

AÑO 1957

Expediente núm.



237254

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

J.R. GEIGY A.G., de nacionalidad

s u i z a domiciliado en BASILEA (SUIZA)

calle de ===== núm. =====

por:

« PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS ASIMÉTRICOS DEL BIS-4,5-ARILEN-1,2,3-TRIAZOLILESTILBENO »,

Nº 3159

Agente Sr. Jaime Isern Miralles



237254

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS ASIMÉTRICOS DEL BIS-4,5-ARILEN-1,2,3-TRIAZOLILESTILBENO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.-G, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a aclaradores ópticos que compensan la tendencia a amarillo de vehículos más o menos blancos en la luz natural por transformación de la luz ultravioleta contenida en la misma en luz fluorescente azul. También se refiere a procedimientos para la preparación de estos aclaradores ópticos y, además, a su empleo para la preparación de productos de tratamiento de textiles, así como al aclarado de material orgánico amarilleado.

Es sabido que ciertos compuestos del 4,5-arilen-1,2,3-
10. -triazolil-(2)-estilbeno constituyen valiosos aclaradores ópti-

237254



- cos. También se ha propuesto ya el empleo de compuestos del 4,4'-bis-(4,5-naftilen-1,2,3-triazolil-(2))-estilbena para el aclarado de fibras celulósicas amarilleadas. Estos 4,4'-bis-triazolilestilbencompuestos simétricos, no obstante, presentan la desventaja de una luz fluorescente verde indeseable en la práctica, la cual limita su empleo al matizado de aclaradores de fluorescencia azul. Asimismo, su aclarado máximo sobre materiales textiles es reducido en virtud de un color propio relativamente intenso.
- 5.
10. Ahora bien, se ha encontrado que se obtiene aclaradores ópticos muy valiosos, si en un estilbencompuesto que contiene dos grupos amino diazotables, o un grupo amino diazotable y un grupo 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2), y de estos sustituyentes el uno en la posición 4 del radical estilbena y el otro en una posición distinta de la posición 4' del radical estilbena, se diazota los grupos amino, se copula el diazocompuesto con un azocomponente que copula en posición vecina a un grupo amino primario, o a un sustituyente transformable en un tal grupo, convirtiéndolo eventualmente en el colorante o-aminoazoi
15. co y oxidándolo éste según métodos conocidos en el compuesto asimétrico de bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2)-estilbena. Al efecto se selecciona los componentes de tal manera que no contengan sustituyentes que producen color.
20. Quedan excluidos como sustituyentes que producen color, por ejemplo, los sustituyentes cromóforos, como los grupos nitro y arilazo, además los grupos auxocromos, como por ejemplo los grupos hidroxilo y amino en enlace aromático, incluidos los grupos amino sustituidos.
25. Los anillos aromáticos, por lo demás, en los compuestos asimétricos del bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2)-estilbena
- 30.

237254



- según la invención, aun pueden estar potestativamente substituídos ulteriormente, vg. por halógeno, como flúor, cloro, bromo; por cianógeno; por grupos alkilo de bajo peso molecular, como grupos metilo, etilo, isopropilo, butilo terciario, o amilo terciario; por grupos alcoxi de bajo peso molecular, como grupos metoxi, etoxi o butoxi; por grupos fenilo y fenoxi; por grupos alkilsulfonilo y arilsulfonilo; por grupos de ácido sulfónico; por grupos de feniléster sulfónico y de amida de ácido sulfónico, incluidos los grupos de amida de ácido sulfónico en
5. substitución alifática, alicíclica, aralifática o aromática en el nitrógeno, como los grupos de metil-, etil-, isopropil-, butil-, oxietil-, oxipropil-, dimetil-, dietil-, dibutil-, dioxietil-, ciclohexil-, dicitclohexil-, bencil-, etil-, feniletil-, metil-fenil-, p-butilo terciario-fenil-, p-amilo terciario-fenil- o p-fenilfenilamida de ácido sulfónico; grupos carboxilo; grupos carbalcoxi; grupos de amida de ácido carboxílico; grupos de amida de ácido sulfónico acilados, como grupos de N-acetil-, N-cloroacetil-, N-metilsulfonil-, N-clorometilsulfonil-, N-cloroetilsulfonil-, N-benzoil-, N-p-clorobenzoil-, N-bencensulfonil-, N-p-toluensulfonil-, N-clorobencensulfonil-amida de ácido sulfónico y, asimismo, eventualmente por grupos acilamino, como el grupo acetilamino o benzoilamino.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una modificación del procedimiento según la invención consiste en substituir o eliminar, en compuestos asimétricos del bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2)-estilbeno que contienen uno de los arilentriazolilsubstituyentes en la posición 4, y el otro arilentriazolilsubstituyente en una posición distinta de la posición 4' del radical estilbeno y, además, substituyentes inadmisibles que producen color (que, por lo demás, son accesibles según el procedimiento antes reseñado), estos últi-
- 25.
- 30.



237254

mos por la vía química mediante substituyentes admisibles. Así, por ejemplo, los grupos nitro pueden ser reducidos en grupos amino y substituir éstos mediante diazotación según el método de Sandmeyer, por halógeno, cianógeno o hidrógeno. También se puede hacer inocuos los grupos hidroxilo en enlace aromático mediante alquilación o acilación.

5.

El radical arileno del 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-substituyente puede ser formado por radicales 1,2-fenileno, particularmente radicales 1,2-fenileno que contienen substituyentes positivadores; entran en consideración, por ejemplo, radicales 5-metoxi- o 5-etoxi-, 4-metil-5-metoxi- o -5-etoxi-, 4,5-dimetoxi-, 4,5-dietoxi-, 5-acetilo- o benzoilamino-1,2-fenileno.

10.

El radical arileno, no obstante, es preferentemente un radical 1,2-naftileno que puede estar substituído por ejemplo por halógeno, grupos alkilo y alcoxi de bajo peso molecular, grupos carboxilo, de ácido sulfónico, de amida de ácidos, o acilamino. Pero también entran en cuenta radicales arileno que contienen anillos heterocíclicos, por ejemplo el radical 4,5-metilendioxi-1,2-fenileno, o radicales 3,4:1',3'-(2'-aril-1',2',3'-triazolo)-1,2-fenileno.

15.

En el substituyente citado en último lugar, tanto el radical fenileno, como asimismo el radical 2'-arilo aún puede estar ulteriormente substituído, dentro del marco de la definición, por ejemplo por halógeno, grupos alkilo o alcoxi de bajo peso molecular, substituyentes de ácido sulfónico, de carboxilo o de amida de ácidos. El radical 2'-arilo puede pertenecer por ejemplo a la serie de los bencenos, de las naftalinas, de los bencenziazoles o de los estilbenos; los radicales estilbeno pueden contener, eventualmente, a su vez 4,5-arilen-1,2,3-triazolilsubstituyentes.

20.

25.

30.

Ventajosamente, en la constitución de los compuestos de



237254

- bis-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno asimétricos según la invención, se selecciona los componentes de tal modo que en el radical estilbeno esté substituída a lo menos una posición orto referida al eslabón de puente de vinileno. Preferentemente, el substituyente en posición orto con respecto al grupo vinileno es un substituyente negativo, por ejemplo halógeno, cianógeno, o un sulfonilsubstituyente $-SO_2X$, en el que X significa el grupo hidroxilo, un radical alifático, aralifático, isocíclico-aromático, por ejemplo un grupo metilo, etilo, butilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, naftilo, además un grupo amino, un grupo amino con substitución alifática, alicíclica, aralifática o aromática, por ejemplo un grupo metilamino, etilamino, butilamino, dimetilamino, dietilamino, dibutilamino, oxietilamino, oxipropilamino, dioxietilamino, bencilamino, ciclohexilamino, etilciclohexilamino, fenilamino, feniletilamino, naftilamino, o un radical ariloxi, por ejemplo un radical fenoxi, metilfenoxi, butilo terciario-fenoxi, amilo terciario-fenoxi, clorofeniloxi o un radical naftoxi.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como material de partida en la preparación de compuestos asimétricos del bis-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno, según el invento, pueden ser utilizados compuestos de 2,4-, 2',4- y 3',4-diamino-estilbeno, compuestos de 4-nitro-2-, -2'- y -3'-aminoestilbeno, compuestos de 4-amino-2-, -2'- y 3'-nitroestilbeno, compuestos de 4-acilamino-2-, -2'- y -3'-aminoestilbeno y, además, compuestos de 4-amino-2-, -2'- y -3'-acilaminoestilbeno, diazotando en ellos los grupos amino, copulándolos con un componente azoico que copulan en posición orto con respecto a un grupo amino oxidando el colorante o-aminoazoico formado en el 1,2,3-triazol, transformando eventualmente los grupos nitro o acilamino aún presentes, en grupos amino y diazotando,
- 20.
- 25.
- 30.

