



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 604**

51 Int. Cl.:  
**C07D 263/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06118403 .2**

96 Fecha de presentación : **29.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1801107**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **Proceso para la preparación de fenilenobisoxazolinás.**

30 Prioridad: **23.12.2003 DE 103 60 757**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.11.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.11.2009**

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es: **Meyer, Oliver;**  
**Neumann, Manfred y**  
**Kirchhoff, Jochen**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

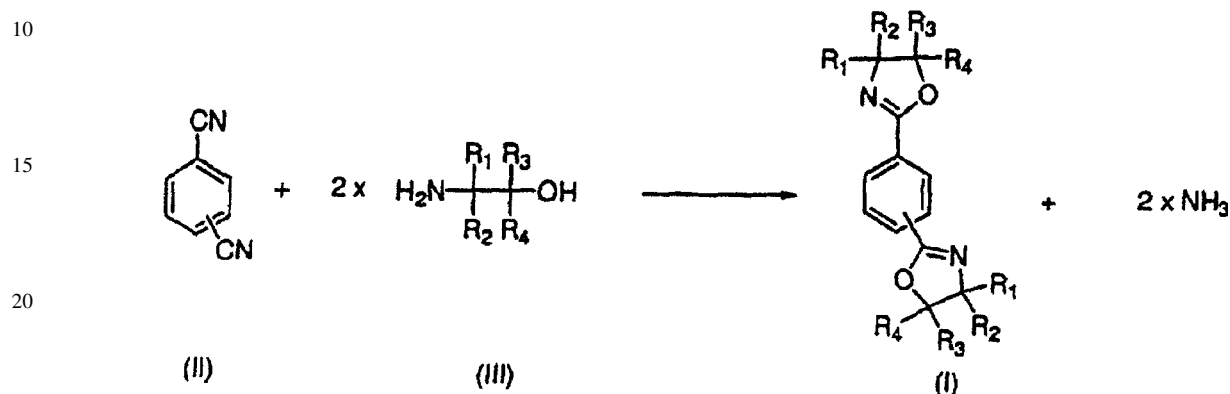
**ES 2 329 604 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de fenilenobisoxazolininas.

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de fenilenobisoxazolininas (I), particularmente de 2,2'-(1,4-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol] y 2,2'-(1,3-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol], por transformación de tereftalodinitrilo o isoftalodinitrilo (II) con 1,2-aminoalcoholes (III) según la ecuación general



25 donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, iguales o diferentes unos de otros, pueden significar hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o isopropilo.

30 Las fenilenobisoxazolininas asequibles por el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse, entre otras cosas, como prolongadores de cadenas o estabilizadores en polímeros, especialmente en poliésteres y poli-amidas (Journal of Applied Polymer Science 1997, 65, 1813-1819; WO 0166633; WO 9634909).

Por la bibliografía son conocidas por los expertos numerosas vías de síntesis para la preparación de fenilenobisoxazolininas.

35 Como particularmente ventajosa se ha comprobado la síntesis en una sola etapa de estos compuestos a partir de tereftalodinitrilo o isoftalodinitrilo y un 1,2-aminoalcohol sustituido discrecionalmente. Aunque la ciclación, particularmente en el caso de nitrilos aromáticos, transcurre incluso sin catalizador (DE 21 35 644), una síntesis económica es posible solamente por vía catalítica.

40 Como catalizadores para la reacción arriba descrita pueden servir por ejemplo de acuerdo con DE 21 58 615, DE 21 27 776, CA-Nr.94: 15 708 sales de ácidos inorgánicos u orgánicos de metales del grupo 1°, 2°, 11° (IB) y 12° (IIB) del Sistema Periódico. En la mayoría de los casos se emplean en este contexto los catalizadores conocidos por los expertos cloruro de cinc, acetato de cinc, acetato de níquel o acetato de cadmio. Adicionalmente, de acuerdo con US 3741961 pueden emplearse también p.ej. catalizadores de cobalto, cromo, hierro y cobre para la heterociclación deseada.

45 Inconveniente de todos estos procesos es por una parte el empleo de compuestos de metales pesados muy tóxicos en algunos casos. Por otra parte, las sales de metales pesados empleadas son sólo solubles en pequeña proporción en la mezcla de reacción y, particularmente en el caso de productos de fenilenobisoxazolinina sólidos, no pueden separarse del producto por simple filtración, como se comprobó en este caso, en contraposición a la afirmación de DE 21 58 615 (página 5), según el cual la separación de los catalizadores no habría ocasionado supuestamente dificultad alguna. En la mayoría de los casos es por tanto necesario para la separación del catalizador por disolución un tratamiento acuoso, en el cual se produce una corriente de agua residual cargada de metal pesado, que debe eliminarse de modo intensivo en costes.

