II			III	IV	V	VI	VII
	V ₁	V ₂	V ₃					
156	H	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	H	845	4	1	275—275,5	C ₃₇ H ₂₇ N C 91,51 H 5,60 N 2,88 C 91,27 H 5,46 N 2,87
157	2-fenylotenyl	H	2-fenylotenyl	77,1	10/11	2	256—257	C ₃₉ H ₂₉ N C 91,55 H 5,71 N 2,74 C 91,56 H 5,89 N 2,67
158	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	H	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	86,6	4	5	370—371	C ₅₁ H ₃₇ N C 92,27 H 5,62 N 2,11 C 92,11 H 5,80 N 1,96
159	2-fenylotenyl	2-fenylotenyl	2-fenylotenyl	93,8	5	2	194,5—195	C ₄₇ H ₃₅ N C 91,97 H 5,75 N 2,28 C 92,06 H 5,84 N 2,24
160	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	2-(4'-bifenylilo)- -etenyl	96,3	7/4	5	347—350	C ₆₅ H ₄₇ N C 92,71 H 5,63 N 1,66 C 92,73 H 5,86 N 1,73

Przykład XXXI. 5,84 g 2,4,6-trój-(4'-metylofenylo-(1'))-pirymidyny o wzorze 180, 9,1 g benzaniliny i 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% poddaje się reakcji w 300 ml dwumetyloformamidu w sposób opisany w przykładzie XXX. Otrzymuje się 9,9 g (79,5% wydajności teoretycznej) 2,4,6-trój-(stylbenylo-(4'))-pirymidyny o wzorze 181 w postaci jasnożółtego proszku. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z ksylenu z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się 4,1 g (33%) jasnych, zielonawo-

żółtych, bardzo drobnych igiełek o temperaturze topnienia 247—248°C.

Analiza: CHN (614,79)

obliczono: 89,87% C, 5,57% H, 4,56% N

znaleziono: 89,89% C, 5,63% H, 4,68% N.

W podobny sposób z 2,4,6-trój-(4'-metylofenylo-(1'))-pirymidyny o wzorze 180 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 161—163 w podanej niżej tablicy 19, pochodne stylbenylopirymidyny o wzorze 182, w którym W ma znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 19

I	II		III	IV	V	VI	VII
	W						
161	4-bifenyliil		97,5	7/4	10	345,5—347,5	C ₆₄ H ₄₆ N ₂ C 91,18 H 5,50 N 3,32 C 91,16 H 5,62 N 3,24
162	1-naftyl		97,4	5/11	7	288—288,5	C ₅₈ H ₄₀ N ₂ C 91,07 H 5,27 N 3,66 C 91,05 H 5,38 N 3,46
163	2-naftyl		100	7	6	281—281,5	C ₅₈ H ₄₀ N ₂ C 91,07 H 5,27 N 3,66 C 90,86 H 5,30 N 3,50

Przykład XXXII. 7,41 g 2,3-dwufenylo-6-metylochinosaliny o wzorze 183, 6,45 g dwufenylo-(4)-aldehdoanilu i 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% poddaje się reakcji w 150 ml dwumetyloformamidu w sposób opisany w przykładzie XXX. Otrzymuje się 10,9 g (94,4% wydajności teoretycznej) 2,3-dwufenylo-6-(p-fenylostyrylo)-dwuoksaliny o wzorze 184 w postaci żółtawego proszku o temperaturze topnienia 225—227°C. Trzykrotne przekrystalizowanie z czterochloroetylenu z dodatkiem ziemi bielącej daje 4,7 g (40,8%) zielonawo-żółtych, drobnych igiełek o temperaturze topnienia 230,5—231°C.

Analiza: C₃₄H₂₄N₂ (460,55)

obliczono: 88,66% C, 5,25% H, 6,08% N

znaleziono: 88,63% C, 5,37% H, 6,07% N.

W podobny sposób z 2,3-dwufenylo-6-metylochinosaliny o wzorze 183, z 2,3-dwu-(4'-metylofenylo-(1'))-chinoksaliny o wzorze 185 i z 2,3-dwu-[4'-metylofenylo-(1')]-metylochinosaliny o wzorze 186 wytwarza się, oznaczone kolejnymi numerami 164—168 w podanej niżej tablicy 20, pochodne stylbenylochinosaliny o wzorze 187, w którym W₁ i W₂ mają znaczenia podane w rubryce II tej tablicy.

Tablica 20

I	II		III	IV	V	IV	VII
	W ₁	W ₂					
164	H	2-fenyloetenyl	84,3	2	6	153,5—154	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ C 87,47 H 5,24 N 7,29 C 87,65 H 5,25 N 7,44
165	2-fenyloetenyl	H	93,0	5	5	243,5—244	C ₃₆ H ₂₆ N ₂ C 88,86 H 5,39 N 5,76 C 88,72 H 5,61 N 5,81
166	2-(4'-bifenylo)-etenyl	H	97,7	7	9	321—323	C ₄₈ H ₃₄ N ₂ C 90,25 H 5,37 N 4,39 C 90,32 H 5,38 N 4,23
167	2-fenyloetenyl	2-fenyloetenyl	94,6	11	10	300—302	C ₄₄ H ₃₂ N ₂ C 89,76 H 5,48 N 4,76 C 89,70 H 5,62 N 4,60
168	2-(4'-bifenylo)-etenyl	2-(4'-bifenylo)-etenyl	99	7	7	350—353	C ₆₂ H ₄₄ N ₂ C 91,14 H 5,43 N 3,43 C 91,10 H 5,42 N 3,57

Przykład XXXIII. 6,24 g 2,5-dwu-(4'-metylofenylo-(1'))-1,3,4-oksadiazolu o wzorze 89, 11,1 g anilu o wzorze 188, wytworzonego z tiofeno-2-aldehydu i p-chloroaniliny, o temperaturze topnienia 73—73,5°C oraz 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% poddaje się reakcji w 250 ml dwumetyloformamidu w sposób opisany w przykładzie XXX. Otrzymuje się 10,3 g (94% wydajności teoretycznej) związku 1,3,4-oksadiazolowego o wzorze 189 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 262—268,5°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem ziemi bielącej uzyskuje się 6,3 g (57,6% wydajności teoretycznej) jasnożółtych, błyszczących płatków i igiełek o temperaturze topnienia 272,5—273,5°C.

Analiza: $C_{26}H_{12}ON_2S$ (438,57)

obliczono: 71,21% C, 4,14% H, 6,39% N

znaleziono: 71,13% C, 4,09% H, 6,55% N.

W podobny sposób z 1-(benzoksazolilo-(2'))-4-metylobenzenu o wzorze 129 otrzymuje się pochodną benzoksazolową o wzorze 190. Wydajność 44,2% wydajności teoretycznej, produkt ma postać jasných, zielonawo-żółtych, błyszczących płatków i igiełek o temperaturze topnienia 216—216,5°C.

Analiza: $C_{18}H_{13}ONS$ (303,38)

obliczono: 75,22% C, 4,32% H, 4,62% N

znaleziono: 75,22% C, 4,38% H, 4,57% N.

Przykład XXXIV. 7,78 g 2-(4'-metylofenylo-(1'))-4,5-dwufenylooksaolu o wzorze 142, 7,18 g anilu o wzorze 191 wytworzonego z aldehydu p-dwumetyloaminobenzoesowego i p-chloroaniliny, temperatura topnienia 88—88,5°C, oraz 12,5 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości około 10% poddaje się reakcji w 200 ml dwumetyloformamidu w sposób opisany w przykładzie XXX. Otrzymuje się 9,8 g (82,7% wydajności teoretycznej) 2-(4"-dwuetyloaminostylbenylo-(4'))-4,5-dwufenylooksaolu o wzorze 192 w postaci żółtego proszku o temperaturze topnienia 192—193°C. Trzykrotne przekrystalizowanie z dioksanu i etanolu z dodatkiem węgla aktywowanego daje 4,3 g produktu (36,3% wydajności teoretycznej) w postaci pomarańczowo-żółtych, błyszczących kryształów o temperaturze topnienia 198,5—199°C.

Analiza: $C_{33}H_{30}ON_2$ (470,59)

obliczono: 84,22% C, 6,43% H, 5,95% N

znaleziono: 84,23% C, 6,34% H, 5,85% N.

Przykład XXXV. 10,61 g związku oksadiazolowego o wzorze 193, wytworzonego z chlorku kwasu 5-fenylotiafeno-2-karbonowego i hydrazidu kwasu 4-metylobenzoesowego o temperaturze topnienia 195,5—196°C oraz 8,58 g dwufenylo-(4)-aldehydoanilu i 16,7 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% poddaje się reakcji w 250 ml dwumetyloformamidu w sposób opisany w przykładzie XXX. Otrzymuje się 10,2 g (63,5% wydajności teoretycznej) związku stylbenylo-1,3,4-oksadiazolowego o wzorze 194 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 280—285°C. Trzykrotne przekrystalizowanie z o-dwuchlorobenzenu z dodatkiem ziemi bielącej daje około 7,0 g (43,8% wydajności teoretycznej) jasných, zielonawo-żółtych, błyszczących igiełek i płatków o temperaturze topnienia 288,5°C.

Analiza: $C_{32}H_{22}ON_2S$ (482,61)

obliczono: 79,64% C, 4,60% H, 5,80% N

znaleziono: 79,82% C, 4,89% H, 5,91% N.