231254



copulando y oxidando otra vez de modo análogo.

5. Convenientemente se copulará diaminoestilbencompuestos tetrazotados con dos moléculas del mismo componente azoico, mientras que los compuestos de nitroamino- o bien los de acil-amino-aminoestilbeno son apropiados para la constitución escalonada de aquellos compuestos del bis-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno que presentan diferentes radicales arileno en los substituyentes de arilentriazolilo.

10. Los estilbencompuestos que sirven como materias de partida, pueden ser obtenidos por ejemplo según el método de Thiele mediante condensación de nitro- o bien acilaminoaldehidos aromáticos con p-nitrotoluenos adecuadamente substituídos, a cuyo efecto para la preparación de los derivados del ácido estilben-2-sulfónico, es utilizado ventajosamente, el método de la memoria de patente suiza nº 273.394.

20. Si se intenta la preparación de sales hidrosolubles de compuestos asimétricos del bis-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno según la invención, entonces para su constitución son utilizados componentes que contienen grupos de ácido sulfónico, grupos carboxilo, o grupos de amida de ácido sulfónico acilados. Las sales alcalinas de tales compuestos, por ejemplo las sales de litio, sodio, potasio y amonio, son apropiadas para el aclarado de textiles blancos y ropa blanca a base de fibras celulósicas gracias a su buena substantividad

25. en solución acuosa, particularmente en baños de lavado, pero eventualmente asimismo en baños de enjuagado, pastas para la estampación substractiva y de reservas, y en engrudos de almidón. Ventajosamente pueden ser incorporadas en porciones de 0.001 a 1.0% en los usuales jabones de economía doméstica y

30. productos de lavar sintéticos.

237254



- Si se intenta la preparación de aclaradores orgánicamente solubles, entonces para la constitución de compuestos asimétricos del bis-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno, según la invención, se utiliza componentes que no contienen grupos ácidos que forman sales, o bien se transforma tales grupos en cualquier fase, particularmente también en la fase final, pasando por los halogenuros de ácidos, según métodos conocidos, en grupos de amida de ácidos o de ésteres de ácidos.
5. Se utiliza, por ejemplo, compuestos asimétricos del bis-(4,5-
10. -arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno, según la invención, que contienen sustituyentes con grupos hidroxilo de disociación ácida, como grupos carboxilo o de ácido sulfónico con medios deshidratantes y halogenadores como cloruros de fósforo, bromuros de fósforo, cloruro de tionilo y fosgeno, transponiendo
15. los sustituyentes de halogenuro de ácido según métodos usuales, con amoníaco, aminas primarias o secundarias orgánicas, en las correspondientes amidas de ácido, o con hidroxilcompuestos orgánicos, como alcoholes o fenoles o bien sus sales, en ésteres. Tales compuestos de bis-triazolil-estilbeno orgánica-
20. mente solubles, según la invención, son apropiados, por ejemplo disueltos en los emolientes usuales, como ftalato de dioctilo y similares ésteres de elevado punto de ebullición de mono- y poliácidos orgánicos, para el aclarado de materias artificiales polímeras, como por ejemplo cloruro de polivinilo. A este res-
25. pecto son particularmente valiosos los compuestos que contienen grupos de amida de ácido sulfónico derivados de aminas primarias y secundarias, alifáticas, aralifáticas o alicíclicas, que contienen radicales hidrocarburo de un total de a lo menos 6 átomos de carbono. Los grupos de sulfamida derivados de oxalkil
30. aminas son favorables para el empleo, en dispersiones acuosas,



237254

para el aclarado de fibras de polipéptidos y de ésteres celulósicos. Los grupos de fenolésteres sulfónicos, particularmente aquellos que se derivan de fenoles con cadenas laterales alifáticas son igualmente provechosos para la utilizabilidad en materias artificiales polímeras.

5.

Frente a los compuestos simétricos conocidos del bis-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbeno, comparables, los nuevos compuestos asimétricos, siempre que sean solubles en agua, presentan tonos de un blanco más puro y un mejor aclarado máximo sobre fibras celulósicas; en comparación con los compuestos asimétricos de monoarilentriazolil-estilbeno se distinguen por una mejor solidez al lavado sobre las fibras celulósicas.

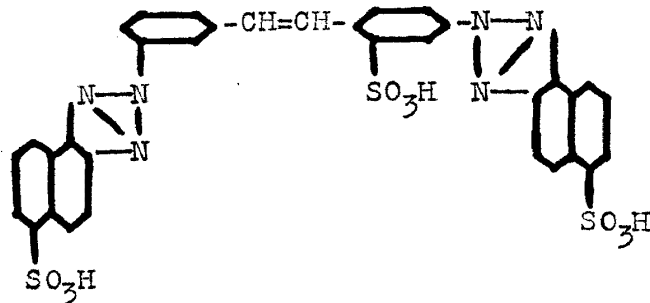
10.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración del invento; en ellos, siempre que no se observe expresamente otra cosa, por partes ha de entenderse partes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso están con respecto a las partes en volumen en la misma proporción que el gramo al mililitro.

15.

E J E M P L O 1.

20.



29.0 partes de ácido 3',4-diamino-estilben-2-sulfónico son disueltas con 4.1 partes de hidróxido sódico en 300 partes de agua caliente, se adiciona una solución acuosa de 13.8 par-



237254

- tes de nitrito sódico, después de lo cual se tetrazota indirectamente con 50 partes de ácido clorhídrico concentrado, a una temperatura de 6-8°. Se agita aún durante 1 hora y se introduce seguidamente la suspensión del compuesto tetrazoico en una
5. solución de 44.6 partes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico, 8.2 partes de hidróxido sódico y 50 partes de acetato sódico cristalizado en 500 partes de agua. Después de terminada la copulación el colorante bis-o-amino-azoico es precipitado totalmente por adición de sal común y filtrado. El colorante húmedo
10. entonces es disuelto claramente en agua bajo adición de 40 partes de amoníaco al 25% a una temperatura de 92-97°, adicionando una mezcla de 120 partes de sulfato de cobre cristalizado en 480 partes de agua y 240 partes de amoníaco al 25%. Se mantiene a una temperatura de 95-97° durante el tiempo suficiente para
15. que haya desaparecido por completo el colorante de partida, dejando entonces enfriarse y precipitando totalmente el bis-triazolcompuesto por adición de sal común, filtrando a temperatura ambiente y lavando con salmuera amoniacal hasta que el filtrado salga incoloro. Entonces el producto bruto es disuelto, en
20. agua caliente, en presencia de sulfuro sódico en exceso, el sulfuro de cobre que se ha formado es filtrado y el producto es purificado ulteriormente por redisolución con adición de 3-6 partes de hidrosulfito sódico y carbón animal. La sal trisódica del ácido 4,3'-bis-naftotriazolilestilben-trisulfónico
25. correspondiente a la fórmula anterior, es obtenida como substancia que tira a amarillo. La misma substancia es obtenida también, si el colorante bis-o-aminoazoico es oxidado en el bis-triazol, según el método descrito en el ejemplo 2, con hipoclorito sódico. El compuesto indicado es un valioso aclarador para las fibras celulósicas y fibras de poliamida lineales
- 30.



237254

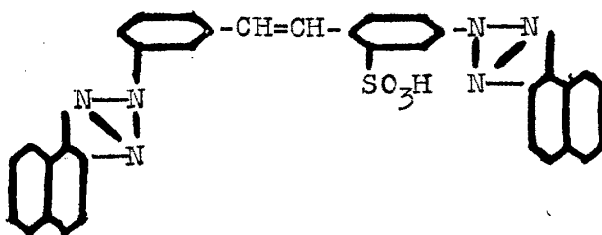
5. como Nylon y Perlon. Presenta una aumentada aptitud para desarrollarse de productos de lavar no ionógenos. Sobre las fibras textiles aclaradas con el mismo resulta bien sólido al lavado, excelentemente sólido al cloro y bien sólido a la luz. Se obtiene productos de propiedades similares, si en el ejemplo anterior, el ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico es substituído por 44.6 partes de ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico, o bien 44.6 partes de ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico. Por oxidación de los colorantes bis-o-aminoazoicos son obtenidas las sales trisódicas de los correspondientes ácidos trisulfónicos isómeros.
- 10.

