

AÑO 1957

Expediente núm.



287447

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

suiza domiciliado en BASILEA (Suiza)

calle de - - - - - núm. - - - - -

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE TRIAZO-
LILESTILBENO FLUORESCENTE",

Nº 3172

Agente Sr. Jaime Isern Miralles



237447

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 DE TRI-
AZOLILESTILBENO FLUORESCENTES", a favor de la firma suiza
J.R. GEIGY A.-G., residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a compuestos de 4,5-arilen-
-1,2,3-triazolilestilbeno orgánicamente solubles que presen-
tan fluorescencia azul y son apropiados para el aclarado de
materias orgánicas hidrófobas, casi blancas a la luz del día.

5. Se refiere también a procedimientos para la preparación de los
nuevos compuestos de triazolilestilbeno fluorescentes, así co-
mo al empleo de los mismos para el aclarado de material orgá-
nico hidrófobo, como grasas, ceras, parafinas, así como de ma-
terias artificiales polímeras y policondensadas, como polieti-
10. leno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, cloruro de po-



237447

livinilideno, poliestireno, copolímeros de éstos y de compuestos similares, resinas y lacas, poliésteres, poliamidas y poliuretanos, mediante preparación de soluciones sólidas de los mismos en estas materias, o por incorporación en estas materias de soluciones de los mismos en otros disolventes orgánicos. La invención, finalmente, se refiere, como producto industrial, al material aclarado con ayuda de estos compuestos del triazolilestilbeno.

5.

10.

En la memoria de patente nº 217.877, se describe compuestos de triazolilestilbeno orgánicamente solubles que se distinguen, en solución orgánica líquida o sólida, por una intensa fluorescencia, prestándose por esta razón para el aclarado de material orgánico hidrófobo. Son obtenidos a base de ácidos 4-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-estilbensulfónicos fluorescentes que contienen un grupo de ácido sulfónico en una posición orto o para, del radical estilbeno, por transformación de los grupos ácidos de ácido sulfónico que forman sales, en grupos de ariléster sulfónico no ionógenos que fomentan la solubilidad en medios orgánicos, grupos alquil- o arilsulfonilo, o grupos de amida de ácido sulfónico que están enlazados en el átomo de nitrógeno, directamente o por anillos aromáticos, con radicales hidrocarburo alifáticos o alicíclicos saturados.

15.

20.

Ahora bien, al desarrollar ulteriormente el objeto de la invención se ha encontrado que estos substituyentes de sulfonilo que fomentan la solubilidad orgánica y la fluorescencia, son substituídos ventajosamente por el grupo cianógeno.

25.

De acuerdo con ello, la invención se refiere a la preparación de compuestos de 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-cianestilbeno orgánicamente solubles que no contienen grupos ácidos que forman sales, ni substituyentes que producen color como cromó-

30.



237447

5. foros, o grupos hidroxilo y amino en enlace aromático, a base de apropiados compuestos del 4-aminoestilbena que contienen substituyentes de cianógeno en una posición orto con respecto al puente vinilénico de anillo bencénico p-amino-substituído del radical estilbena, o en cualquier posición de un anillo bencénico exento de grupos amino del radical estilbena, por diazotación de los grupos amino, copulación del diazocompuesto con un azocomponente apropiado que copula en posición orto con respecto a un grupo amino primario, y oxidación del colorante o-aminoazoico obtenido en el correspondiente compuesto de 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-cianestilbena.
- 10.