Przykład XXXVI. 7,78 g 2-(4'-metylofenylo-(1'))-4,5-dwufenylooksaolu o wzorze 142 i 6,45 g dwufenylo-(4)-aldehydoanilu w 200 ml dwumetyloformamidu z dodatkiem związków alkalicznych w ilościach podanych w poniższej tablicy 21, poddaje się reakcji bez dostępu powietrza w temperaturze również podanej w tej tablicy. Po reakcji chłodzi się do temperatury pokojowej i za pomocą 400 ml rozcieńczonego kwasu solnego zakwasza stosując jako wskaźnik papierek Kon-go, po czym produkt odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i następnie oczyszcza przemywając 500 ml metanolu i suszy. Po wysuszeniu otrzymuje się 2-(4"-fenylostylbenylo-(4'))-4,5-dwufenylooksaol (związek nr 119, tablica 11), przy czym wydajność i temperatura topnienia surowego produktu są podane w tablicy 21. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z czterochloroetyleny z dodatkiem ziemi bielącej otrzymuje się czysty 2-(4"-fenylostylbenylo-(4'))-4,5-dwufenylooksaol o temperaturze topnienia 254,5—255°C z wydajnością podaną w tablicy 21.

Tablica 21

Wydajność 2-[4"-fenylo-stilbenylo-(4')]-4,5 dwufenylooksaolu w zależności od warunków reakcji

Związek alkaliczny Wzór	g	Czas reakcji w minutach	Temperatura w °C	Produkt surowy		Produkt czysty Wydajność w %
				Wydajność w %	Temperatura topnienia w °C	
Li NH ₂	6,9	60	140—145	64	228—235	40,0
NaOH	12,0	120	120—125	75,2	239—244	54,0
NaNH ₂	11,7	120	90—95	76,6	249—251	68,3
NaOCH ₃	16,2	90	60—65	69,2	249—249,5	62,4
NaOCH ₃	16,2	60	90—95	95,2	253,5—254	86,8
KOH ÷ 10% H ₂ O	12,5	300	25	84,3	252—252,5	75,0

Związek alkaliczny Wzór	g	Czas reakcji w minutach	Temperatura w °C	Produkt surowy		Produkt czysty Wydajność w %
				Wydajność w %	Temperaturr topnienia w °C	
KOH ÷ 10% H ₂ O	12,5	120	35–40	91,0	253–253,5	83,5
KOH ÷ 10% H ₂ O	12,5	30	60–65	92,5	254–254,5	88,4
KOH ÷ 10% H ₂ O	12,5	60	90–95	89,4	254–254,5	85,2
KOC (CH ₃) ₃	8,41	120	25	93,4	253,5–254	89,3
RbOH · 2 H ₂ O	10,0	90	60–65	86,8	254–254,5	81,3
CsOH · H ₂ O	10,0	90	60–65	90,2	253,5–254	83,5

Przykład XXXVII. 3,89 g 2-(4'-metylofenylo-1'))-4-5-dwufenylookszolu o wzorze 142, 3,23 g dwufenylo-(4)-aldehdoanilu i 6,25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego o zawartości wody około 10% poddaje się reakcji w 100 ml dwumetyloformamidu bez dostępu powietrza w czasie 1 godziny w temperaturze 90–95°C. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie XXXV otrzymuje się 1,5 g (8,85% wydajności teoretycznej 2-(4''-fenylostylbenylo-(4'))-4,5-dwufenyloksazolu (związek nr 119, tablica 11) o temperaturze topnienia 254–254,5°C.

Jeżeli jako rozpuszczalnik zamiast dwumetyloformamidu stosuje się dwumetyloacetamid i reakcję prowadzi się w czasie 1 godziny w temperaturze 120–125°C, to otrzymuje się 0,1 g (2,13% wydajności teoretycznej 2-(4''-fenylostylbenylo-(4'))-4,5-dwufenylookszolu (związek nr 119, tablica 11) o temperaturze topnienia 255°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków heterocyklicznych zawierających podwójne wiązania etylenowe, o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza taki heterocykliczny układ pierścieniowy o charakterze aromatycznym, który zawiera co najmniej jeden pierścień 5-cio lub 6-cioczłonowy z co najmniej jednym atomem azotu w pierścieniu i tylko takie atomy wodoru, które nie dają się podstawić atomami metalu alkalicznego, oraz jest połączony jednym członem pierścienia z członem pierścienia grupy oznaczonej symbolem R₂ lub ma dwa sąsiednie człony pierścienia wspólne z dwoma sąsiadującymi ze sobą członami pierścienia grupy R₂, a symbol R₂ oznacza 5-cio lub 6-cioczłonowy, karbo-cykliczny lub heterocykliczny układ pierścieniowy o charakterze aromatycznym, ewentualnie zawierający skondensowane z nim dalsze, aromatyczne lub wodoroaromatyczne układy pierścieniowe, przy czym podana we wzorze 1 grupa —CH=CH—R znajduje się w położeniu para względem wiązania łączącego grupy R₂ i R₁, a w grupie —CH=CH—R podstawnik R oznacza rodnik aromatyczny, znamienny tym, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, grupa metylowa znajduje się w położeniu para względem wiązania łączącego grupy R₁ i R₂, poddaje się reakcji z zasadą Schiff'a o ogólnym wzorze A—N=CH—R, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a A oznacza grupę zawartą w aminie o wzorze A—NH₂ stanowiącej osnowę tej zasady Schiff'a, w obecności silnie zasadowego związku alka-

licznego, przy czym jako środowisko reakcji stosuje się bezwodny dwumetyloformamid, natomiast w przypadku stosowania jako silnie zasadowego związku alkalicznego wodorotlenków metali alkalicznych, mogą one zawierać do 25% wody.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związek o wzorze 2, w którym R₁ oznacza taki heterocykliczny układ pierścieniowy, który zawiera atomy wodoru nie dające się podstawić atomami metalu alkalicznego, i zawiera co najmniej jeden 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny jednym członem pierścienia lub dwoma sąsiednimi członami pierścienia związany bezpośrednio z grupą oznaczoną symbolem R₂, oraz zawiera co najmniej jeden atom azotu związany wyłącznie w pierścieniu, a R₂ oznacza grupę, która jest jednym aromatycznym, pierścieniowym atomem węgla lub dwoma sąsiednimi, aromatycznymi, pierścieniowymi atomami bezpośrednio związana z grupą R₁ i zawiera grupę CH₃ w położeniu para względem grupy R₁ lub względem jednego z obu tych atomów, poddaje się reakcji z anilem aldehydu w obecności silnie alkalicznego związku potasowego w środowisku dwumetyloformamidu jako rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że anile aldehydów o charakterze aromatycznym poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 3, w którym symbole G, B, D oznaczają atomy zawarte w pierścieniu 5-cio lub 6-cioczłonowym układu pierścieniowego o charakterze aromatycznym, przy czym co najmniej jeden z symboli G, B, D oznacza atom azotu, symbol D może zamiast azotu oznaczać także atom węgla, a symbole G oraz B mogą oznaczać atomy węgla, azotu, tlenu lub siarki, symbol E oznacza uzupełniające człony w pierścieniowym układzie 5-cio lub 6-cioczłonowym o charakterze aromatycznym, zawierającym atomy węgla, azotu, tlenu lub siarki, a X oznacza atom wodoru, chloru, grupę metoksyłową lub metylową.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że anile aldehydów o charakterze aromatycznym poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 4, w którym symbole G i B oznaczają atomy zawarte w pierścieniu 5-cio lub 6-cioczłonowym układu pierścieniowego o charakterze aromatycznym i mogą oznaczać atomy węgla, tlenu, siarki lub azotu, przy czym co najmniej jeden z symboli G lub B oznacza atom azotu, E ma znaczenia podane w zastrz. 3 a X oznacza atom wodoru, chloru, grupę metoksyłową lub metylową.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że anile aldehydów z szeregu benzenu i naftalenu poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 48, w którym symbole G, B, D i E mają znaczenie podane w zastrz. 3, przy czym reakcję tę prowadzi się w obecności związku metalu alkalicznego o zasadowości co najmniej równej zasadowości wodorotlenku litowego, korzystnie w obecności III-rzęd. butylanu potasowego lub wodorotlenku potasowego, w środowisku dwumetyloformamidu jako rozpuszczalnika.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substrat odpowiadający wzorowi 2 stosuje się związek o wzorze 5, w którym R_1 oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy, zawierający 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny o dwóch sąsiednich członach związanych bezpośrednio z grupą R_2 i co najmniej jeden atom azotu związany wyłącznie w pierścieniu, a R_2 oznacza pierścień benzenowy skondensowany z heteropierścieniem, przy czym dwa atomy węgla wspólnie należące do obu tych pierścieni i atom węgla związany z grupą CH_5 są względem siebie w położeniu 1,2,4.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 6, w którym R' oznacza grupę benzenową X oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metoksy lub grupę metylową, a R_1 oznacza 5-cioczłonowy pierścień heterocykliczny o atomie azotu związanym wyłącznie w pierścieniu, skondensowany jak podano w zastrz. 6 z pierścieniem benzenowym.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 7, w którym R' oznacza resztę benzenową, a X oznacza atom wodoru, albo chloru, grupę metoksy lub grupę metylową.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 8, w którym R_1 oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy, zawierający 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny o członie związanym bezpośrednio z R_2 oraz atom azotu związany wyłącznie w pierścieniu, a R_2 oznacza grupę benzenową związaną z R_1 oraz z grupą CH_3 w położeniu 1,4.

10. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 9, w którym R'' oznacza grupę benzenową lub naftalenową skondensowaną z R'_1 w sposób zobrażowany we wzorze za pomocą linii oznaczających wartościowość, R'_1 oznacza 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny o członie związanym bezpośrednio z rodnikiem metylofenylovym i zawierający co najmniej jeden atom azotu związany wyłącznie w pierścieniu, a X oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metoksy lub grupę metylową.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 10, w którym R'' oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy skondensowany z pierścieniem triazolowym w sposób zobrażowany we wzorze za pomocą linii oznaczających wartościowość.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 11, w którym

R'' oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy skondensowany z pierścieniem oksazolowym w sposób zobrażowany we wzorze za pomocą linii oznaczających wartościowość.

13. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 13, w którym R''_1 oznacza heterocykliczny układ pierścieniowy o powyżej dwóch pierścieniach, zawierający 5-cio lub 6-cioczłonowy pierścień heterocykliczny o dwóch lub trzech członach pierścieniowych połączonych wiązaniami pojedynczymi i bezpośrednimi z grupami metylobenzenowymi oraz zawierający co najmniej jeden atom azotu związany wyłącznie w pierścieniu a X oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę metoksy lub grupę metylową, zaś n oznacza liczbę 2 lub 3.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 32, w którym Y_1 oznacza atom tlenu lub siarki, a symbol o wzorze 44a oznacza, że podstawnikiem jest albo atom wodoru albo grupa metylowa, przy czym w całej cząsteczce związku o wzorze 32 jest obecna co najmniej jedna grupa metylowa.

15. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 15, w którym R''' oznacza grupę benzenową, a X oznacza atom wodoru, atom chloru lub grupę metylową.

16. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 16, w którym X_0 , X_1 , X_2 , X'_1 oraz X'_2 oznaczają grupy metylowe lub atomy wodoru.

17. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 21.

18. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się związek o wzorze 20 lub jego analogi naftyłowe o wzorze 20a.

19. Sposób według zastrz. 1—18, **znamienny tym**, że jako zasadę Schiffa stosuje się związek azometynowy, otrzymywany przez kondensację aldehydu o charakterze anomatycznym z pierwszorzędową aminą, której grupa aminowa jest związana z trzeciorzędowym atomem węgla.

20. Sposób według zastrz. 1—18, **znamienny tym**, że jako zasadę Schiffa stosuje się anil aldehydu o wzorze 46, w którym h oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, a Ar' oznacza resztę naftyłową lub dwufenyłową.

21. Sposób według zastrz. 1—18, **znamienny tym**, że jako zasadę Schiffa stosuje się aldehydoanil o wzorze 45, w którym symbole k lub l oznaczają atomy wodoru, atomy chloru, lub grupę metoksy lub znajdujące się w sąsiednich położeniach symbole k i l razem tworzą grupę $-O-CH_2-O-$, zaś h oznacza atom wodoru lub atom chlorowca.

22. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1—21, **znamienny tym**, że jako silnie zasadowy związek alkaliczny stosuje się związek metalu alkalicznego lub związek amoniowy o zasadowości równej co najmniej zasadowości wodorotlenku litowego.

23. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1—21, **znamienny tym**, że jako silnie zasadowy związek alkaliczny stosuje się związek metalu alkalicznego o wzorze $\text{KOCm}_{-1}\text{H}_{2m-1}$, w którym m oznacza liczbę całkowitą o wartości najwyższej 6.

24. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że jako silnie zasadowy związek alkaliczny stosuje się III-rzęd. butylan potasowy.

25. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że jako silnie zasadowy związek alkaliczny stosuje się wodorotlenek potasowy o zawartości wody 0—10%.