15. Se obtiene las sales de un ácido pentasulfónico más fácilmente soluble en agua, con propiedades igualmente interesantes, si en el ejemplo anterior el ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico es substituído por 60.6 partes de ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico. Por oxidación del bis-o-aminoazocolorante así obtenido, se obtiene la sal sódica del correspondiente ácido 4,3'-bis-[4,8-disulfonato-(1,2)-triazolil]-estilben-2-sulfónico. El ácido 3',4-diamino-estilben-2-sulfónico
20. citado, en el ejemplo anterior, es obtenido como polvo amarillento, según el procedimiento descrito en la Memoria de patente suiza nº 273.394, por condensación de 151 partes de m-nitrobenzaldehído y 293 partes de feniléster 1-metil-4-nitro-bencen-2-sulfónico en presencia de piperidina, subsiguiente saponificación del feniléster 3',4-dinitro-estilben-sulfónico de punto de fusión 147-149^o, en el ácido 3',4-dinitro-estilben-2-sulfónico y subsiguiente reducción de los grupos nitro en grupos amino según el procedimiento de Béchamp, mediante virutas de hierro colado corroídas.
- 25.



E J E M P L O 2.

237254



- 29.0 partes de ácido 3',4-diamino-estilben-2-sulfónico son indirectamente diazotadas de modo descrito en el ejemplo 1 y el tetrazocompuesto es copulado con una solución de 28.6 partes de 2-aminonaftalina en 500 partes de piridina y 300 partes de agua, a una temperatura de 6-8°. Después de terminada la copulación, la mezcla es llevada mediante lejía de sosa a reacción intensamente alcalina a la fenolftaleína hasta débilmente alcalina mimosa, se adiciona sal común en exceso, se agita durante un breve tiempo y a continuación se separa la capa de salmuera acuosa. A la capa piridínica que contiene colorante, después de la adición de una solución acuosa de 6 partes de hidróxido sódico y 200 partes de hielo dentro de 15-20 minutos, son adicionadas a gotas 240 partes de una solución acuosa al 17% de hipoclorito sódico, seguidamente se agita durante unas cuantas horas y a continuación la piridina es destilada, con adición de 3-6 partes de hidrosulfito sódico, con vapor de agua. El producto segregado es filtrado, lavado bien con agua y secado al vacío. Se obtiene la sal sódica del ácido 4,3'-bis-naftotriazolilestilben-2-sulfónico de fórmula anterior como polvo amarillento, muy difícilmente soluble en agua. El producto es un aclarador muy valioso para las fibras celulósicas, fibras de poliamida lineales, como Nylon o Perlon. Los efectos aclaradores obtenidos con este compuesto se distinguen por excelente solidez al cloro y una muy buena solidez a lavado y luz.



254

Se obtiene un compuesto de eficacia similar, si en el ejemplo anterior en lugar de la 2-amino-naftalina se utiliza 56 partes de la N-metil-etanolamida de ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico. Este compuesto es obtenido como polvo amarillento igualmente difícil de disolver en agua.

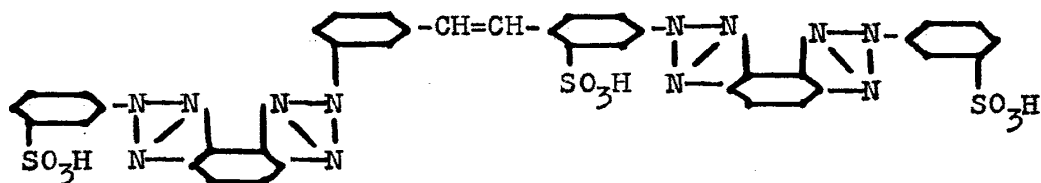
5.

E J E M P L O 3.

La suspensión tetrazoica preparada según el ejemplo 1, de 29.0 partes de ácido 3',4-diamino-estilben-2-sulfónico es copulada con una solución acuosa de 56.0 partes de ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazol-3'-sulfónico, 8.2 partes de hidróxido sódico y 50 partes de acetato sódico cristalizado a una temperatura de 8-10° y agitada hasta que la copulación esté terminada. El colorante obtenido es aislado, disuelto en 500 partes de piridina técnica, oxidándolo según el procedimiento descrito en el ejemplo 2, con 200-240 partes de una solución acuosa al 17% aproximadamente de hipoclorito sódico, en el compuesto triazólico. La piridina a continuación es destilada mediante vapor de agua, el producto segregado es purificado y secado al vacío. Se obtiene la sal sódica del compuesto de fórmula

10.

15.



20.

como polvo que tira a amarillo, más bien difícilmente soluble en agua. Este compuesto es un aclarador valioso para las fibras celulósicas y para fibras poliamídicas lineales, como Nylon, etc. Las fibras tratadas con el mismo, presentan un agradable matizado blanco que presenta buenas solideces, particularmente una excelente solidez al cloro, una muy buena solidez al lava-

25.

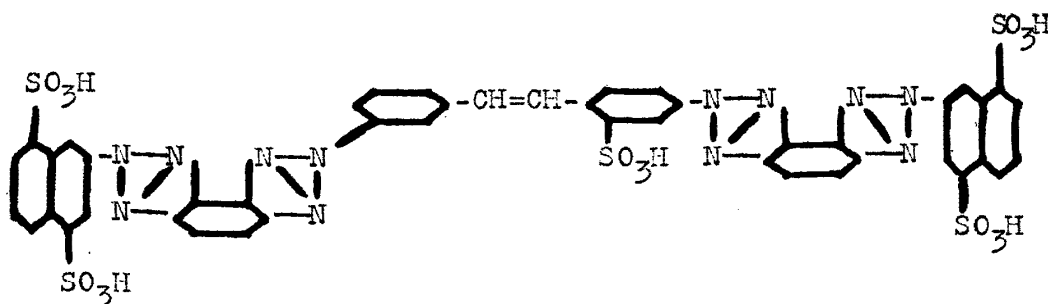
237254



do y una buena solidez a la luz.

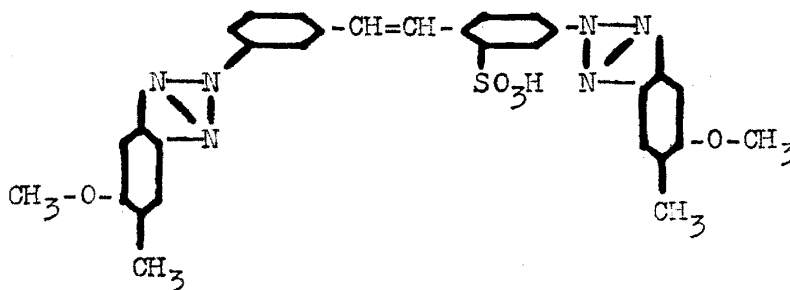
Se obtiene un compuesto más fácilmente soluble en agua, si en el ejemplo anterior el ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazol-3'-sulfónico es substituído por 84.0 partes de ácido 5-amino-2-(2'-naftil)-1,2,3-benzotriazol-4',8'-disulfónico. Entonces se obtiene la sal sódica de un compuesto de fórmula

5.



como polvo amarillento, bien soluble en agua.

EJEMPLO 4.



10.

27.4 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno son disueltas en 400 partes de piridina técnica y 200 partes de agua y a esta solución es adicionada paulatinamente una suspensión, preparada según el ejemplo 1, del tetrazocompuesto de 29.0 partes de ácido 3',4-diamino-estilben-2-sulfónico, a una temperatura de 5-8°. Después de terminada la copulación son adicionadas sal común en exceso y lejía acuosa de sosa hasta reacción intensamente alcalina a la fenolftaleina hasta ligeramente alcalina a la mimosa, se agita durante un breve

15.