Adicionalmente, sobre todo el proceso según DE 21 27 776, presenta rendimientos bajos, de aprox. 30-60% y tiempos de reacción muy largos, de hasta 25 horas.

60 Documentos de patente más recientes describen el empleo de complejos de los metales nobles Ru o Rh como catalizadores apropiados para la síntesis de oxazolininas, como por ejemplo JP 06056803. Estos compuestos son sin embargo demasiado caros para una producción de los compuestos objetivo a escala industrial.

65 El hecho de que para la aceleración de la mezcla de reacción se emplea el aminoalcohol respectivo preferiblemente en exceso corresponde a la técnica anterior. Un reciclado de los excesos empleados no se describe sin embargo en los puntos de bibliografía mencionados anteriormente. En caso de un tratamiento acuoso, el aminoalcohol en exceso va a parar hasta ahora junto con el catalizador a la corriente de agua residual.

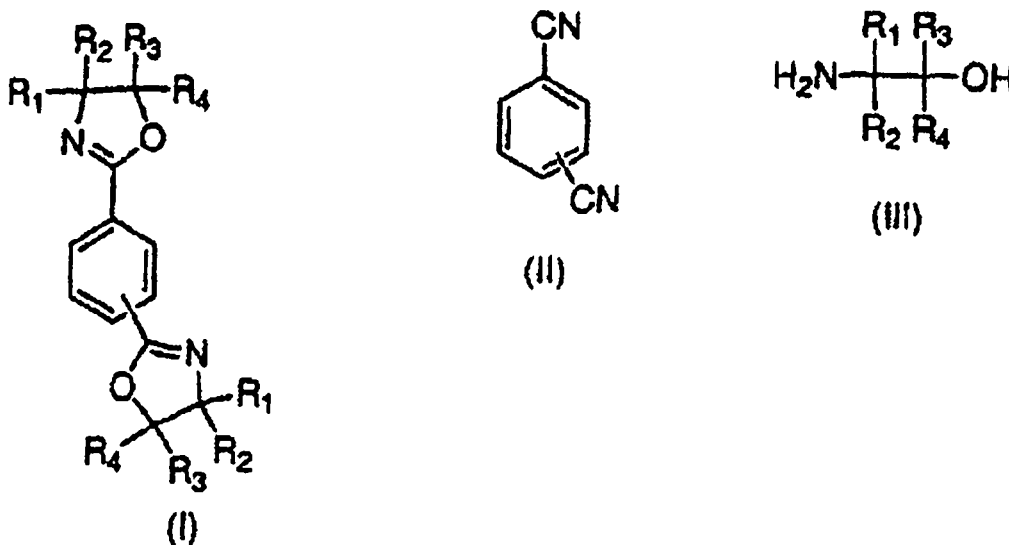
En la bibliografía no se describe, en relación con las materias primas, ningún orden de dosificación o modo de dosificación. No obstante, se sabe que en el caso de la reacción de dinitrilo con aminoalcohol con o sin catalizador se llega a la formación de subproductos orgánicos intensamente coloreados (cromóforos), lo que se ha comprobado una vez más en la revisión de DE 21 58 615 mencionada más adelante. Esto conduce a problemas, particularmente en el caso de productos difícilmente solubles, como el 2,2'-(1,4-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol], dado que el producto coloreado no puede purificarse por métodos convencionales como p.ej. recristalización. Puesto que tales coloraciones del producto, aun cuando las mismas se presentan solamente en trazas en los productos o mezclas subsiguientes, particularmente en el caso de aplicaciones de polímeros, se propagan y conducen a efectos inconvenientes, dichas coloraciones son indeseables.

Persistía por tanto el objetivo de proporcionar un proceso realizable en escala industrial, que resuelva los problemas mencionados anteriormente y permita preparar fenilenobisoxazolininas particularmente incoloras con recirculación de los excesos de reactivos empleados y opcionalmente de los disolventes utilizados con ayuda de catalizadores disponibles lo menos tóxicos posible y con rendimientos espacio-temporales lo más altos posible.