ERRATA

W łamie 12, w wierszu 59 od góry

jest: węglowodanów

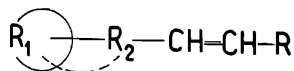
powinno być: węglowodorów

—.—

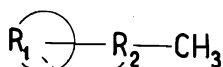
W łamie 27, w wierszu 27 od góry

jest: z czterochloroetyleny

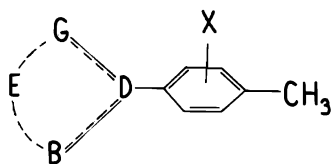
powinno być: z o-dwuchlorobenzenu



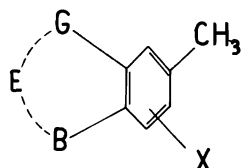
Wzór 1



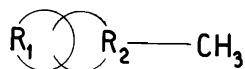
Wzór 2



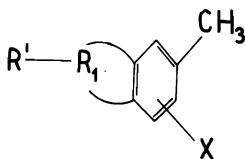
Wzór 3



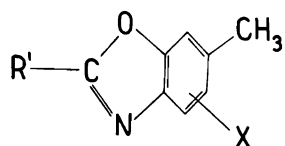
Wzór 4



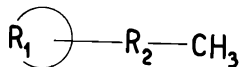
Wzór 5



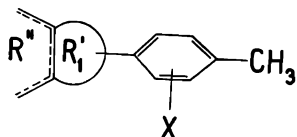
Wzór 6



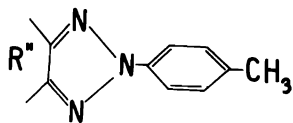
Wzór 7



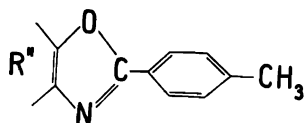
Wzór 8



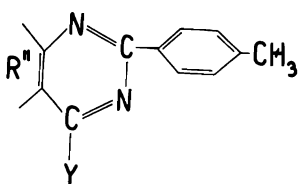
Wzór 9



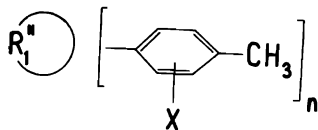
Wzór 10



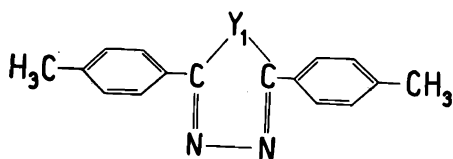
Wzór 11



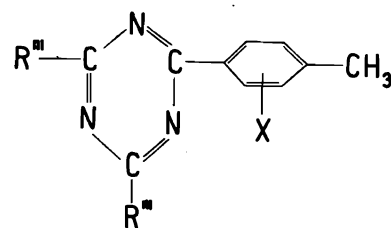
Wzór 12



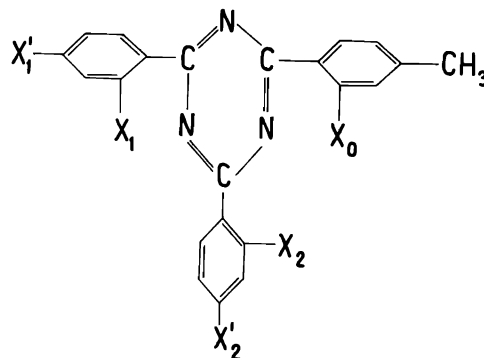
Wzór 13



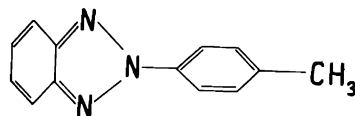
Wzór 14



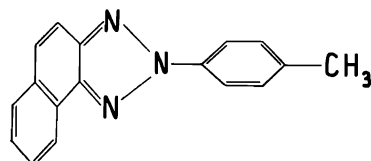
Wzór 15



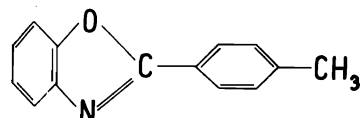
Wzór 16



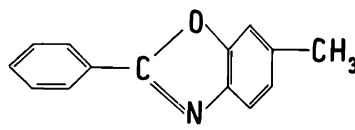
Wzór 17



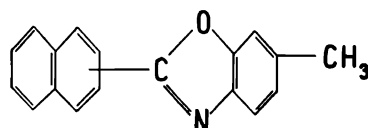
Wzór 18



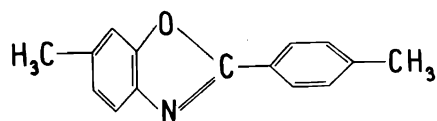
Wzór 19



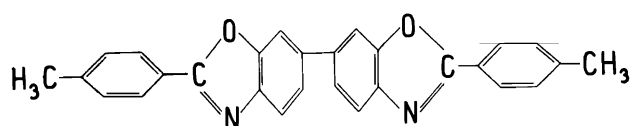
Wzór 20



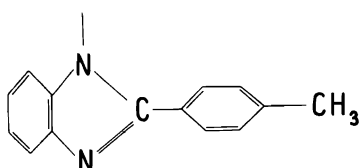
Wzór 20a



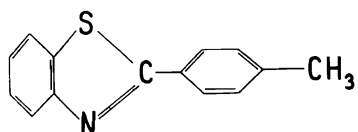
Wzór 21



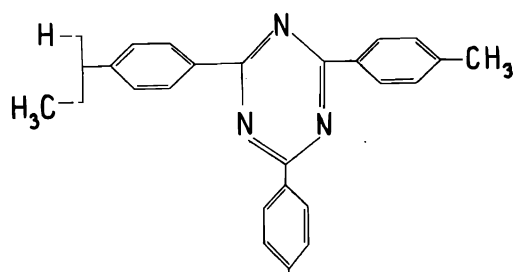
Wzór 22



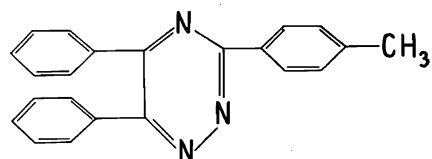
Wzór 23



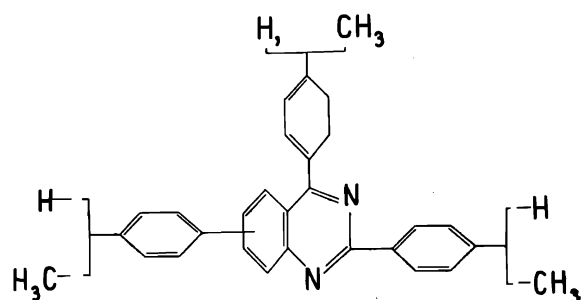
Wzór 24



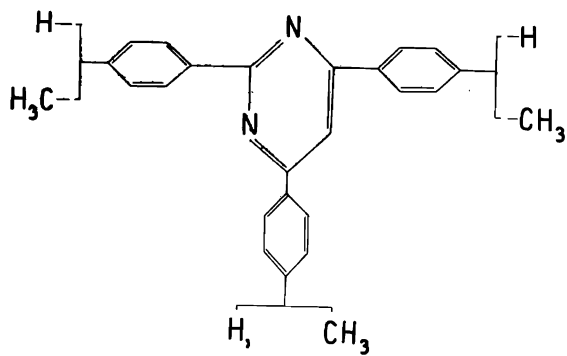
Wzór 25



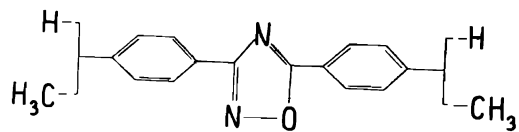
Wzór 26



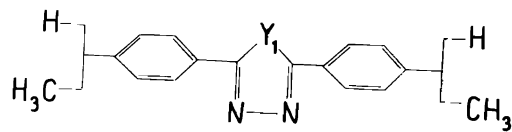
Wzór 27



Wzór 28



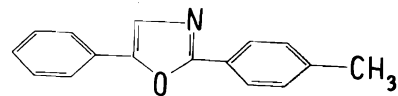
Wzór 31



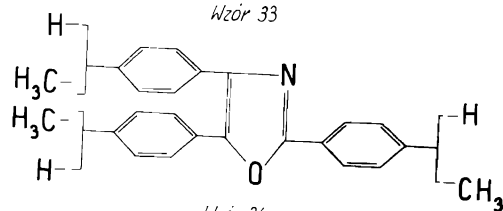
Wzór 32



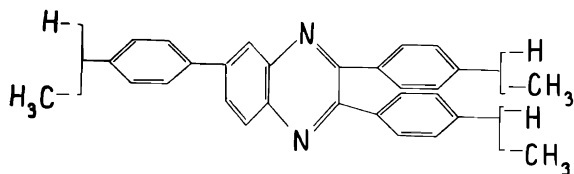
Wzór 29



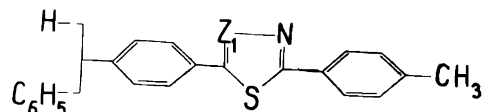
Wzór 33



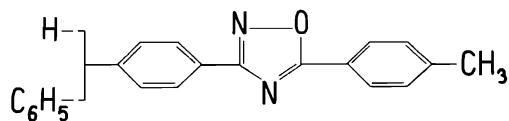
Wzór 34



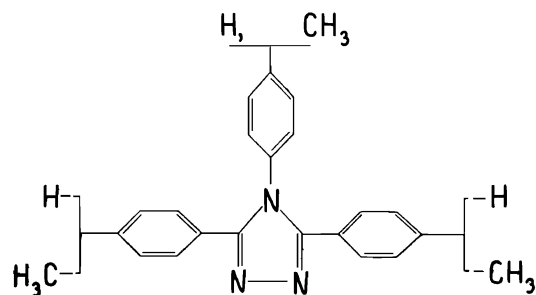
Wzór 30



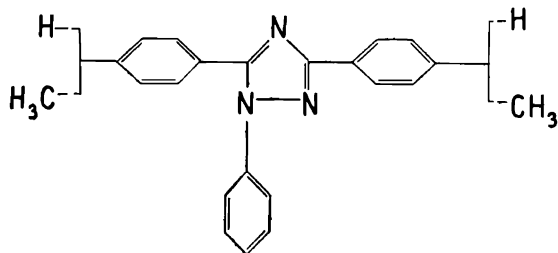
Wzór 35



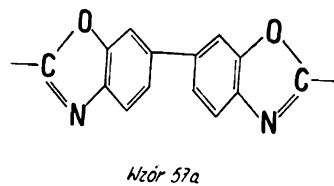
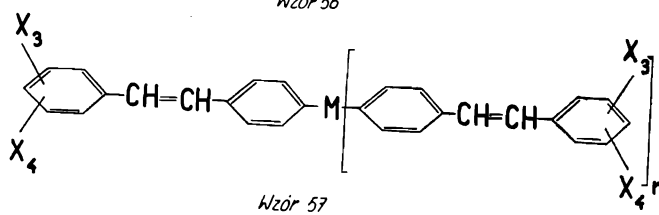
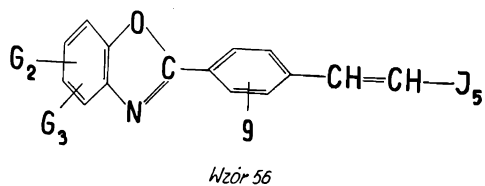
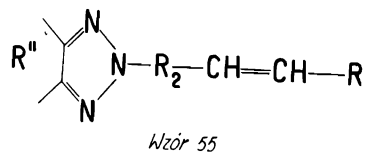
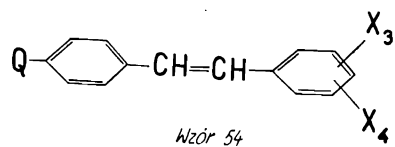
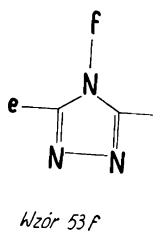
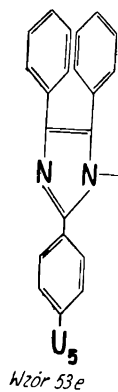
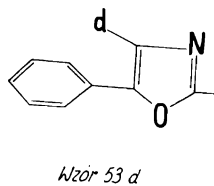
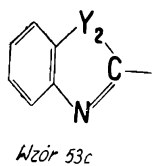
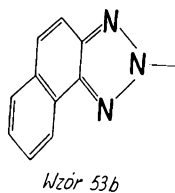
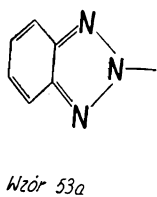
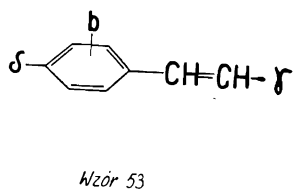
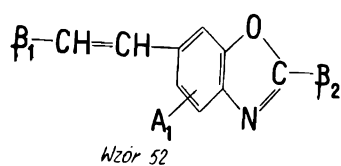
Wzór 36