237254

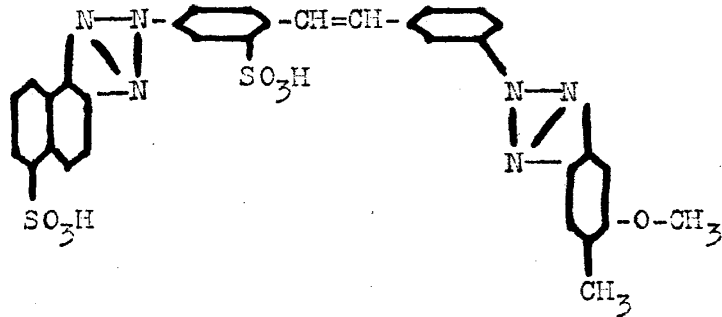


- tiempo, se segrega y se oxida la capa piridínica, como se describe en el ejemplo 2, con unas 220 partes de una solución al 17% de hipoclorito sódico. Después de la eliminación de la piridina mediante destilación con vapor de agua con simultánea
5. adición de 4-8 partes de hidrosulfito sódico, el residuo es filtrado, lavado con agua y secado al vacío. Se obtiene la sal sódica del ácido 4,3'-bis-[6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-(2)]-estilben-2-sulfónico como polvo amarillento, muy difícilmente soluble en agua.
10. Este compuesto es igualmente un valioso aclarador para las fibras poliamídicas lineales, como Nylon o Ferlon, además para fibras celulósicas de baños en presencia de jabones o de productos de lavar sintéticos. Los efectos aclaradores obtenidos con el mismo se distinguen por una excelente solidez al cloro, muy buena solidez al lavado y buena solidez a la luz.
15. Se obtiene productos de propiedades similares, si en el ejemplo anterior el 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno es substituído, ya sea por 31.5 partes de 1-amino-4-cloro-5-metoxi-benceno, ya sea por 30.6 partes de 1-amino-4,5-dimetoxi-benceno.
20. Las sales sódicas del ácido 4,3'-bis-[6-cloro-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-(2)]-estilben-2-sulfónico, o bien del ácido 4,3'-bis-[6,5-dimetoxi-1,2,3-bencentriazolil-2]-estilben-2-sulfónico son polvos igualmente muy difíciles de disolver en agua.



237254

EJEMPLO 5.



5. 52.2 partes de ácido 3'-amino-4-[5'-sulfonafto-1',2':
:4,5)-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2-sulfónico son disueltas
de modo neutro en agua como sal de sosa y diazotadas indirecta-
mente a una temperatura de 5-7° con una solución acuosa de 6.9
partes de nitrito sódico y 25 partes de ácido clorhídrico con-
centrado.
10. La suspensión diazoica obtenida de esta manera, segui-
damente es copulada con 13.8 partes de 1-amino-4-metil-5-meto-
xibenceno en presencia de 25 partes de acetato sódico cristali-
zado y oxidada, del modo descrito en el ejemplo 2, en 500 par-
tes de piridina técnica con aproximadamente 120 partes de una
solución acuosa al 17% aproximadamente de hipoclorito sódico
en el bistriazolcompuesto. Se obtiene la sal di-sódica del áci-
15. do 4-naftotriazolil-3'-bencentriazolil-estilbendisulfónico de
la fórmula anterior como polvo amarillento claro, moderadamen-
te soluble en agua. El mismo compuesto es obtenido también, si
se diazota indirectamente 43.6 partes de ácido 4-amino-3'-[6-
-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-2]-estilben-2-sulfónico,
20. copulando con 22.3 partes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfóni-
co y oxidando el colorante o-amino-azoico, como se ha descrito

237254



5. antes, en el compuesto bistriazólico. El compuesto indicado es un excelente medio para el aclarado de fibras celulósicas. Además, puede ser utilizado para el aclarado de fibras poliamídicas lineales, como Nylon o Perlon. Los efectos de aclarado obtenidos se distinguen por excelente solidez al cloro, por buena solidez al lavado y muy buena solidez a la luz.

10. Se obtiene un producto más fácilmente soluble en agua si se substituye el ácido 3'-amino-4-[(5'-sulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2-sulfónico por 60.2 partes de ácido 3'-amino-4-[(4',8'-disulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2-sulfónico. Se obtiene la sal sódica del correspondiente ácido 4-naftotriazolil-3'-bencentriazolil-estilben-trisulfónico como un polvo amarillento. Se puede substituir, además, en el ejemplo anterior el diazocomponente por 15. 44.2 partes de ácido 4-[(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2]-estilben-2-sulfónico. Entonces se obtiene la sal sódica difícilmente soluble del ácido 4-[naftotriazolil]-3'-[6-metil-5-metoxi-bencentriazolil]-estilben-2-sulfónico como polvo amarillento.

20. Si se substituye en el ejemplo anterior el 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno por 15.3 partes de 1-amino-4,5-dimetoxi-benceno, o bien por 15.8 partes de 1-amino-4-cloro-5-metoxi-benceno, entonces se obtiene las sales sódicas de los correspondientes ácidos 4-naftotriazolil-3'-bencentriazolil-estilben-sulfónicos como polvos igualmente amarillentos, difícilmente solubles.

25.

Los ácidos 4-naftotriazolil-3'-aminoestilben-sulfónicos utilizados en los ejemplos anteriores, son obtenidos por el siguiente camino:



237254

5. 152 partes de m-acetilamino-benzaldehido son condensadas con 293 partes de feniléster 1-metil-4-nitro-bencen-2-sulfónico en presencia de piperidina, según el procedimiento descrito en la Memoria de patente suiza nº 273.394, en el feniléster 3'-acetamino-4-nitro-estilben-2-sulfónico. A continuación el grupo de feniléster sulfónico es saponificado con carbonato potásico, siendo acetilados posteriormente los grupos acetamino, eventualmente saponificados simultáneamente, y siendo reducido el ácido 3'-acetamino-4-nitro-estilben-2-sulfónico, según el
10. procedimiento de Béchamp con virutas de hierro corroídas. Se obtiene el ácido 4-amino-3'-acetamino-estilben-2-sulfónico como polvo amarillento.

15. El ácido 3'-acetamino-4-nitro-estilben-2-sulfónico, antes indicado, puede ser obtenido también, diazotando indirectamente 218 partes de ácido 1-amino-4-nitro-bencen-2-sulfónico y transponiendo el compuesto diazoico según el procedimiento de Meerwein en acetona acuosa en presencia de cloruro cúprico con 205 partes de ácido 3-acetamino-cinámico.

20. Seguidamente son diazotadas indirectamente 33.2 partes de este ácido 4-amino-3'-acetamino-estilben-2-sulfónico y copuladas con 22.3 partes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico, o bien con 30.3 partes de ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico, o bien con 14.3 partes de 2-aminonaftalina. El colorante obtenido es oxidado con una solución de sulfato de cobre-tetra-
25. ammina en el triazolcompuesto, siendo saponificado seguidamente el grupo acetilamino en el grupo amino. De este modo se obtiene los ácidos 4- $\sqrt{\text{naftotriazolil}}$ -3'-aminoestilben-mono-, -di- y -trisulfónicos respectivos como polvos amarillentos. Pero estos productos intermedios pueden ser preparados, asimismo,
30. por el camino siguiente:

237254



5. Se reduce el ácido 3',4-dinitro-estilben-2-sulfónico indicado en el ejemplo 1, o bien sus sales alcalinas, en dimetilformamida acuosa, parcialmente con sulfuro sódico en el ácido 4-amino-3'-nitro-estilben-2-sulfónico. 32.0 partes del mismo son diazotadas indirectamente y copuladas con 22.3 partes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico, 30.3 partes de ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico, o bien 14.3 partes de 2-amino-naftalina. Los colorantes o-aminoazoicos obtenidos son oxidados con hipoclorito sódico o con sulfato de cobre-tetrammina

10. en el compuesto del naftotriazolil-nitroestilbeno y se reduce seguidamente el grupo nitro, según el procedimiento de Béchamp con virutas de hierro corroídas, en el grupo amino.

15. El ácido 4-amino-3'-[6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencen-triazolil-2]-estilben-2-sulfónico, indicado además en el ejemplo anterior, es preparado de la siguiente manera:

438 partes de feniléster 3'-acetamino-4-nitro-estilben-2-sulfónico mencionado anteriormente, o 362 partes de ácido 3'-acetamino-4-nitro-estilben-2-sulfónico son saponificadas en el ácido 3'-amino-4-nitro-estilben-2-sulfónico.

20. 32.0 partes de este último son diazotadas indirectamente, copuladas con 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno, el colorante o-aminoazoico obtenido es oxidado siendo reducido a continuación el grupo nitro según el procedimiento de Béchamp mediante virutas de hierro corroídas en el grupo

25. amino. El ácido 4-amino-3'-[6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencen-triazolil-2]-estilben-2-sulfónico es un polvo amarillento.