15. Modificaciones de este procedimiento consisten en diazotar el grupo amino en compuestos de 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-aminoestilbena terminados de formar y substituir los grupos diazo por el grupo cianógeno, según el conocido método de Sandmeyer. Además, es posible, en los compuestos de 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-cianestilbena que contienen substituyentes inadmisibles que producen color, por ejemplo cromóforos, como grupos nitro o arilazo, o grupos amino o hidroxilo en enlace aromático, eliminar éstos por la vía química o transformarlos en substituyentes admisibles, por ejemplo, alkilando grupos hidroxilo, reduciendo grupos nitro- y arilazo en grupos amino y, ya sea acilando, ya sea diazotando, grupos amino y substituyéndolos según métodos conocidos por hidrógeno, halógeno, o cianógeno, o copulándolos con un azocomponente que copula en posición vecina a un grupo amino primario y oxidando el o-aminoazocolorante en el substituyente 4,5-arilen-1,2,3-triazol-2-ilo. Se puede copular, asimismo, compuestos de 4- $\sqrt{5}$ -amino-1,2,3-bencenotriazolil-27-cianestilbena con diazocompuestos aromáticos, oxidando el colorante o-aminoazoico obtenido, en
- 20.
- 25.
- 30.



237447

el compuesto de 4- $\sqrt{2}$ -ariltriazolo-bencentriazolil]-cianestilbeno.

5. Los compuestos de 4-aminocianestilbeno necesarios para el procedimiento según la invención, son obtenidos, por ejemplo, según el método de Ullmann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Tomo XLI, página 2.296) por condensación de 4-nitro-2-cian-1-metilbenceno con benzaldehidos, que aún pueden presentar ulterior substitución no ionógena, por ejemplo por halógeno, grupos alkilo, fenilo, alcoxi, fenoxi, acilamino y que, además, aún pueden contener radicales bencénicos incorporados por condensación, los cuales, por su parte, pueden ser ulteriormente substituídos, otra vez, de modo no ionógeno, según la enumeración anterior, en correspondientes 4-nitroestilbencompuestos. Otros compuestos utilizables de 4-nitro-
10. -cianestilbeno son obtenibles por copulación de p-nitroanilinas diazotadas con ácidos ciancinámicos con disociación de nitrógeno y dióxido de carbono y por condensación de ácidos 4-nitrofenilacéticos con benzaldehidos de cianógeno con disociación de dióxido de carbono. En estos compuestos de 4-nitroes-
15. tilbeno el grupo nitro es reducido entonces en el grupo amino, por ejemplo en solución organico-acuosa según el método de Béchamp.
- 20.

La diazotación de los compuestos de 4-amino-cianestilbeno es llevada a cabo, convenientemente, en solución organico-acuosa, por ejemplo, ventajosamente en dimetilformamida acuosa con ácido clorhídrico y nitrito alcalino.

25.

Disolventes adecuados para efectuar la copulación con los componentes azoicos que copulan en posición orto con respecto a un grupo amino primario, son bases de nitrógeno terciarias, preferentemente bases de piridina.

30.

Como componentes de copulación entran en consideración



237447

- los compuestos de la serie de los bencenos, naftalinas y del 5-aminobencentriazol que copulan en posición vecina con respecto al grupo amino. Preferentemente se utiliza compuestos de aminonaftalina que copulan en posición vecina con respecto al grupo amino y que pueden estar ulteriormente substituídos dentro del alcance de la definición, por ejemplo, 2-aminonaftalinas con posición 1 libre o sulfada que aún pueden contener halógeno, grupos alkilo, alcoxi y acilamino, además compuestos de 1-aminonaftalin con posición 2 libre y posición 4 ocupada o impedida por un grupo vecino negativo, por ejemplo 1-amino-4-metil o -4-alcoxinaftalina, 1-amino-5,8-dicloronaftalina, 1-aminonaftalin-5-alkilsulfonas, alkil-, dialkil- o cicloalkilamidas de ácido 1-aminonaftalin-5-sulfónico. 1,3-diaminobenceno, 1,3-diamino-4-halogenobencenos, 1,3-diamino-4-alcoxibencenos, 1,3-diamino-4-alkil- o -arilsulfonilbencenos, 1-amino-3-alcoxi-4-alkilbencenos, 1-amino-3-alcoxi-4-halogenobencenos, 1-amino-3,4-dialcoxibencenos, son componentes de copulación utilizables de la serie bencénica. 5-amino-2-aril-1,2,3-bencentriazoles, como asimismo los correspondientes 6-alkil-, 6-halógeno- y 6-alcoxicompuestos son componentes de copulación heterocíclicos utilizables. En ellos el radical 2-arilo puede pertenecer por ejemplo a la serie de los bencenos, naftalinas, difenilos, estilbenos, y por su parte aún pueden estar ulteriormente substituídos dentro del alcance de la definición.
25. La oxidación de los colorantes o-aminoazoicos, en la mayoría de los casos insolubles en agua, es llevada a cabo convenientemente en disolventes orgánicos estables a la oxidación y miscibles con agua. Al efecto, también se utiliza ventajosamente soluciones en bases piridínicas. Como oxidantes son aplicables las usuales sales cúpricas o hipohalogenitos alcalinos,
- 30.