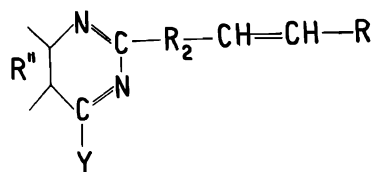


Wzór 37

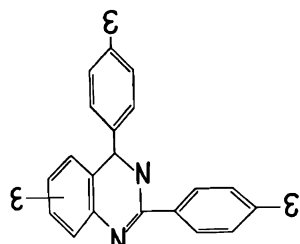


Wzór 38

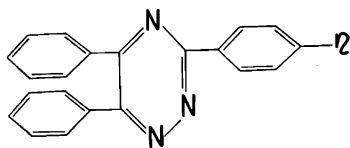




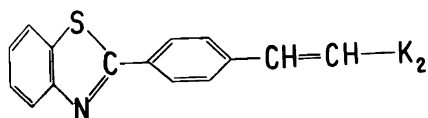
Wzór 58



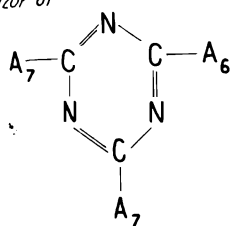
Wzór 59



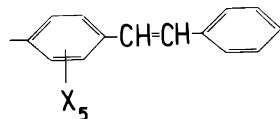
Wzór 60



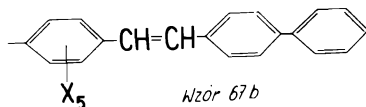
Wzór 61



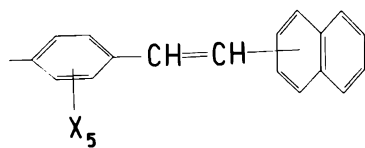
Wzór 67



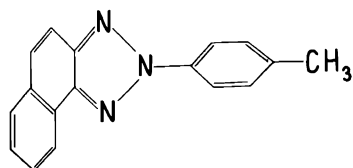
Wzór 67a



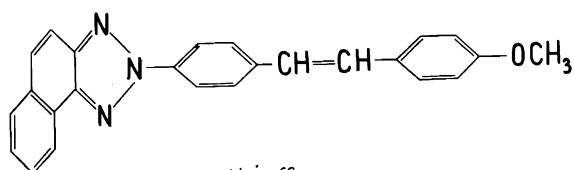
Wzór 67b



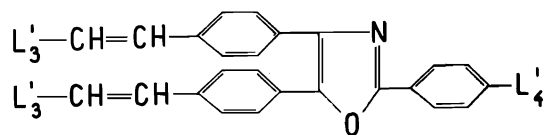
Wzór 67c



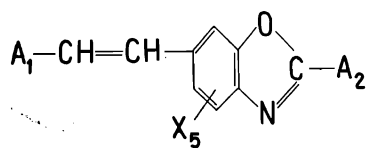
Wzór 68



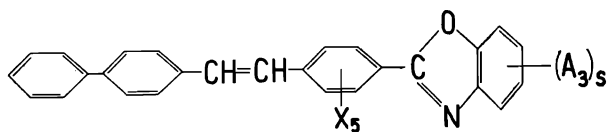
Wzór 69



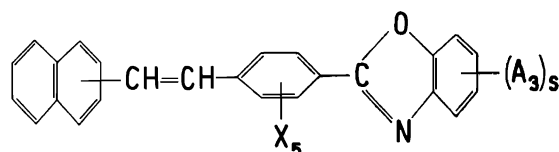
Wzór 62



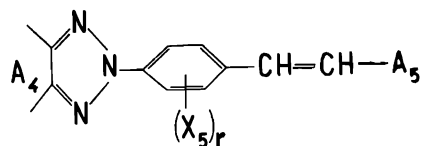
Wzór 63



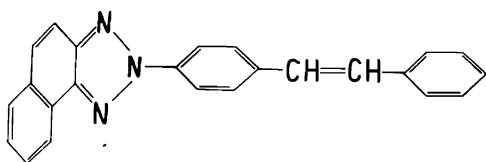
Wzór 64



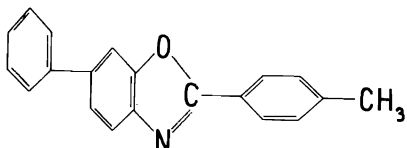
Wzór 65



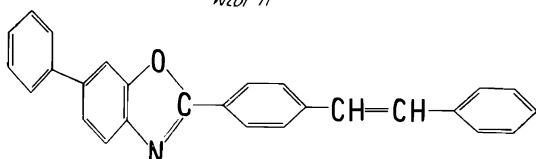
Wzór 66



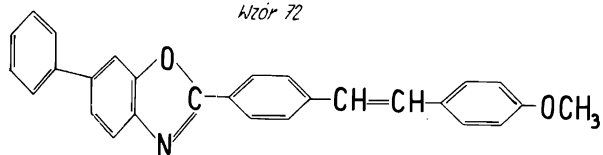
Mzör 70



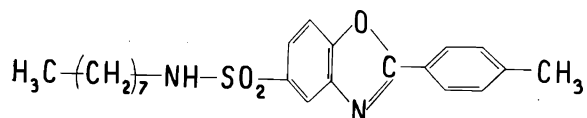
Mzör 71



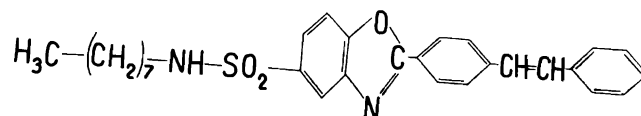
Mzör 72



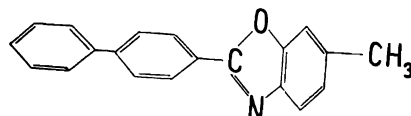
Mzör 73



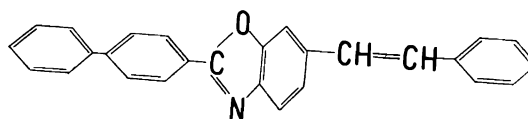
Mzör 74



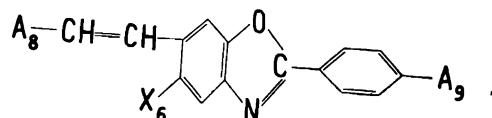
Mzör 75



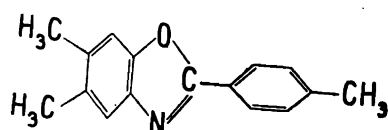
Mzör 76



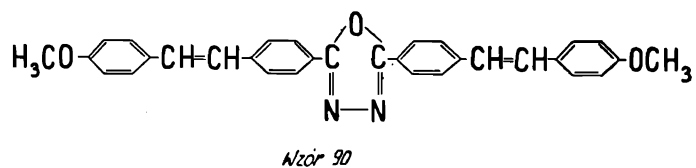
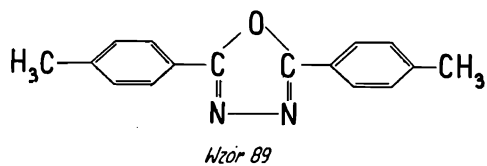
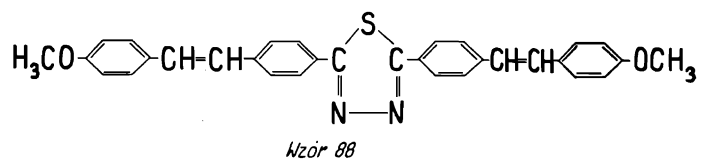
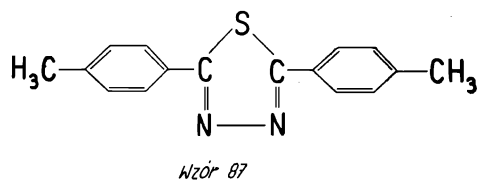
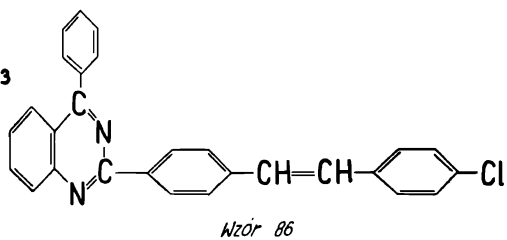
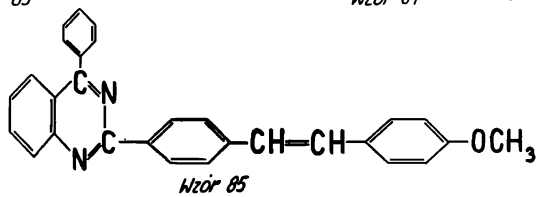
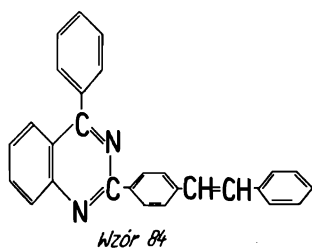
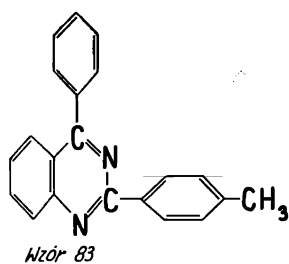
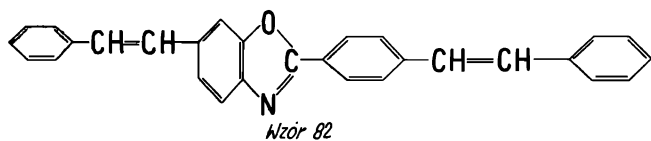
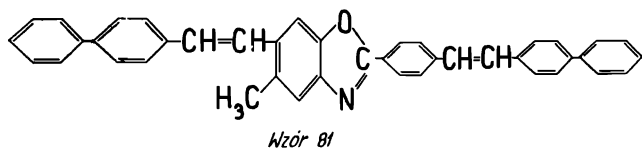
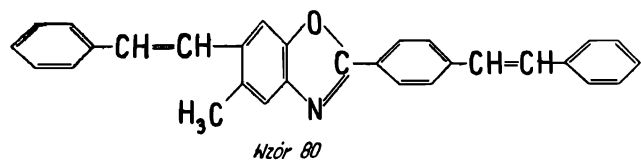
Mzör 77