Este producto intermedio puede ser preparado, asimismo, de la siguiente manera:

30. 320 partes del ácido 4-amino-3'-nitro-estilben-2-sulfónico antes indicado son acetiladas con anhídrido acé-

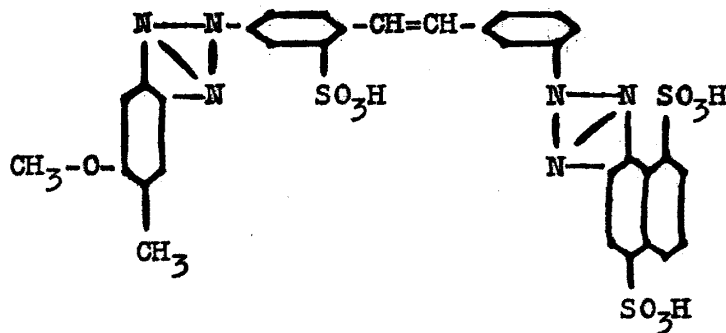


11254

tico y el ácido 4-acetamino-3'-nitro-estilben-2-sulfónico obtenido es reducido seguidamente según el procedimiento de Béchamp, con virutas de hierro corroídas en el ácido 3'-amino-4-acetamino-estilben-2-sulfónico.

5. 33.2 partes de ácido 3'-amino-4-acetamino-estilben-2-sulfónico son diazotadas indirectamente y copuladas con 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno. El colorante o-aminoazoico obtenido es oxidado con sulfato cúprico-tetramina en el compuesto del 4-acetamino-3'-bencentriazolilestilbeno y saponificado seguidamente en el ácido 4-amino-3'-[6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-2]-estilben-2-sulfónico.
- 10.

E J E M P L O 6.



15. 43.6 partes de ácido 3-amino-4'-[6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-2]-estilben-2'-sulfónico son disueltas en agua como sal sódica y diazotadas indirectamente en presencia de 6.9 partes de nitrito sódico y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado, a una temperatura de 5-7°. El diazocompuesto es copulado con 30.5 partes de ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico, y el colorante o-amino-azoico obtenido es oxidado, como se describe en el ejemplo 5, primer párrafo, en el compuesto triazólico. Se obtiene la sal trisódica del compuesto de bistriazolil-estilbeno de la fórmula an-
- 20.



231254

terior. El compuesto se desarrolla de sus soluciones acuosas diluidas sobre las fibras celulósicas y fibras a base de poliamida lineal, como Nylon, proporcionando a las mismas un aspecto más blanco, en la luz natural. Los efectos de aclarado obtenidos de este modo se distinguen por eminente solidez al cloro, muy buena solidez al lavado y solidez a la luz.

5.

La misma substancia es obtenida, si se diazota indirectamente 60.2 partes de ácido 4-amino-3'-[[4',8'-disulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2]-etilben-2-sulfónico y se las copula con 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno, oxidando seguidamente el o-aminoazocolorante en el compuesto bistriazólico.

10.

Se obtiene un producto que produce efecto similar, si en el primer párrafo del ejemplo anterior en lugar del ácido 1-aminonaftalin-4,8-disulfónico, se utiliza 22.3 partes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico. Se obtiene la sal disódica del ácido 4-[[6-metil-5-metoxi-1,2,3-triazolil-2]-3'-[[5'-sulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2]-etilben-2-sulfónico, como polvo amarillento.

15.

Se obtiene un producto difícilmente soluble en agua, si el ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico es substituído por 14.3 partes de 2-amino-naftalina. Se obtiene la sal sódica del ácido 4-[[6-metil-5-metoxi-1,2,3-triazolil-(2)]-3'-[[nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)]-etilben-2-sulfónico, como polvo que tira a amarillo.

20.

25.

El ácido 3-amino-4'-[[6-metil-5-metoxi-1,2,3-triazolil-(2)]-etilben-2'-sulfónico, citado en este ejemplo, es obtenido del modo siguiente:

30.

33.2 partes del ácido 4-amino-3'-acetamino-etilben-2-sulfónico, indicado en el apéndice del ejemplo 5, son dia-



237254

5. zotadas indirectamente, copuladas con 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno. El o-aminoazocolorante es oxidado seguidamente en el compuesto de 3'-acetamino-4-bencentriazolil-estilbeno correspondiente y entonces saponificado en el ácido 3'-amino-4- $\overline{6}$ -metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-(2) $\overline{7}$ -estilben-2-sulfónico.

10. También se puede diazotar indirectamente 32.0 partes del ácido 4-amino-3'-nitro-estilben-2-sulfónico, igualmente citado en el apéndice del ejemplo 5, copular el diazocompuesto con 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno, oxidar el colorante o-aminoazoico con hipoclorito sódico o con sal de cobre-tetrammina en el compuesto nitrotriazólico, y reducir a continuación el grupo nitro según el procedimiento de Béchamp, con virutas de hierro corroídas, en el grupo amino.

15. Así es obtenido el ácido 3-amino-4'- $\overline{6}$ -metil-5-metoxi-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -estilben-2-sulfónico, como polvo blanco amarillento.

20. El ácido 4-amino-3'- $\overline{[4',8'-disulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)\overline{7}}$ -estilben-2-sulfónico indicado en el ejemplo anterior es obtenido del modo siguiente:

25. 32.0 partes del ácido 3'-amino-4-nitro-estilben-2-sulfónico mencionado en el apéndice del ejemplo 5 son diazotadas indirectamente, copulados con 30.3 partes de ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico; el colorante o-aminoazoico es oxidado con hipoclorito sódico o sal de cobre-tetrammina en el compuesto de nitrotriazolil-estilbeno y éste es reducido a continuación según el procedimiento de Béchamp con virutas de hierro corroídas en el ácido 4-amino-3'- $\overline{[4',8'-disulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)\overline{7}}$ -estilben-2-sulfónico.

30. El mismo compuesto puede ser obtenido, asimismo,

237254



5. diazotando indirectamente 33.2 partes del ácido 3'-amino-4-acetamino-estilben-2-sulfónico, citado en el apéndice del ejemplo 5, copulando con 30.3 partes de ácido 1-amino-naftalín-4,8-disulfónico, oxidando el colorante obtenido con sal de cobre-tetrammina en el compuesto de 4-acetilamino-3'-nafortiazolil-estilbeno y saponificando a continuación el grupo acetamino en el grupo amino. El ácido 4-amino-3'-[4',8'-disulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2-sulfónico, es obtenido como polvo amarillento.

E J E M P L O 7.

10. 52.2 partes del ácido 4-[5'-sulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-(2)]-3'-aminoestilben-2-sulfónico, indicado en el ejemplo 5, son disueltas de modo neutro en agua, se adiciona 6.9 partes de nitrito sódico y se diazota indirectamente a una temperatura de 5-8° con 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. La diazosuspensión obtenida es copulada con

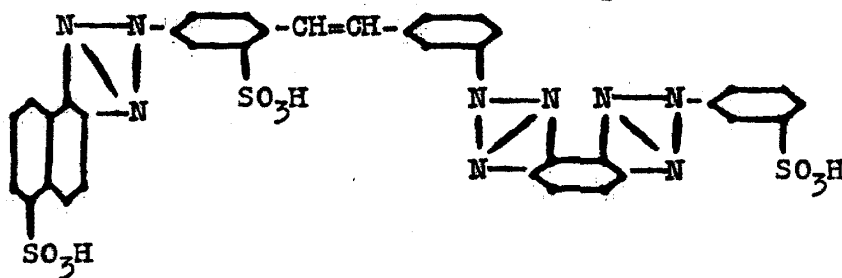
15. una solución acuosa de 28.0 partes de ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-bencentriazol-3'-sulfónico, 4.5 partes de hidróxido sódico y 25 partes de acetato sódico cristalizado. Después de

20. terminada la copulación el colorante o-aminoazoico es aislado, disuelto en 500 partes de piridina técnica; se adiciona 5 partes de hidróxido sódico, después de lo cual es oxidado con 120 partes de una solución acuosa al 17% aproximadamente de hipoclorito sódico, de modo análogo al ejemplo 2, y purificado. Se obtiene el compuesto de bis-triazolil-estilbeno de fórmula

25.