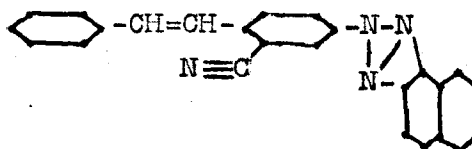
237447

por ejemplo. Para la purificación los compuestos de 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-cianestilbeno según la invención, son redisueltos convenientemente en disolventes orgánicos u organico-acuosos con adición de reductores, como hidrosulfito sódico.

En estado puro, las más de las veces constituyen polvos débilmente coloreados en tonos amarillentos hasta parduscos, insolubles en agua, los cuales se disuelven en disolventes orgánicos, particularmente en los disolventes orgánicos usuales como emolientes en la industria de las materias artificiales, de modo que resultan soluciones incoloras con intensa fluorescencia azul-violeta, azul, hasta azul verdosa. Incorporados en esta forma a materias artificiales polímeras proporcionan a éstas un aspecto blanco marcadamente mejorado. También resultan apropiados para el aclarado de fibras de poliésteres, como tereftalatos de alquilenglicol. Debido a la fácil accesibilidad técnica, por una parte, y por la otra, a la luz de fluorescencia azul particularmente favorable, se prefiere los compuestos de nafto-1',2':4,5-1,2,3-triazolilo; lo mismo es válido para los compuestos de 4-triazolil-2-cianestilbeno.

Más detalles pueden desprenderse de los siguientes ejemplos. Éstos ilustran la invención, sin limitarla. En ellos, mientras 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 en la misma proporción con respecto a las partes en volumen que el kilogramo al litro.

E J E M P L O 1.





237447

5. La solución de 22.0 partes de 4-amino-2-cianestilbeno en 50 partes de dimetilformamida es diazotada con adición de 200 partes de agua, 100 partes de hielo y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado, a una temperatura de 5 a 8°, con una solución acuosa de 6.9 partes de nitrito sódico. El compuesto diazoico es copulado a 7-10° con 14.3 partes de 2-amino-naftalina en 500 partes de piridina técnica. Después de terminada la copulación son adicionadas 8 partes de hidróxido sódico y, seguidamente, cloruro sódico en exceso.
10. La solución piridínica de colorante es separada y mezclada con 200 partes de hielo y 5 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua. Entonces son adicionadas a gotas dentro de 30 minutos 170 partes de una solución acuosa al 17% aproximadamente de hipoclorito sódico. Después de una agitación de varias horas se calienta a 85-90°. Entonces se adiciona
15. 6 partes de hidrosulfito sódico y se destila la piridina mediante vapor de agua. El producto bruto segregado es filtrado en caliente y lavado bien con agua caliente. Es purificado ulteriormente por disolución en una mezcla de dimetilformamida y agua al 50% y precipitación con solución al 10% de sal común. El producto así purificado es secado a 50-60°. Se obtiene el 2-[2"-cian-estilbil-4"]-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillento claro de punto de fusión 225-227° (no corregido). Es insoluble en agua, en cambio soluble
20. en muchos disolventes orgánicos como dimetilformamida, piridina, clorobenceno, éster acético. Recristalizado de clorobenceno en ebullición, presenta el punto de fusión 226-228° (no corregido).