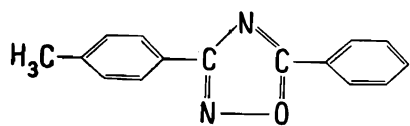


Mzör 78

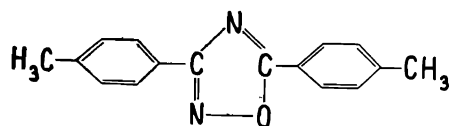


Mzör 79

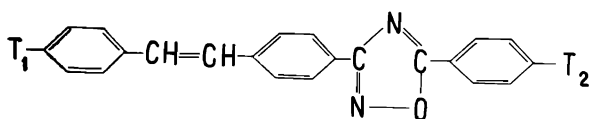




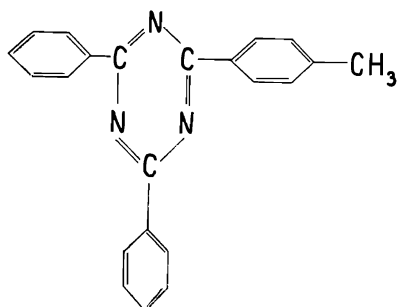
Wzór 91



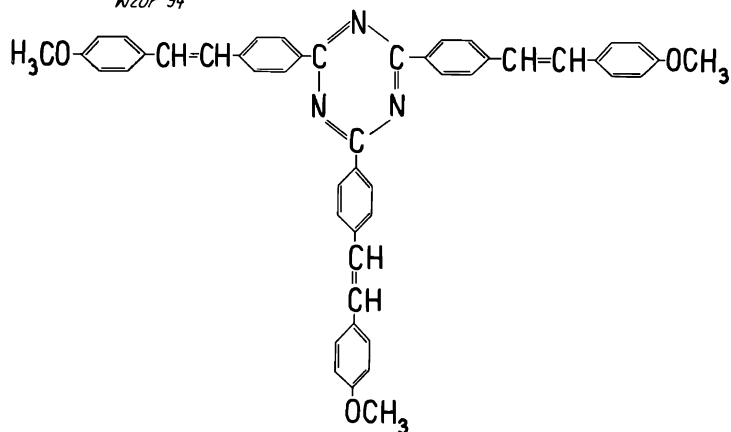
Wzór 92



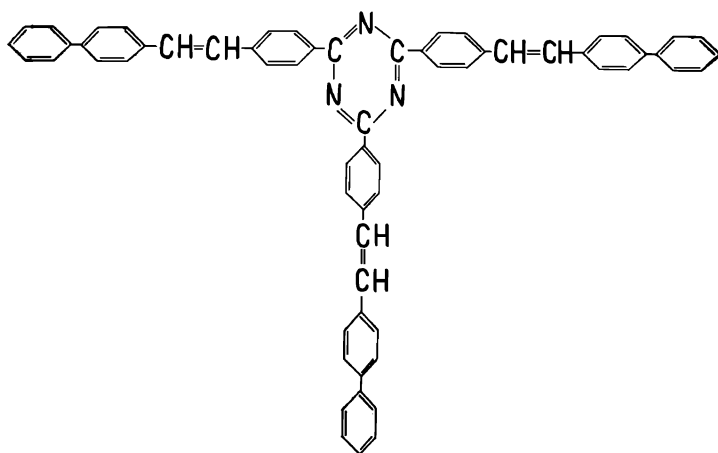
Wzór 93



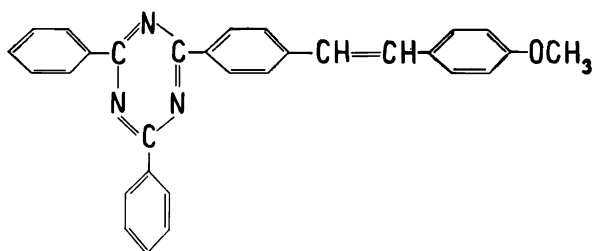
Wzór 94



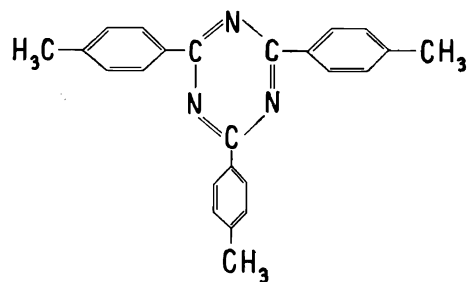
Wzór 98



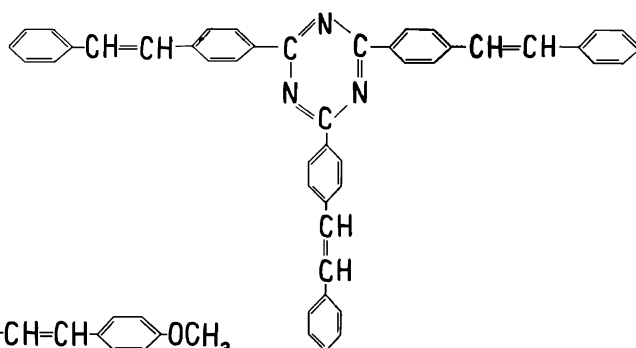
Wzór 99



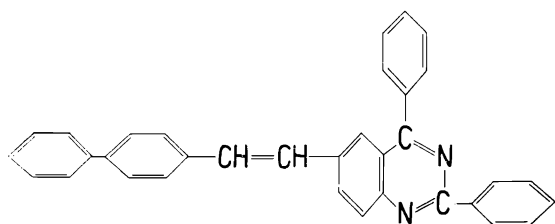
Wzór 95



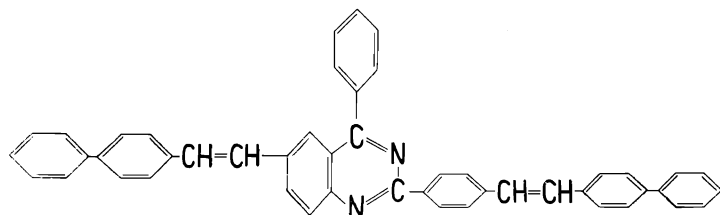
Wzór 96



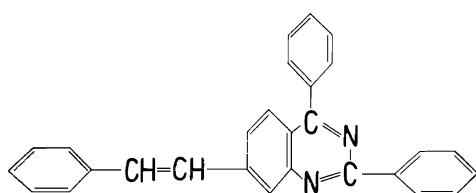
Wzór 97



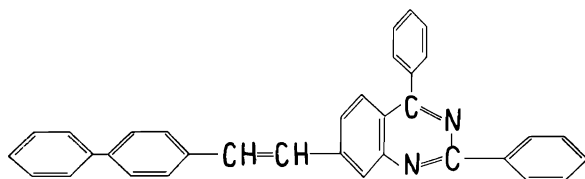
Wzör 109



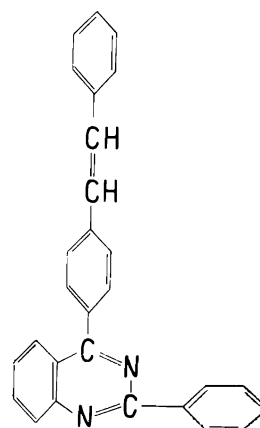
Wzör 110



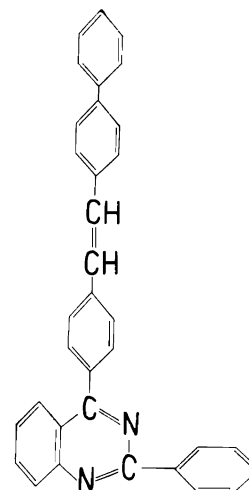
Wzör 111



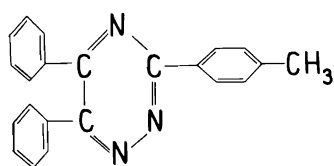
Wzör 112



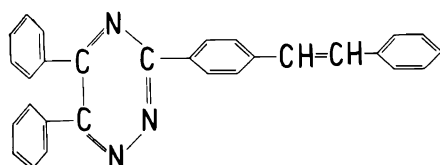
Wzör 113



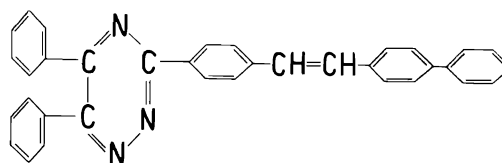
Wzör 114



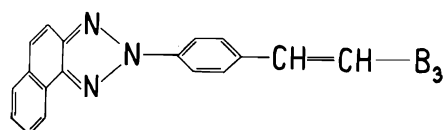
Wzör 115



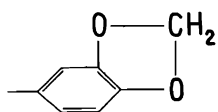
Wzör 116



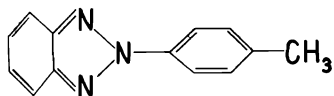
Wzör 117



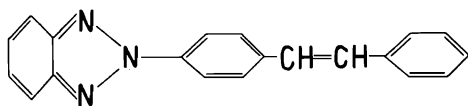
Wzör 118



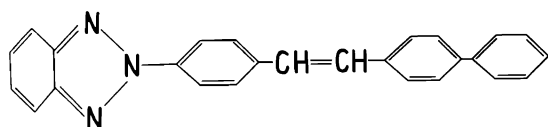
Wzór 119



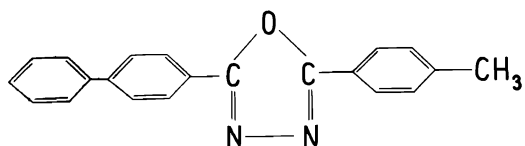
Wzór 120



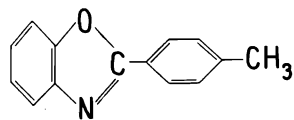
Wzór 121



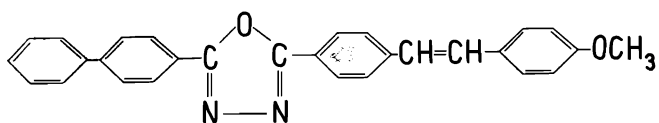
Wzór 122



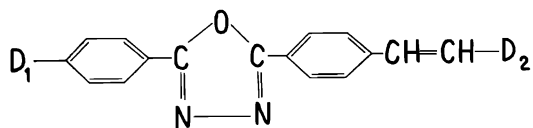
Wzór 123



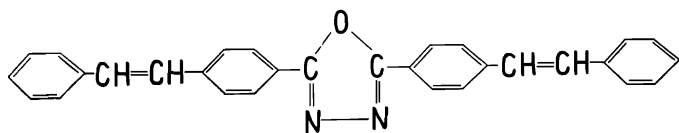
Wzór 129



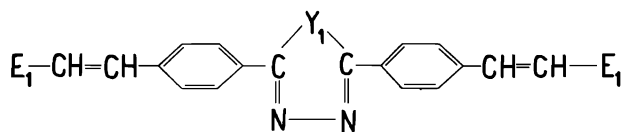
Wzór 124



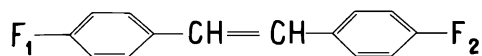
Wzór 125



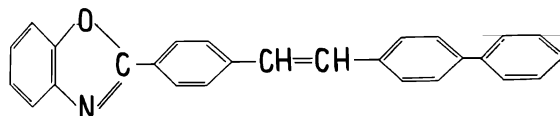
Wzór 126



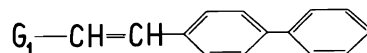