Adicionalmente, en un proceso de este tipo debería poder prescindirse del empleo de agua o mezclas acuosas durante el acabado, y evitarse los inconvenientes de los procesos convencionales.

Estos y otros objetivos no mencionados explícitamente que sin embargo son deducibles o inferibles sin más de las ideas aquí expuestas, se resuelven por un proceso según la reivindicación 1. Formas y modificaciones convenientes del proceso correspondiente a la invención se ponen bajo protección en las reivindicaciones subordinadas referidas a la reivindicación 1.

Así pues, para la preparación de 1,3-fenileno-bisoxazolininas y 1,4-fenilenobisoxazolininas de la fórmula general I por transformación de un dinitrilo aromático de la fórmula general II con un 2-aminoalcohol de la fórmula general III



donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  pueden ser iguales o diferentes unos de otros y pueden significar en cada caso hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, en presencia de un catalizador apropiado, se emplea un proceso en el cual el catalizador, el aminoalcohol y opcionalmente un disolvente adecuado se llevan inicialmente a la temperatura de reacción y se dosifica el dinitrilo empleado en cada caso, consiguiéndose de modo totalmente inesperado resolver los inconvenientes de la técnica anterior detallados anteriormente.

En este contexto, es ventajoso que el dinitrilo empleado en cada caso se añada en forma sólida, en estado de masa fundida o disuelto en un disolvente apropiado.

Por el modo operativo correspondiente a la invención se mantiene además baja la concentración de dinitrilo aromático en la mezcla de reacción durante la reacción total, lo cual, en contraposición a la adición técnicamente sencilla en sí misma del aminoalcohol al dinitrilo añadido previamente o a la carga previa total de las materias primas contribuye evidentemente a que se forme una proporción mucho menor de subproductos coloreados. De acuerdo con la invención, los productos se obtienen en condiciones de alta pureza como cristales incoloros, sin que sea necesario un paso adicional de purificación.

Se ha comprobado ventajoso en este caso el empleo de compuestos de cinc como catalizador, pudiendo emplearse tanto un solo compuesto de cinc como una mezcla de varios compuestos de cinc juntos. Se emplean preferiblemente en este caso sales carboxilato de cinc de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con 2 a 10 átomos de carbono, que

## ES 2 329 604 T3

5 pueden ser tanto ramificadas como lineales, como por ejemplo acetato de cinc, propionato de cinc, n-butilato de cinc, isobutilato de cinc, etc. o 2-etilhexanoato de cinc, que pueden emplearse respectivamente como componente individual o como mezcla de varios componentes. No obstante, se prefiere muy particularmente en este caso el empleo de 2-etilhexanoato de cinc como catalizador. Como 2-aminoalcohol se emplea de acuerdo con la invención preferiblemente

Las sales carboxilato de cinc a utilizar preferiblemente ofrecen la ventaja de mayor actividad catalítica junto con la menor toxicidad posible y susceptibilidad de manejo sencilla, al mismo tiempo que una disponibilidad satisfactoria.

10 La relación molar de aminoalcohol a dinitrilo es en este contexto como mínimo 2:1. Preferiblemente, el aminoalcohol se emplea, no obstante, en una relación molar de 4 a 8 veces, referida al dinitrilo. Con ello, la concentración de dinitrilo durante la reacción se mantiene adicionalmente baja.

15 La reacción se realiza de acuerdo con la invención en el intervalo de temperatura de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 200°C, preferiblemente a 100°C hasta 150°C, pero particularmente a una temperatura de 120°C a 140°C.

20 Dependiendo del sustrato y de las circunstancias técnicas, la reacción se efectúa preferiblemente a presiones de aproximadamente 0,5 bara (= bar absoluto) hasta 10 bara.

En este contexto ello es ventajoso, particularmente en el modo de operación a baja presión (referida a la presión normal), para separar así más rápidamente el gas residual que se forma.

25 La reacción se realiza sin embargo de modo muy particularmente preferido a la presión normal, dado que en este caso es necesario el gasto mínimo.

30 La reacción puede efectuarse con o sin disolvente. En este contexto, los disolventes apropiados deben ser inertes en las condiciones de reacción seleccionadas y formar preferiblemente un azeótropo con el aminoalcohol empleado, que se separa de nuevo en sus componentes a la temperatura ambiente. De acuerdo con la invención, se prefieren en este contexto hidrocarburos aromáticos o compuestos de la clase de los éteres, que exhiben particularmente en el caso de la utilización de 2-aminoetanol las propiedades deseadas.