237254



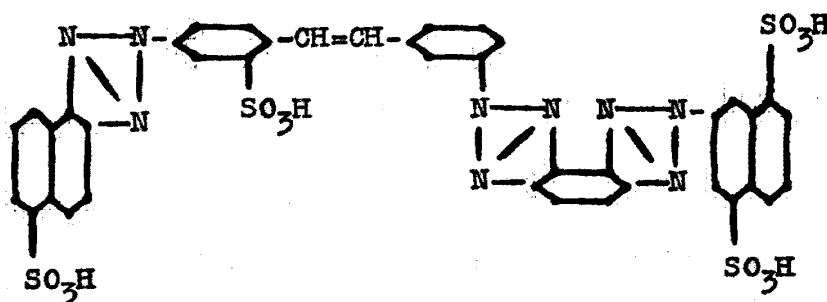
como polvo amarillento, moderadamente soluble en agua.

El producto es un medio excelente para el aclarado de las fibras celulósicas. Además, puede ser utilizado, para el aclarado de fibras poliamídicas lineales, como Nylon o Perlon. Los efectos de aclarado obtenidos se distinguen por una buena solidez al cloro, así como por una buena solidez al lavado y a la luz.

5.

En lugar del ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazol-3'-sulfónico citado en el ejemplo anterior, también puede utilizarse 42.0 partes de ácido 5-amino-2-(2'-naftil)-1,2,3-benzotriazol-4',8'-disulfónico. Se obtiene un estilbil-triazol compuesto de fórmula

10.



como polvo amarillento, bien soluble en agua.

Los compuestos antes mencionados también pueden ser obtenidos, diazotando indirectamente 58.9 partes de ácido 4-amino-3'-[(2'-m-sulfofenil-triazolo-1',3':4,5)-1,2,3-benzotriazolil-2']-estilben-2-sulfónico, o bien 71.9 partes de ácido

15.



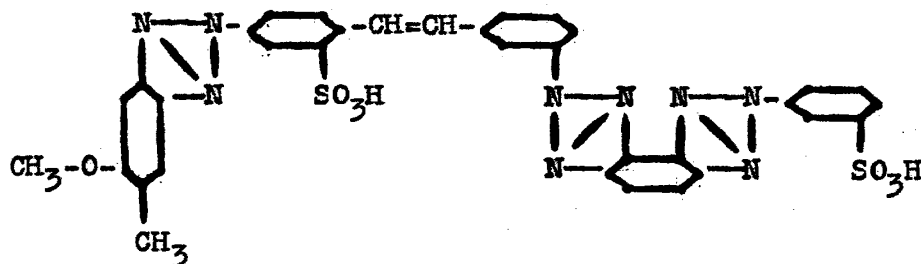
237254

4-amino-3'- $\left[\left(2', 4'', 8'' \text{-disulfonaftil-(2'')-1', 3': 4, 5) \right) \right]$ -1,2,3-ben-
centriazolil-2'-estilben-2-sulfónico y copulando con 22.3 par-
tes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico y oxidando seguida-
mente el colorante obtenido con hipoclorito sódico en el tria-
zolcompuesto.

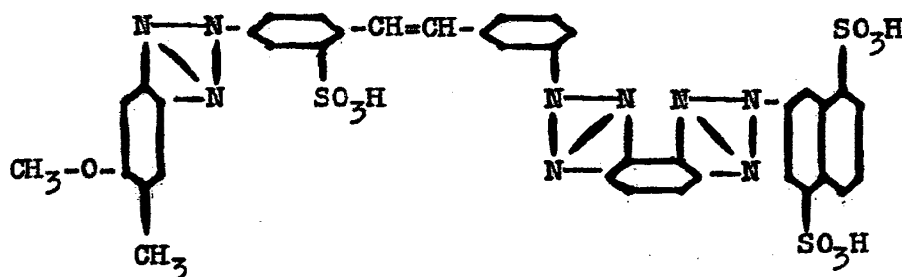
5.

El ácido 4- $\left[\left(5' \text{-sulfonafto-1', 2': 4, 5) \right) \right]$ -1,2,3-triazolil-
-2'-3'-aminoestilben-2-sulfónico, indicado en el primer párra-
fo, además puede ser substituído por 43.6 partes del ácido 3-
-amino-4'- $\left[\left(6 \text{-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-2' \right) \right]$ -estilben-
-2-sulfónico, indicado en el ejemplo 6. Entonces son obtenidos
los compuestos de fórmula

10.



o bien



como polvo que tira a amarillo.

Estos compuestos son obtenidos también, si se diazo-
ta indirectamente 58.9 partes de ácido 4-amino-3'- $\left[\left(2' \text{-m-sul-} \right. \right]$
fopenil-triazolo-1', 3': 4, 5)-1,2,3-bencentriazolil-2'- o bien
-3'- $\left[\left(2', 4'', 8'' \text{-disulfonaftil-(2'')-1', 3': 4, 5) \right) \right]$ -1,2,3-bencentria-

15.

237254



zolil-27-estilben-sulfónico, copulándolo con 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno, en el colorante o-aminoazoi-co, oxidando éste en el triazolcompuesto.

5. Los productos mencionados son valiosos aclaradores para las fibras celulósicas, además para fibras a base de poliamidas lineales, como Nylon y Perlon. Los efectos de aclarado, con ellos obtenidos, se distinguen por una excelente solidez al cloro, buena solidez al lavado y buena solidez a la luz.
10. El ácido 4-amino-3'-[(2'-m-sulfofenil-triazolo-1',3':4,5)-1,2,3-bencentriazolil-27-estilben-2-sulfónico, o bien el ácido 4-amino-3'-[(2',4'',8''-disulfonaftil-(2'')-1',3':4,5)-1,2,3-bencentriazolil-27-estilben-2-sulfónico, indicado en el ejemplo anterior, es obtenido por diazotación indirecta de 32.0 partes de ácido 4-nitro-3'-amino-estilben-2-sulfónico, o bien 15. 33.2 partes de ácido 3'-amino-4-acetaminoestilben-2-sulfónico, por copulación de los compuestos diazoicos con 28.0 partes de ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-bencentriazol-3'-sulfónico, o bien 42.0 partes de ácido 5-amino-2-(naftil-2')-1,2,3-bencentriazol-20. -4',8'-disulfónico, por oxidación de los colorantes o-aminoazoiicos obtenidos con hipoclorito sódico, o bien con sal de cobre-tetrammina en los correspondientes triazolcompuestos y subsiguiente reducción del grupo nitro en grupo amino, según el procedimiento de Béchamp, con virutas de hierro corroídas, 25. o bien saponificación del grupo acetamino en el grupo amino.

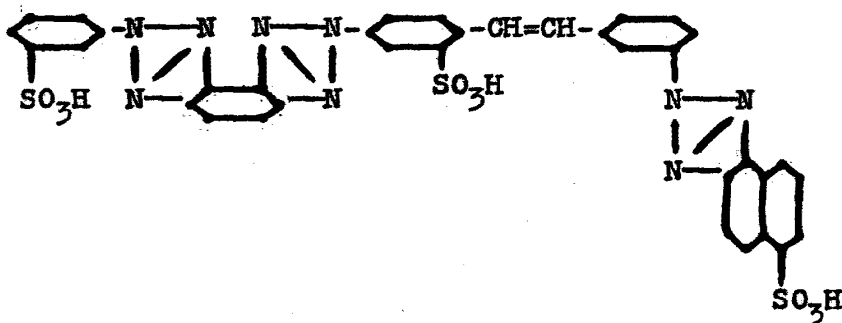
EJEMPLO 8.

30. 58.9 partes de ácido 3'-amino-4-[(2'-m-sulfofenil-triazolo-1',3':4,5)-1,2,3-bencentriazolil-27-estilben-2-sulfónico son disueltas de modo neutro en agua, se adiciona una solución acuosa de 6.9 partes de nitrito sódico, después de lo cual es indirectamente diazotado a una temperatura de 5-7° con



237254

- 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión diazoica obtenida es copulada con una solución acuosa de 22.3 partes de ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico, 4.1 partes de hidróxido sódico y 25 partes de acetato sódico cristalizado, aislando después de terminada la copulación el colorante o-aminoazoico, disolviéndolo seguidamente del modo descrito en el ejemplo 7, en 500 partes de piridina y oxidándolo con unas 120 partes de una solución acuosa al 17% aproximadamente de hipoclorito sódico en el compuesto triazólico. Se obtiene el compuesto de fórmula
- 5.
- 10.