25. El compuesto es un valioso aclarador para diversas
30. fibras artificiales, como superpoliamidas y superpoliureta-



237447

nos. Además, puede ser utilizado para el aclarado de materias artificiales orgánicas, como polimerizados de vinilo, o bien de vinilideno, copolímeros, resinas de poliésteres, poliestirenos, polietileno, etc.

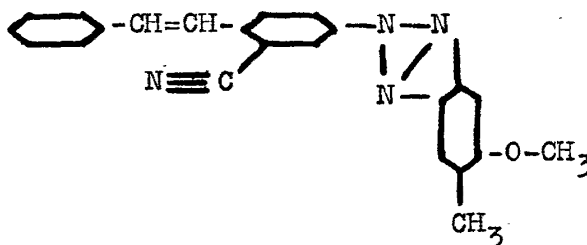
5. Se obtiene compuestos con similares propiedades, si en el ejemplo anterior la 2-aminonaftalina es substituída por 17.3 partes de 2-amino-5-metoxi-naftalina, o bien 17.3 partes de 2-amino-6-metoxi-naftalina, o bien 17.3 partes de 2-amino-7-metoxi-naftalina, procediendo, por lo demás, de la misma manera. Se obtiene el 2- $\sqrt{2}$ "-cianestilbil-4" $\sqrt{7}$ "-(5'- o 6'- o 7'-metoxi-nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillento.

10. La 2-amino-naftalina puede ser substituída, asimismo, por 21.2 partes de 1-amino-4,8-dicloro-naftalina, o por 19.9 partes de 2-amino-7-acetamino-naftalina. Entonces se obtiene el 2- $\sqrt{2}$ "-cianestilbil-4" $\sqrt{7}$ "-(4',8'-dicloro o 7'-acetaminonaftol-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillento.

15. Todos los productos indicados son aclaradores para materias orgánicas de la naturaleza citada.

20.

E J E M P L O 2.



22.0 partes de 4-amino-2-cianestilbeno son diazotadas como se describe en el ejemplo 1 y copuladas a 7-10° con una solución de 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-meto-



237447

- xi-benceno en 500 partes de piridina técnica. Después de terminada la copulación se adiciona lejía de sosa correspondiente a 5 partes de hidróxido sódico, y cloruro sódico en exceso, y se separa la capa piridinica que contiene colorante. Es oxidada tal como está descrito en el ejemplo 1, en presencia de
5. unas 5 partes de hidróxido sódico con 150-170 partes de una solución acuosa al 17% aproximadamente de hipocloruro sódico, después de lo cual la piridina es destilada mediante vapor de agua, en presencia de 5 partes de hidrosulfito sódico. El producto bruto es purificado por redisolución en dimetilformamida
10. acuosa en presencia de carbón animal y por recristalización de clorobenceno hirviendo. Se obtiene el 6-metil-5-metoxi-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-bencentriazol como polvo amarillento.
- También este compuesto es un aclarador excelente para
15. las fibras artificiales, como superpoliamidas y superpoliuretanos, para materias artificiales, como polímeros vinílicos y vinilidénicos, copolímeros, resinas de poliésteres no saturadas, poliestirol y polietileno.
- Se obtiene productos de propiedades muy similares, si
20. en el ejemplo anterior el 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno es substituído por 15.75 partes de 1-amino-4-cloro-5-metoxi-benceno, o bien 15.3 partes de 1-amino-4,5-dimetoxi-benceno, o bien 12.2 partes de 4,4'-diamino-2,2'-dimetoxi-difenilo. Se obtiene el 6-cloro-5-metoxi-, o bien el 5,6-dimetoxi-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-bencentriazol o bien el 6,6-bis-5-
25. -metoxi-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-bencentriazol⁷ como polvo amarillento de efecto similar en las materias artificiales polímeras.

EJEMPLO 3.