35 Durante la síntesis y el aislamiento de las fenilenobisoxazolininas no se añade preferiblemente cantidad alguna de agua. Generalmente es ventajoso separar el aminoalcohol en exceso durante y/o a continuación de la reacción, preferiblemente por destilación azeotrópica con un disolvente apropiado.

40 En este caso, el aminoalcohol en exceso puede aislarse sin tratamiento acuoso por destilación azeotrópica con un disolvente apropiado como p.ej. tolueno, xileno - en forma pura o como mezcla de isómeros - o dibutiléter en el caso de etanolamina en forma pura y reciclarse a la etapa de reacción o utilizarse de nuevo en mezclas de reacción posteriores. Así pues, se suprime por completo un tratamiento acuoso en el proceso correspondiente a la invención, lo cual constituye una gran ventaja, porque con ello se evita al mismo tiempo una evacuación o tratamiento de agua residual contaminada.

45 El tiempo total de reacción a elegir, con inclusión del tiempo de la adición de los reactivos, depende en este caso de la temperatura y puede alcanzar de acuerdo con la invención de 1 a 14 horas. En el caso de temperaturas de reacción de 100-150°C se aplican sin embargo preferiblemente tiempos totales de reacción de 1 a 4 horas, particularmente de 1,5 a aproximadamente 3 horas. Este tiempo de reacción relativamente corto significa una ventaja adicional frente a los procesos conocidos hasta ahora, como por ejemplo el del documento DE 2158615, en el cual deben aplicarse tiempos de reacción claramente más largos, de 6 ó 12 horas según el Ejemplo 1 ó 2.

50 De este modo se consigue aumentar de modo ventajoso los rendimientos espacio-temporales, lo que juega un papel muy importante para la rentabilidad de un proceso industrial.

55 La transformación correspondiente a la invención de dinitrilo con aminoalcohol puede realizarse tanto discontinuamente, como de modo parcialmente continuo o incluso continuamente. Esto puede manejarse de manera flexible dependiendo de las condiciones técnicas, lo que representa una importante ventaja adicional del proceso.

60 Puede ser además ventajoso, al final de la reacción y antes del enfriamiento de la mezcla de reacción añadir una cantidad adecuada de un promotor de disolución, a fin de que la mezcla de reacción forme una fase líquida homogénea a la temperatura ambiente. En este caso se emplean preferiblemente alcoholes alifáticos o cicloalifáticos de cadena corta lineales o ramificados, con una longitud de cadena de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, y particularmente isopropanol. De este modo se consigue separar sin problema alguno en un solo paso el producto a cristalizar, p.ej. por filtración de las aguas madres. El disolvente y el promotor de disolución pueden recuperarse de las aguas madres fácilmente por destilación y emplearse de nuevo en el proceso.

65 El proceso correspondiente a la invención conduce adicionalmente a productos con pureza extraordinaria, superior a 99,0%, incluso preferiblemente hasta superior a 99,5% que, sorprendentemente, no presentan coloración alguna, en contraposición a los productos de los procesos convencionales.

## ES 2 329 604 T3

Como indica además el ejemplo comparativo presentado como Ejemplo 1 según DE 21 5 816, el modo operativo indicado en dicho documento conduce a un producto claramente coloreado, en contraposición al proceso correspondiente a la invención.

5 Esto se aprecia claramente de modo particular en la comparación del grado de blancura relativo, medido según DIN 5033 (norma 45/0), en el cual el producto correspondiente a la invención, con valores de 75% u 82-92% da un resultado claramente mejor comparado con el producto del ejemplo comparativo que tiene un valor de sólo 39%. De acuerdo con la invención es posible obtener grados de blancura superiores a 70%, preferiblemente mayores que 80% y particularmente incluso mayores que 90%.

10 Los productos correspondientes a la invención pueden reutilizarse directamente por tanto sin gasto de purificación adicional alguno por ejemplo en polímeros - como se ha descrito al principio - lo que representa una ventaja considerable.