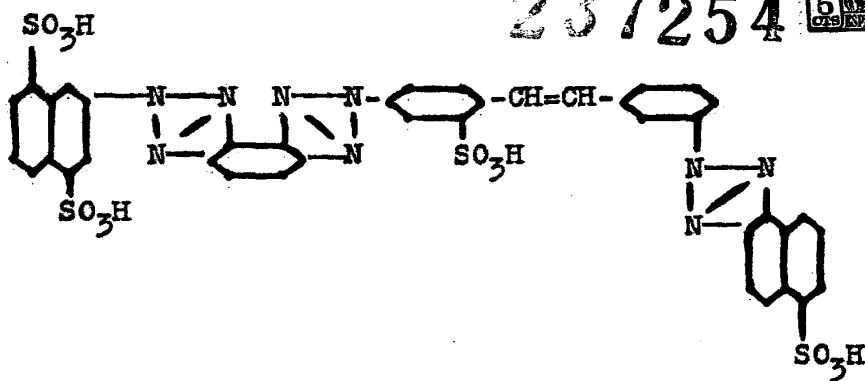
como polvo amarillento, poco soluble en agua.

- Este producto es un excelente aclarador para las fibras celulósicas y las fibras lineales de poliamida, como Nylon o Perlon. La tonalidad blanca con él obtenida se distingue por eminente solidez al cloro, muy buena solidez al lavado y luz.
- 15.

- Si se substituye en el ejemplo anterior el ácido 3'-amino-4-[(2'-m-sulfofenil-triazolo-1',3':4,5)-1,2,3-bencentriazolil-2']-estilben-2-sulfónico por 71.9 partes de ácido 3-amino-4-[(2'-(4'',8''-disulfonaftil-2'')-triazolo-1',3':4,5-bencentriazolil-2')-estilben-2-sulfónico, oxidando el colorante obtenido en el triazolcompuesto, entonces se obtiene el compuesto de fórmula
- 20.



237254



como sal sódica que tira a amarillo. Este producto es igualmente un valioso aclarador para las fibras celulósicas y fibras poliamídicas lineales, como Nylon, etc.

5. Pero, los mismos compuestos pueden ser obtenidos también, diazotando indirectamente 52.2 partes de ácido 4-amino-

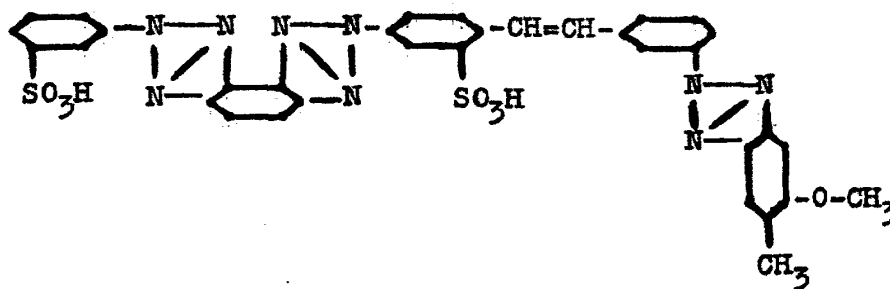
3'-[5'-sulfo-nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2]-estilben-

2-sulfónico indicado en el ejemplo 6, transponiendo, ya sea con 28.0 partes de ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazol-

10. 3'-sulfónico, ya sea con 42.0 partes de ácido 5-amino-2-(nafil-2')-1,2,3-benzotriazol-4',8'-disulfónico en el o-aminoazocolorante, oxidando éste con hipoclorito sódico en el compuesto triazólico.

El ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico utilizado en el primer párrafo del ejemplo anterior como componente de copulación, además puede ser substituído por 13.7 partes de 1-amino-

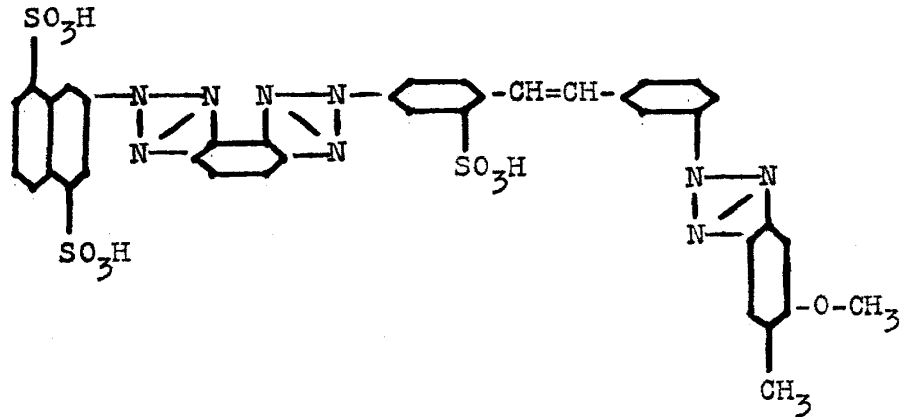
15. 4-metil-5-metoxi-benceno. Así se obtiene los compuestos de fórmula





o bien

237254



como sales sódicas amarillentas.

5. Los mismos compuestos pueden ser obtenidos, diazotando indirectamente 43.6 partes del ácido 4-amino-3'-[6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-2]-estilben-2-sulfónico mencionado en el ejemplo 5 y copulando el diazocompuesto obtenido con 28.0 partes de ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-bencentriazol-3'-sulfónico, o bien con 42.0 partes de ácido 5-amino-2-(naftil-2')-1,2,3-bencentriazol-4',8'-disulfónico y oxidando el colorante en el triazolcompuesto.

10. El ácido 3'-amino-4-[2'-m-sulfofeniltriazolo-1',3':4,5)-1,2,3-bencentriazolil-2]-estilben-2-sulfónico, o bien el ácido 3'-amino-4-[2',4'',8''-disulfonaftil-2''-triazolo-1',3':4,5)-bencentriazolil-2]-estilben-2-sulfónico, indicados en este ejemplo, pueden ser preparados del modo siguiente:

15. 32.0 partes de ácido 4-amino-3'-nitro-estilben-2-sulfónico, o bien 33.2 partes del ácido 4-amino-3'-acetamino-estilben-2-sulfónico son diazotadas indirectamente, copuladas con 28.0 partes de ácido 5-amino-2-fenil-1,2,3-bencentriazol-3'-sulfónico, o bien 42.0 partes de ácido 5-amino-2-(naftil-2')-1,2,3-bencentriazol-4',8'-disulfónico, en el colorante o-amino-azoico, siendo oxidado éste en el triazolcompuesto y el grupo nitro seguidamente reducido al grupo amino y transformado

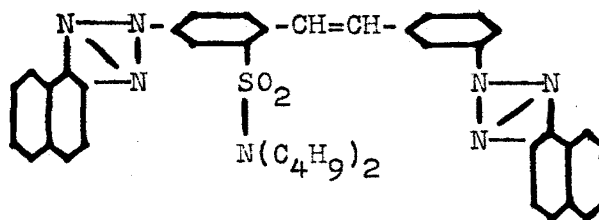
20.



237254

5. según el procedimiento de Béchamp, con virutas de hierro co-
rroidas, o bien saponificando el grupo acetamino en el grupo
amino. De este modo se obtiene el ácido 3'-amino-4- $\left[\left(2' \text{-m-sul-} \right. \right.$
fofeniltriazolo-1',3':4,5)-1,2,3-bencentriazolil-2 $\left. \right]$ - o bien el
ácido 3'-amino-4- $\left[2' \text{-(4'',8''-disulfonaftil-2'')-triazolo-1',3':} \right.$
:4,5-bencentriazolil-2 $\left. \right]$ -estilben-2-sulfónico como polvos amari-
lentos hasta amarillos claros.

E J E M P L O 9.