237447



5. Un compuesto diazoico, preparado según el ejemplo 1, de 22.0 partes de 4-amino-2-cianestilbeno es copulado a una temperatura de 3-5° con una solución de 10.8 partes de 1,3-
10. -diamino-benceno y 25 partes de acetato sódico cristalizado en 500 partes de agua. Después de terminada la copulación el colorante o-aminoazoico es filtrado y lavado bien. Seguidamente es disuelto en caliente en 500 partes de piridina técnica y amasado con una mezcla de 60 partes de sulfato de cobre cristalizado en 240 partes de agua y 120 partes de amoníaco acuoso concentrado, a una temperatura de 95-97°, durante el tiempo suficiente para que haya desaparecido totalmente el colorante
15. azoico. Después del enfriamiento se adiciona cloruro sódico en exceso, se separa la capa piridínica, lavándola repetidas veces con una solución de cloruro sódico saturada. La solución piridínica entonces es mezclada con solución acuosa de sulfuro sódico en exceso, se filtra algo de sulfuro de cobre segregado y se destila seguidamente la piridina mediante vapor de agua, en presencia de 5 partes de hidróxido sódico y de 6 partes de
20. hidrosulfito sódico. El producto bruto segregado es filtrado en caliente, lavado con agua caliente y secado al vacío a una temperatura de 40-60°. Se obtiene el 5-amino-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-benzotriazol como polvo color crema.

25. Con la finalidad de la acetilación se calienta 33.7 partes del mismo con 150 partes de anhídrido acético durante



237447

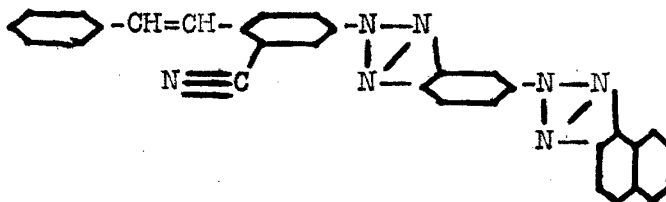
- 3 horas al reflujo. Entonces el anhídrido acético en exceso es destruido por amasado con agua y el producto bruto segregado es separado por filtración. Por disolución en dimetilformamida acuosa en presencia de carbón animal y precipitación mediante una solución acuosa de sal común al 10% aproximadamente
5. filtrado, lavado con agua y secado al vacío a una temperatura de 50-60°, es obtenido el 5-acetamino-2-(2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol como polvo blanco amarillento insoluble en agua.
10. También este producto es un aclarador valioso para las materias artificiales, como fibras de superpoliamidas o de superpoliuretano, además para grasas, aceites, ceras, así como para polímeros vinílicos y vinilidénicos, copolímeros, para resinas de poliésteres no saturadas, poliestireno, polietileno, etc.
15. Se obtiene un producto de propiedades similares, si se transpone 33.7 partes de 5-amino-2-(2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol en 100 partes de piridina con 20 partes de cloruro de benzoílo durante 4 horas a alrededor de 95-97°.
20. Se obtiene el 5-benzoilamino-2-(2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol como polvo amarillento insoluble en agua.
25. Se obtiene ulteriores productos con propiedades similares si en el ejemplo anterior se substituye el 1,3-diamino-benceno por 12.2 partes de 4-metil-1,3-diamino-benceno, o bien por 13.8 partes de 4-metoxi-1,3-diamino-benceno, o bien por 14.25 partes de 4-cloro-1,3-diamino-benceno, procediendo por lo demás de la misma manera. El 5-acetamino-, o bien el 5-benzoilamino-6-metil-, -6-metoxi- o -6-cloro-2-(2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol es obtenido como polvo amarillento hasta blanco amarillento.
30. Todos estos compuestos son aclaradores valiosos para

237447



compuestos orgánicos de la naturaleza reseñada.

E J E M P L O 4.



5. 33.7 partes del 5-amino-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-bencentriazol descrito en el ejemplo 3, disueltas en 120 partes de dimetilformamida y mezcladas con una solución acuosa de 6.9 partes de nitrito sódico son diazotadas indirectamente a una temperatura de 5-8° con 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se copula a 6-8° con 14.3 partes de 2-amino-naftalina en 500 partes de piridina técnica. Una vez terminada la copulación se mezcla con una solución acuosa de 5 partes de hidróxido sódico y con cloruro sódico en exceso. Entonces se separa la capa piridínica y se oxida, como se describe en el ejemplo 1, con adición de 5 partes de hidróxido sódico, con 150-170 partes de una solución acuosa al 17% aproximadamente de hipoclorito sódico. Después de expulsada la piridina con vapor de agua, el producto bruto es purificado por redisolución en dimetilformamida acuosa. Se obtiene el 5-(nafto-1',2':4,5-triazolil-2)-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-bencentriazol como polvo amarillento insoluble en agua.