15 Adicionalmente se ha encontrado de modo inesperado que el 2-etilhexanoato de cinc líquido es extraordinariamente apropiado por regla general como catalizador para la síntesis de fenilenobisoxazolininas a partir de tereftalodinitrilo o isoftalodinitrilo. En comparación con el acetato de cinc, la reacción con 2-etilhexanoato de cinc es claramente más rápida. Así, por ejemplo la reacción de 1 equivalente molar (moleq) de tereftalodinitrilo con 2,28 moleq de etanolamina y 0,05 moleq de acetato de cinc dihidratado presentaba todavía, incluso después de más de 7 horas a 132° cantidades considerables del 4-(4,5-dihidro-2-oxazolil)-benzonitrilo formado como producto intermedio. Un ensayo correspondiente con 0,05 moleq de 2-etilhexanoato de cinc mostraba por el contrario ya al cabo de 5 horas conversión total. El empleo de 2-etilhexanoato de cinc hace posible por tanto una clara mejora del rendimiento espacio-temporal en comparación con el empleo convencional de acetato de cinc u otras sales de cinc difícilmente solubles. De acuerdo con la invención se emplea, referido al dinitrilo utilizado, 0,1-5% molar, preferiblemente 1-2% molar de 2-etilhexanoato de cinc.

Una ventaja adicional en el caso del empleo de 2-etilhexanoato de cinc es que éste queda en las aguas madres del sistema de reacción como catalizador soluble con relativa facilidad sin tratamiento acuoso durante la filtración del producto final, y por tanto puede separarse fácil y completamente.

30 El 2-etilhexanoato de cinc puede emplearse por tanto ventajosamente como catalizador en todos los procesos para la preparación de 1,3-fenilenobisoxazolininas y de 1,4-fenilenobisoxazolininas de la fórmula general I por transformación de un dinitrilo aromático de la fórmula general II con un aminoalcohol de la fórmula general III y consigue particularmente los objetivos de un rendimiento espacio-temporal mejorado, una separación mejorada del catalizador, el acabado exento de agua y la aplicabilidad en escala industrial. Por consiguiente, es un aspecto adicional de la invención un proceso según la reivindicación 22.

Los ejemplos siguientes deben ilustrar adicionalmente el proceso correspondiente a la invención, sin limitarlo, no obstante, a las circunstancias mencionadas especialmente.

40 En este contexto se emplearon los métodos de determinación analíticos siguientes:

### 1. Pureza del producto por cromatografía de gases (GC)

- 45 - columna: sílice fundida, FS-SE-54  
- fase móvil: nitrógeno  
- detección: FID (detector de ionización de llama)  
50 - programa de temperatura: comienzo: 50°C, tasa: 10°C/min, fin: 250°C  
- temperatura de inyección: 250°C  
55 - velocidad de flujo: 2 ml/min

### 2. Pureza del producto por HPLC

- 60 - columna: Hypersil MOS, 5 µm, 125 x 4 mm  
- fase móvil: agua, metanol, se aplica un gradiente  
- detección: UV a 242 ó 270 nm  
65 - temperatura: temperatura ambiente  
- velocidad de flujo: 1 ml/min

## ES 2 329 604 T3

3. Grado de blancura ( $R_z$ ) en % por medida de la reemisión del sólido según DIN 5033 - particularmente parte 7 y parte 9 - (norma 45/0) y comparación con un estándar de blancura

- aparato: colorímetro LFM1 (Dr. LANGE), estándar de trabajo de esmalte LZM 024 como estándar de blancura directo (frente al estándar de referencia sulfato de bario = grado de blancura calibrado 100%), cubeta redonda para polvos con 50 mm diámetro, filtro azul (Z-Filter) con campo de longitudes de onda 400-700 nm
- realización: el aparato se calibra inicialmente con el estándar de trabajo de esmalte. A continuación se llena uniformemente la muestra en la cubeta redonda hasta aprox. 2 cm de nivel de carga, y se introduce en el dispositivo de medida del colorímetro. Se ilumina luego la muestra en un ángulo de 45° dentro del intervalo de longitudes de onda seleccionado (400-700 nm), se mide la reflexión difusa de la luz en un ángulo de 0° y se compara con el estándar de blancura. El valor  $R_z$  es dado por el aparato y proporciona el grado de blancura relativo en % referido al estándar de referencia sulfato de bario (= 100%).

### Ejemplo 1

#### *Síntesis de 2,2'-(1,3-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol]*

En un matraz de 1 litro con varias bocas provisto de agitador de paletas, termómetro de contacto con el líquido de fondo, separador de agua, refrigerante de reflujo, dosificador de sólidos (con transportador de tornillo sin fin) y atmósfera protectora de nitrógeno, se cargaron inicialmente 244,3 g de etanolamina (4 moleq), 318,5 g de xileno y 23,7 g de 2-etilhexanoato de cinc a la temperatura ambiente.