Wzór 127



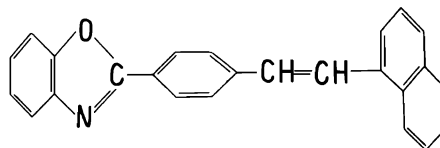
Wzór 128



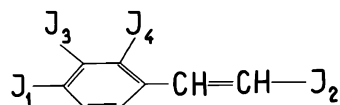
Wzór 130



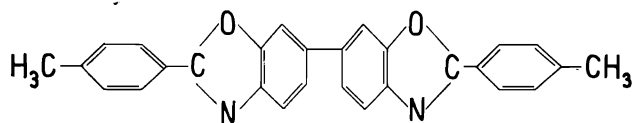
Wzór 131



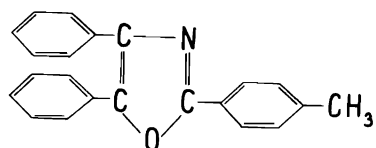
Wzór 132



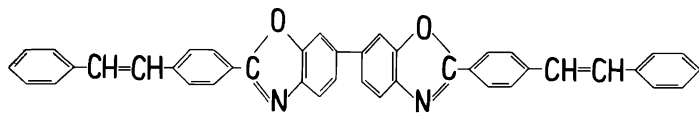
Wzór 133



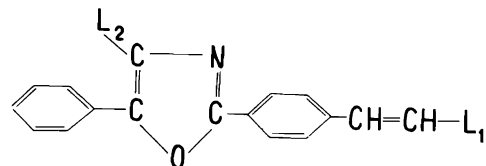
Wzór 134



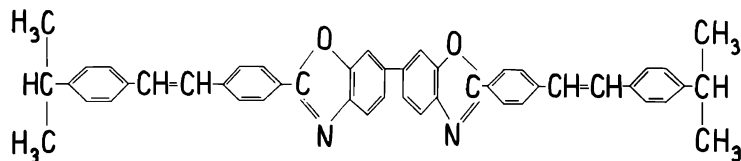
Wzór 142



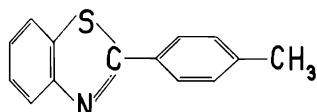
Wzór 135



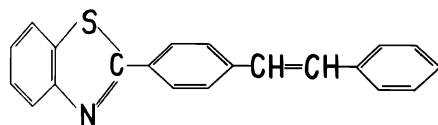
Wzór 143



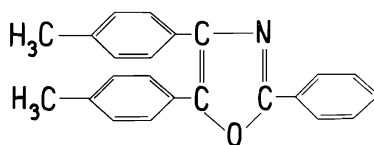
Wzór 136



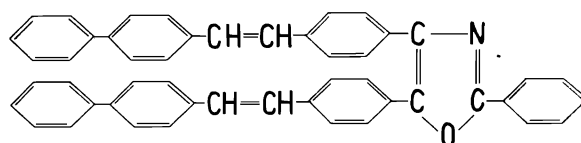
Wzór 137



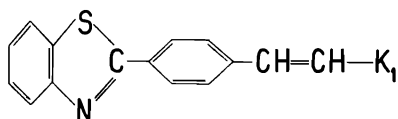
Wzór 138



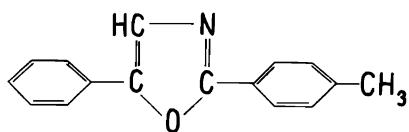
Wzór 144



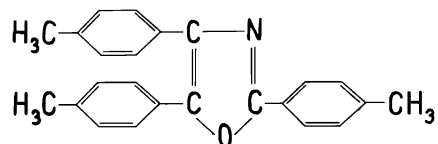
Wzór 145



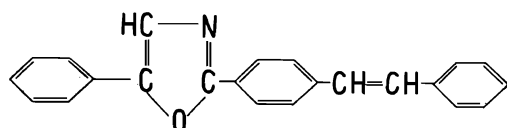
Wzór 139



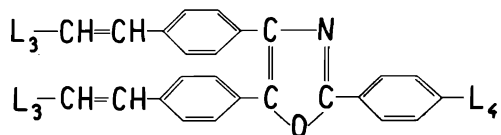
Wzór 140



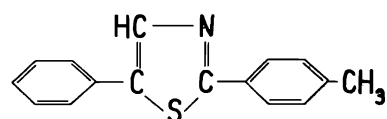
Wzór 146



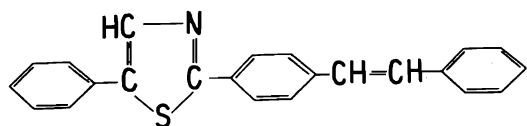
Wzór 141



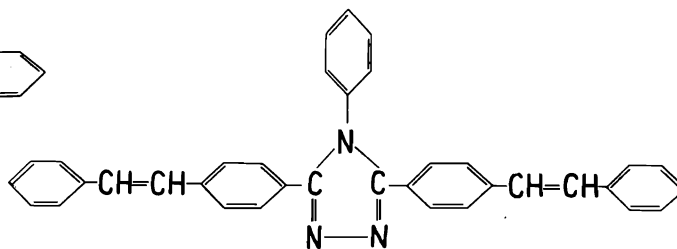
Wzór 147



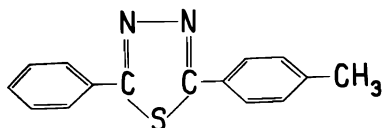
Wzór 148



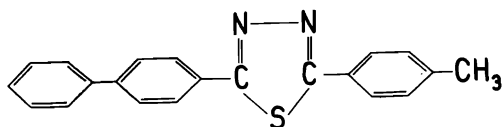
Wzór 149



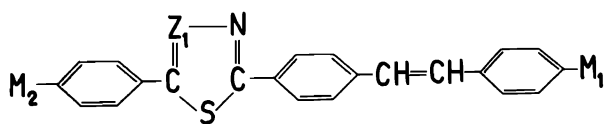
Wzór 157



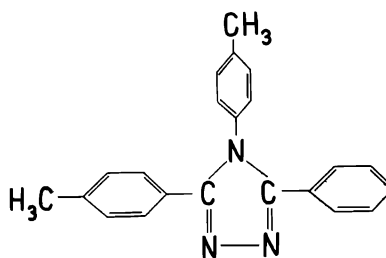
Wzór 150



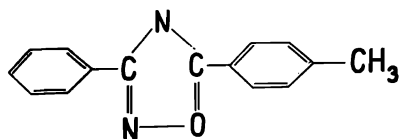
Wzór 151



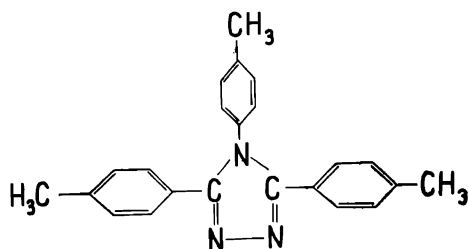
Wzór 152



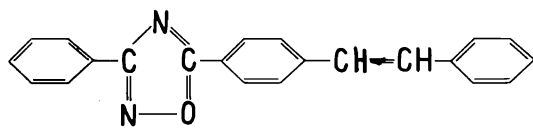
Wzór 158



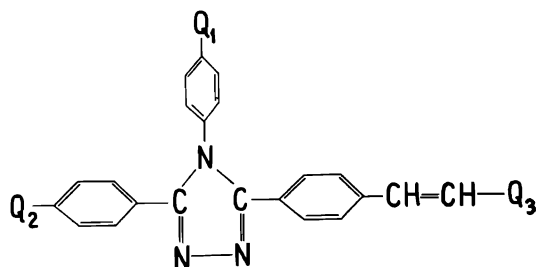
Wzór 153



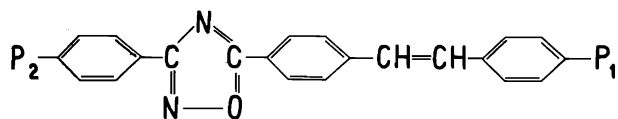
Wzór 159



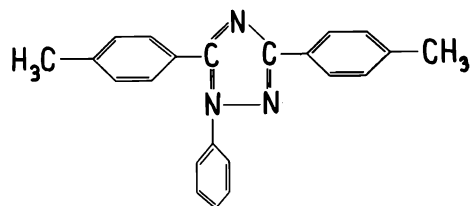
Wzór 154



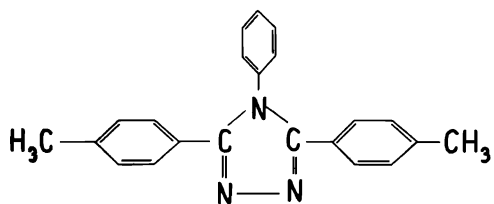
Wzór 160



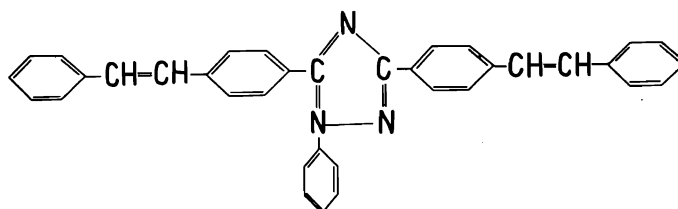
Wzór 155