10. En una mezcla de 400 partes de oxiclورو de fósforo
y 40 partes de pentaclورو de fósforo son incorporadas 59.4
partes del ácido 4,3'-bis- $\left[\left(\text{nafto-1',2':4,5} \right) \text{-1,2,3-triazolil-} \right.$
-2 $\left. \right]$ -estilben-2-sulfónico obtenible según el ejemplo 2, como
sal sódica en pequeñas porciones dentro de 1 hora. La masa a
modo de papilla es agitada durante 6 horas a una temperatura
de 102-105°. La mezcla reaccional seguidamente es incorporada
15. bajo buena agitación en 1000 partes de agua y unas 2000 partes
de hielo, de tal modo que la temperatura no rebase +5°. Después
de la descomposición total de los halogenuros de fósforo, el
producto amarillento es filtrado y lavado bien con aproximada-
mente 2000 partes de agua. Se seca al vacío a una temperatura
20. de 30-35° y se obtiene el cloruro del ácido 4,3'-bis- $\left[\left(\text{nafto-} \right. \right.$
-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2 $\left. \right]$ -estilben-2-sulfónico como pol-
vo que tira a amarillo.

25. 60.3 partes del cloruro de ácido descrito, son incorpo-
radas paulatinamente bajo buena agitación en una mezcla de 400
partes de nitrobenceno seco y 30 partes de di-n-butilamina, agitadas

237254



5. durante varias horas y, seguidamente, mantenidas durante ulterio-
res 6 horas a una temperatura de 90-95°. Entonces son elimina-
dos por destilación mediante vapor de agua el nitrobenceno y
la di-n-butilamina en exceso con adición de una solución acuosa
al 15% aproximadamente de carbonato sódico a reacción mar-
cadamente alcalina a la fenolftaleína. El producto bruto así
obtenido, es filtrado, templado, lavado bien con agua tibia y
secado al vacío a una temperatura de 55-60°. Para la purifica-
ción ulterior, el producto puede ser recristalizado de cloro-
benceno en ebullición. La di-n-butilamida de ácido 4,3'-bis-
10. -[(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2]-estilben-2-sulfónico
es obtenido como polvo amarillento.

15. Este compuesto representa un medio valioso para el
aclarado de las más diversas materias orgánicas, particular-
mente de polimerizados de vinilo, de vinilideno, aceites, gra-
sas y ceras.

20. Si se substituye en el ejemplo anterior la di-n-butil-
amina por 20 partes de monoetilamina, entonces se obtiene la
monoetilamida de ácido 4,3'-bis-[(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-tria-
zolil-2]-estilben-2-sulfónico como polvo amarillento.

También este compuesto es un medio valioso para el
aclarado, particularmente de fibras de superpoliamidas, super-
poliuretanos y poliésteres, como Nylon, Terylene, etc.

25. Además, se puede incorporar 60.3 partes del cloruro
de ácido sulfónico antes indicado, dentro de 1/2 hora a una
temperatura de 60-70° en una solución acuosa de 10.5 partes
de fenol y 5 partes de hidróxido sódico. Seguidamente es ama-
sado hasta la terminación de la reacción, manteniendo durante
este tiempo la reacción moderadamente alcalina a la fenolfta-
leína. Después del enfriamiento el éster fenílico bruto es fil-
30.

237254



5. trado, lavado bien con agua y secado al vacío a una temperatura de 50-55°. El feniléster 4,3'-bis-[(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2']-estilben-2-sulfónico es obtenido como polvo amarillento insoluble en agua. Este compuesto es un excelente medio para el aclarado de materias artificiales de todas clases, como polimerizados vinílicos y vinilidénicos, co-polímeros, resinas de poliésteres no saturadas, polietilenos, etc.

EJEMPLO 10.

10. Se trata popelín de algodón blanco con 0.05% (referido al peso del tejido) de la sal trisódica, obtenible según el ejemplo 1, del ácido 4,3'-bis-[(5'-sulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2']-estilben-2-sulfónico en presencia de 5% de sal de Glauber (referido al peso del tejido) durante 15 minutos a una temperatura de 40-42° en un baño de proporción de baño 1:30.

15. Después del enjuagado y secado la tela tratada presenta un aspecto considerablemente más blanco que antes del tratamiento.

EJEMPLO 11.

20. 1 parte de ropa blanca, como por ejemplo fundas de almohada, sábanas, etc. es lavada de modo usual a 90-100° en 10 partes de un baño de lavado que contiene 3 g de jabón de piedra, 2.0 g de sosa y 0.004 g de la sal trisódica obtenibles según el ejemplo 1 del ácido 4,3'-bis-[(5'-sulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-2']-estilben-2-sulfónico por litro, enjuagada y secada. Se obtiene ropa blanca de una blancura deslumbradora

25. que no presenta ningún viso a rojo desagradable.

EJEMPLO 12.

30. 10 partes de tela de Nylon débilmente amarillenta son teñidas en un baño tintóreo de proporción de baño 1:40 que contiene 0.02 partes de la sal trisódica obtenible según el ejemplo 1 del ácido 4,3'-bis-[(5'-sulfonafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazo-

237254



111-27-estilben-2-sulfónico y 0.2 partes de ácido fórmico, durante 30 minutos a una temperatura de 85-90°. Se enjuaga con agua fría y se seca al aire. La tela así tratada presenta en la luz natural un aspecto mucho más blanco que la no tratada.

5. EJEMPLO 13.

0.03 parte de la di-n-butilamida de ácido 4,3'-bis-
-[(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazolil-27]-estilben-2-sulfónico
obtenible según el ejemplo 9, son amasadas en 50 partes de
ftalato de dioctilo, adicionando a la mezcla seguidamente 100
partes de polvo de cloruro de polivinilo, así como 2 partes
de dioxiestannato de di-n-butil-dilauroilo y 0.3 parte de un
producto de la presunta constitución del tripolifosfato de
penta-octilo sódico. La mezcla homogénea de estos productos
seguidamente es gelatinizada a 150-160°C durante 15 minutos,
en la mezcladora de cilindros caliente y estirada seguidamente
en hojas. Las hojas de cloruro de polivinilo, producidas de es-
ta manera presentan en la luz natural un aspecto considerable-
mente más blanco que las hojas de cloruro de polivinilo produ-
cidas de modo correspondiente sin adición del medio aclarador
indicado.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser
desarrollada en otras formas de realización que difieran en
detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales al-
canzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues,
realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por que-
dar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindi-
caciones.



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 36 812 del 24 de Agosto de 1956.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos asimétricos del bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolilestilbeno, aplicables particularmente para el aclarado óptico de materiales orgánicos y textiles, y para la preparación de medios para el aclarado óptico de tales materiales, eventualmente en combinación con medios para el lavado u otro tratamiento de los mismos,
5. c a r a c t e r i z a d o porque se diazota los grupos amino en un compuestos de estilbeno que contiene dos grupos amino diazotables, o un grupo amino diazotable y un grupo 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2), y uno de estos dos substituyentes en posición 4 y el otro en una posición distinta de la posición 4', el
10. diazocompuesto es copulado con un azocomponente que copula en posición vecina a un grupo amino primario o en posición vecina a un substituyente que puede ser transformado en un tal grupo, transformándolo eventualmente en el colorante o-aminoazoico y oxidanto éste según métodos ya conocidos, en el compuesto de
15. bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2)-estilbeno, seleccionando al efecto los componentes de modo que el compuesto de bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolil-estilbeno no contiene substituyentes que produzcan color.
- 20.
25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un compuesto estilbénico que contiene am-



237254

bos grupos amino, o un grupo amino y un sustituyente 4,5-arilen-1,2,3-triazolílico en las posiciones 4,3' y un sustituyente negativo en una de las posiciones orto con respecto al puente de vinileno.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un compuesto estilbénico que contiene, en una posición orto con respecto al puente vinilénico, un sustituyente sulfonílico $-SO_2X$ en el que X significa el grupo hidroxilo, el radical de una amina alifática, aralifática, alicíclica o aromática, un radical fenoxi, o un grupo acilamido.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de componentes de copulación de aminonaftalina.
15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se transforma los compuestos del 4,5-arilen-1,2,3-triazol-(2)-estilbeno obtenibles según estas reivindicaciones, las cuales contienen sustituyentes con grupos hidroxilo que forman sales y que presentan disociación ácida, con medios de halogenación deshidratadores, en los halogenuros de ácido, transformando éstos, ya sea en grupos de amidas de ácido, o de ésteres de ácidos.
20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza componentes que introducen en el producto final sustituyentes que producen color y porque se elimina o se hace inocuos por vía química estos sustituyentes en el producto final.
25. 7. Procedimiento para la preparación de compuestos asimétricos del bis-4,5-arilen-1,2,3-triazolilestilbeno.

237254



Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Agosto de 1957

J.R. GEIGY A.-G.

5.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLA
P. P.