La suspensión inicialmente bifásica se calentó con agitación hasta la temperatura de reflujo. Seguidamente se añadieron 128,1 g (1 moleq) de isoftalodinitrilo (IPN) a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas continuamente en forma sólida al líquido de fondo caliente. De este modo se formó amoníaco como gas residual. Después del final de la dosificación de IPN se agitó la mezcla de reacción, ahora monofásica, durante aprox. 1 hora a la temperatura de reflujo.

A continuación se separó de la mezcla en la mayor proporción posible el exceso de etanolamina (EA) con ayuda de un separador de agua, por destilación azeotrópica.

La EA que se acumulaba en el separador de agua como fase separada pudo emplearse directamente en mezclas de reacción ulteriores.

Después del enfriamiento de la mezcla de reacción a 80°C se añadieron 100 g de i-PrOH al líquido del fondo. Seguidamente se enfrió la mezcla homogénea agitando de nuevo hasta la temperatura ambiente. Los cristales precipitados se filtraron con succión en una nucha de vidrio, se lavaron dos veces con ciclohexano y se secaron finalmente a vacío.

A partir de las soluciones orgánicas de lavado y filtración pudieron recuperarse fácilmente los disolventes utilizados, por ejemplo por destilación, y emplearse de nuevo en mezclas de reacción ulteriores.

Se obtuvo 2,2'-(1,3-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol] en forma de cristales incoloros que fluían libremente con una pureza > 99,5% (según GC). Junto con el material aislado del filtrado por precipitación, el rendimiento total del producto objetivo fue 78% del teórico. El grado de blancura ( $R_z$ ) ascendía 75% (referido a sulfato de bario como estándar de referencia = 100%) y después de lavado con isopropanol 82%.

### Ejemplo 2

#### *2,2'-(1,4-Fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol]*

En un matraz de 1 litro de capacidad provisto de varias bocas con agitador de paletas, termómetro de contacto con el líquido de fondo, refrigerante de reflujo, aparato de dosificación de sólidos (con transportador de tornillo sin fin) y atmósfera protectora de nitrógeno se mezclaron 489 g de etanolamina (8 moleq) a la temperatura ambiente con 17,6 g de 2-etilhexanoato de cinc (0,05 moleq) y se calentó con agitación a una temperatura de reacción de 130°C. A continuación se suministraron continuamente 128 g de tereftalodinitrilo (= TPN, 1 moleq) en el transcurso de 2 horas en forma sólida al líquido de reacción caliente del fondo. De este modo se formó amoníaco como gas residual. Después de aprox. 1 hora comenzaron a precipitar cristales incoloros a partir de la solución homogénea débilmente amarillenta.

A diferencia del ejemplo comparativo no se produjo en este caso coloración alguna verde o azul de la solución de reacción. Después del final de la adición de TPN se continuó agitando la mezcla de reacción durante una hora a 130°C.

La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente y los cristales precipitados se filtraron con succión a través de una nucha de vidrio (tamaño de poro nº 4), se lavaron dos veces sucesivamente en la nucha con 90 g de metanol cada vez y se secaron en un evaporador rotativo a 25-10 mbar y 80°C de temperatura de baño durante 4 horas.

## ES 2 329 604 T3

Se obtuvo 2,2'-(1,4-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol] en forma de cristales incoloros que fluían libremente. Junto con el producto obtenido por post-precipitación de las aguas madres de etanolamina, el rendimiento de la reacción ascendía a 75% del teórico, con una pureza de producto de > 99,5% en peso (conforme a HPLC). El grado de blancura ( $R_z$ ) era 92% (referido a sulfato de bario como estándar de referencia = 100%).

5

Ejemplo comparativo según DE 2158615, Ejemplo 1: 2,2'-(1,4-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol]

92,3 g de tereftalodinitrilo (TPN) se incorporaron a la temperatura ambiente en 275 g de etanolamina con agitación. Se añadieron luego 1,45 g de acetato de cinc dihidratado y se calentaron en corriente de nitrógeno a 100°C. Después de aprox. 1 hora, la cantidad principal de TPN había pasado a la solución con desprendimiento de amoníaco y la solución presentaba una coloración verde oscura intensa. Se añadieron a continuación 99,9 g adicionales de TPN, es decir un total de 1,5 moles. La reacción molar TPN-etanolamina era por tanto 1:3. La cantidad de catalizador ascendía a 0,75% en peso referida a TPN. Después de un breve periodo de tiempo se produjo una solución con desprendimiento adicional de amoníaco. Poco después, comenzó a precipitar el producto de reacción a partir de la solución de color verde intenso. Se calentó durante 6 horas a 105-110°C.