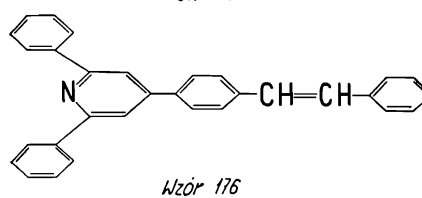
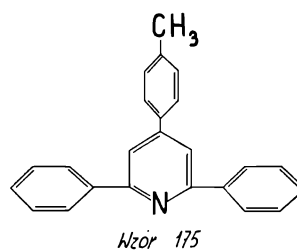
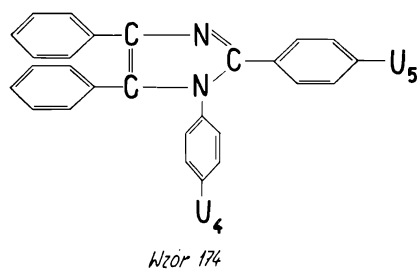
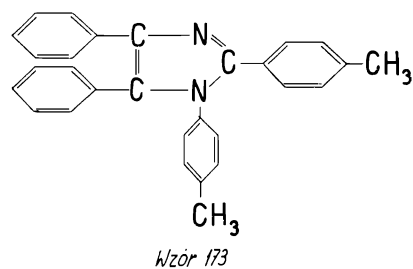
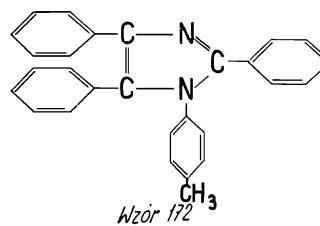
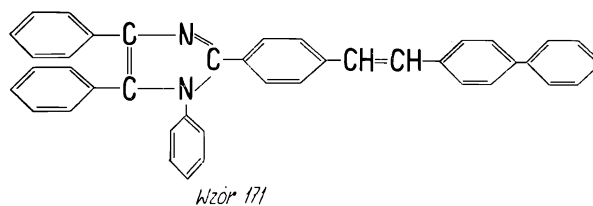
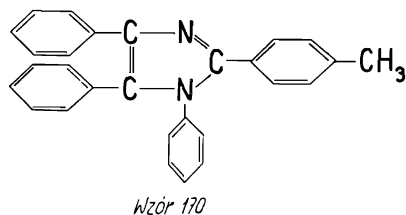
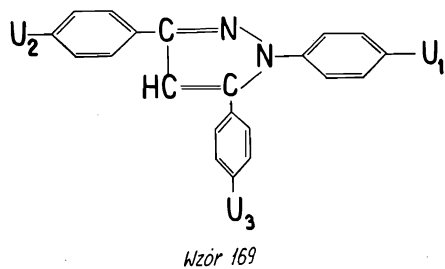
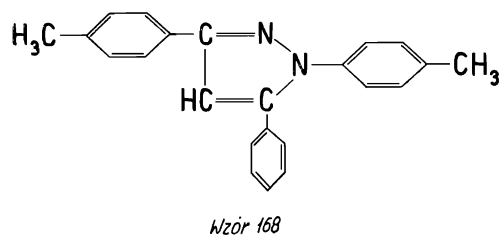
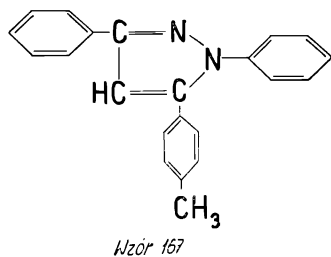
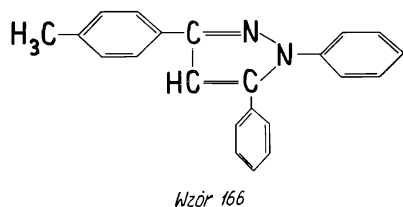
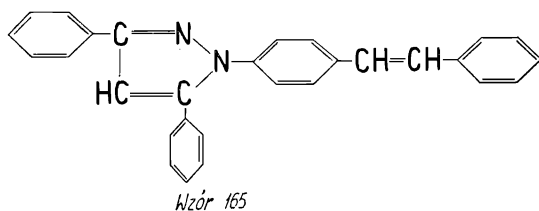
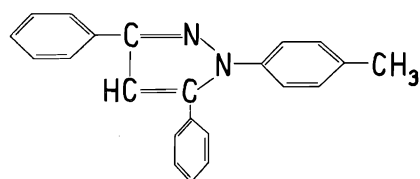
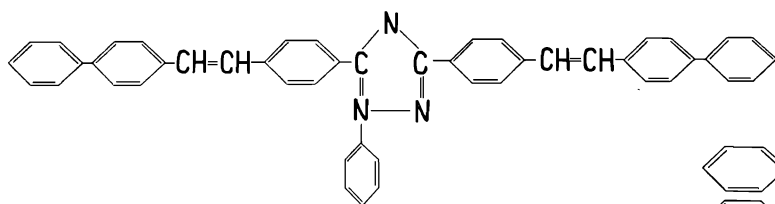
Wzór 161

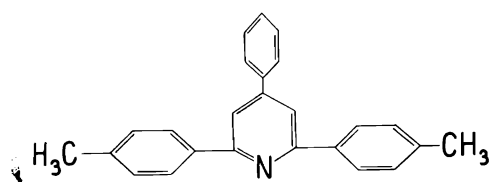


Wzór 156

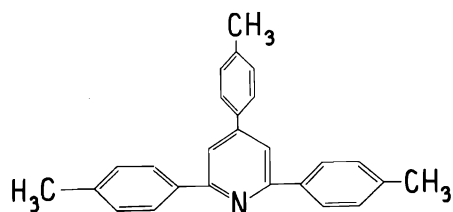


Wzór 162

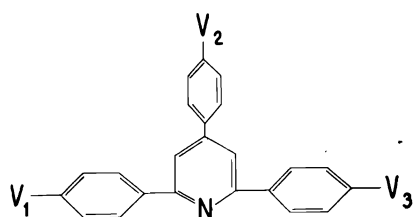




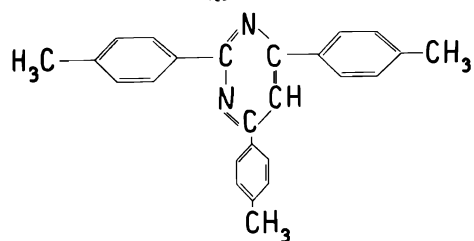
Wzör 177



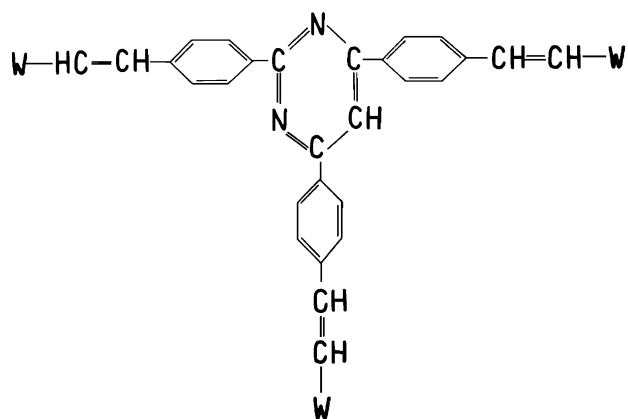
Wzör 178



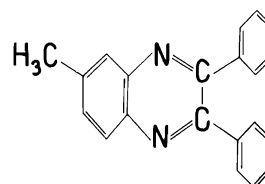
Wzör 179



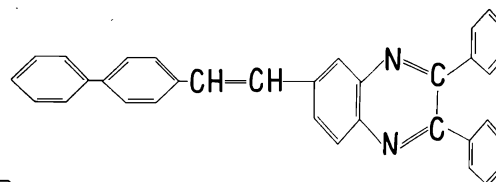
Wzör 180



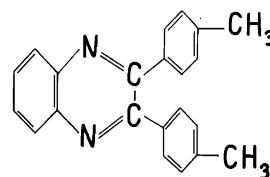
Wzör 182



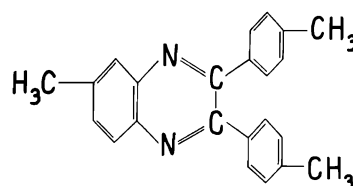
Wzör 183



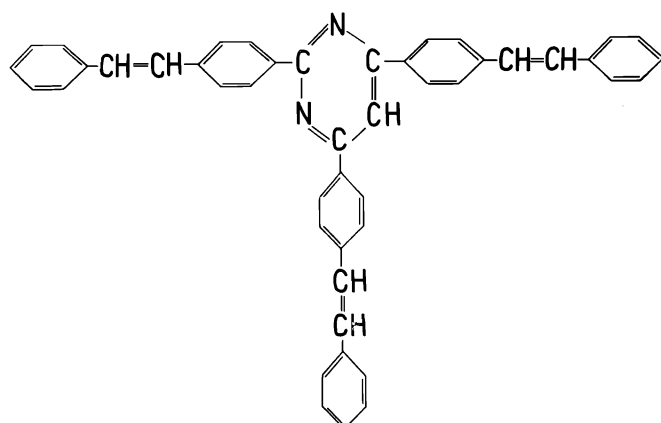
Wzör 184



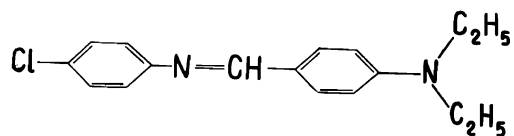
Wzör 185



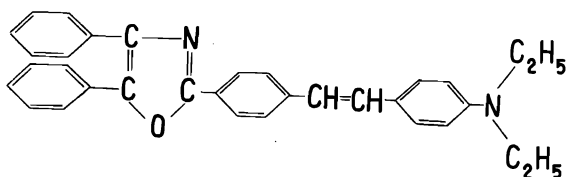
Wzör 186



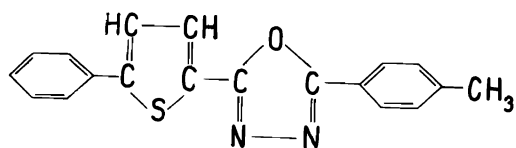
Wzör 181



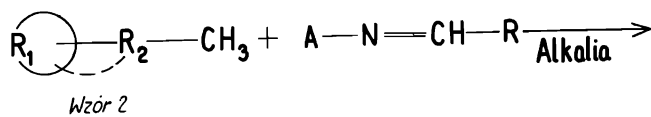
Wzór 191



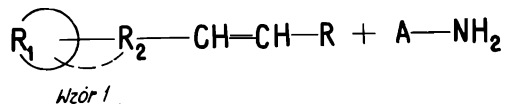
Wzór 192



Wzór 193

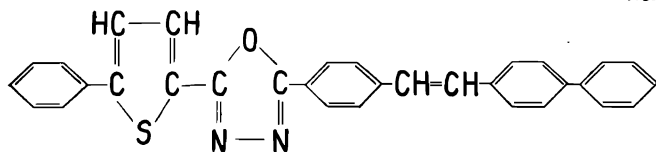


Wzór 2

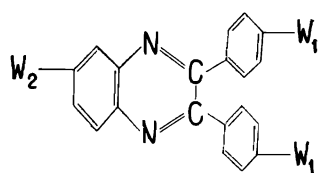


Wzór 1

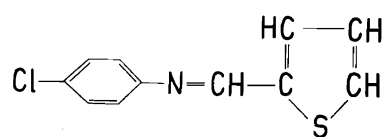
Schemat



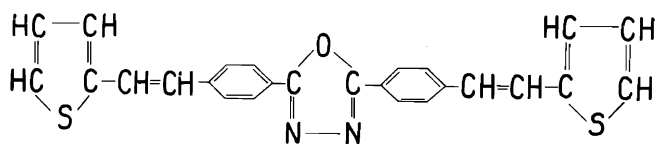
Wzór 194



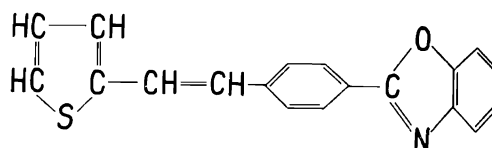
Wzór 187



Wzór 188



Wzór 189



Wzór 190