15

Después de ello el producto de reacción se encontraba como una papilla espesa en el exceso de etanolamina. Durante el enfriamiento se diluyó por incorporación de 115 ml de isopropanol con agitación, después de lo cual pudo filtrarse fácilmente el producto de reacción. La papilla de cristales se lavó posteriormente en el filtro con 95 g de isopropanol. Después de ello, la torta de filtración se suspendió en una gran cantidad de agua (470 g) con agitación, se filtró y se lavó después concienzudamente con agua (3 veces con 200 g cada vez), a fin de separar cuantitativamente la etanolamina. Acto seguido, se lavó de nuevo con acetona (3 veces con 100 g cada vez), para separar la mayor parte del agua, y se secó posteriormente.

20

Se obtuvieron 292 g de un polvo gris verdoso, lo que corresponde a un rendimiento de 89,9% del teórico de 2,2'-(1,4-fenileno)bis-[4,5-dihidro-1,3-oxazol], referido al TPN empleado. El punto de fusión del producto era 238-247°C, con una pureza de 99,1% en peso (HPLC).

25

El grado de blancura ( $R_z$ ) era 39% (referido a sulfato de bario como estándar de referencia = 100%).

30

35

40

45

50

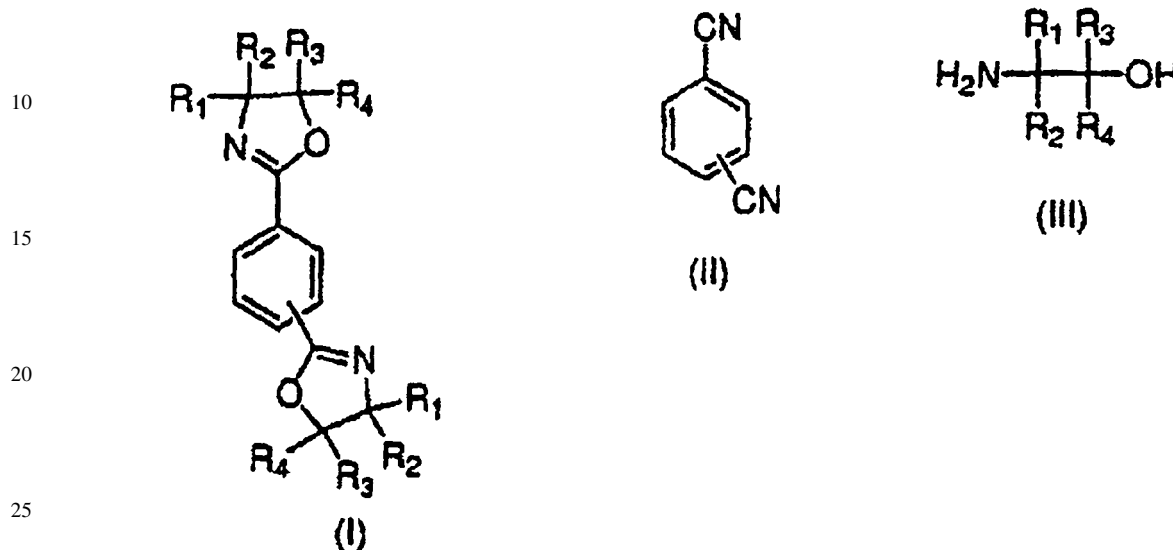
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de 1,3-fenileno-bisoxazolininas y de 1,4-fenilenobisoxazolininas de la fórmula general I por transformación de un dinitrilo aromático de la fórmula general II con un aminoalcohol de la fórmula general III,



donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  pueden ser iguales o diferentes unos de otros y pueden significar en cada caso hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o isopropilo,

30 **caracterizado** porque,

se emplea como catalizador 2-etilhexanoato de cinc.

35 2. Proceso según la reivindicación 1,

**caracterizado** porque,

40 referido al dinitrilo empleado se emplea como catalizador 0,1-5% molar, de modo particularmente preferido 1-2% molar de 2-etilhexanoato de cinc.

45

50

55

60

65