20. Este compuesto es un aclarador valioso para grasas, aceites, ceras, así como para materias artificiales polímeras.

25. Se obtiene un producto de propiedades similares, si en el ejemplo anterior la 2-amino-naftalina es substituída por 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno. El 5-(6-metil-5-metoxi-1,2,3-bencentriazolil-2)-2-(2'-cianestilbil-4')-1,2,3-

237447



-bencentriazol es igualmente un polvo amarillento con propiedades similares.

EJEMPLO 5.



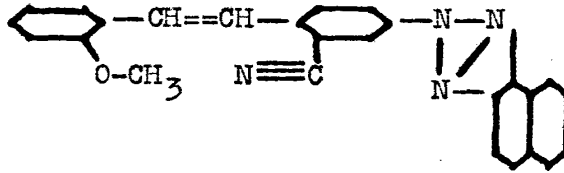
5. A una solución de 33.7 partes de 5-amino-2-(2'-cian-
-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol (según el ejemplo 3) en 500 partes de piridina técnica es adicionada paulatinamente, a una temperatura de 4-6°, la solución diazoica de 9.3 partes de anilina. Después de terminada la copulación el colorante o-amino-
-azoico es oxidado, como se describe en el ejemplo 4, con hipoclorito sódico en solución piridínica, y purificado. El 4,5-
10. -[2"-fenil-1",3"-triazol]-2-(2'-cianestilbil-4')-bencentriazol es obtenido como polvo que tira a amarillo.

- Es un medio excelente para el aclarado de las materias artificiales orgánicas más diversas, como polimerizados de
15. cloruro de vinilo, de cloruro de vinilideno, de copolimerizados, poliestirenos, polietileno, superpoliamidas y superpoliuretanos.

- Se obtiene un compuesto con similares propiedades, si en el ejemplo anterior el diazocompuesto de la anilina es sustituido por el de 14.3 partes de 1-amino-naftalina o de 2-amino-naftalina. Los 4,5-[2"-naftil-triazol-1",3"]-2-(2'-cianestilbil-4')-bencentriazoles constituyen igualmente polvos fluorescentes orgánicamente solubles que tiran a amarillo.
20.



237447

EJEMPLO 6.

5. 25.0 partes de 4-amino-2-cian-2'-metoxi-estilbeno son disueltas en 100 partes de monometiléter etilenglicólico, adicionando una solución acuosa de 6.9 partes de nitrito sódico e introduciendo seguidamente el conjunto, a gotas, en una mezcla de 25 partes de ácido clorhídrico concentrado, a cuyo efecto se mantiene la temperatura entre 4 y 6°, por adición de hielo. El diazocompuesto obtenido es convertido, como se describe en el ejemplo 1, por copulación con una solución piridínica

10. de 14.3 partes de 2-amino-naftalina, en el colorante o-amino-azoico y éste seguidamente es oxidado con hipoclorito sódico en el compuesto triazólico. Se obtiene el 2-[2'''-metoxi-2''-cianestilbil-4''']-nafto-(1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillo claro.

15. Si este compuesto es incorporado en materias artificiales polímeras, como cloruro de polivinilo, copolímeros, poliestireno, ésteres poliacrílicos, entonces comunica a las mismas en la luz natural un aspecto mucho más blanco. Se obtiene un compuesto de eficacia similar, si en el ejemplo anterior la

20. 2-amino-naftalina es substituída por 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno. El 6-metil-5-metoxi-2-(2''-metoxi-2''-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol es un polvo amarillo.

25. El 4-amino-2-cian-2'-metoxi-estilbeno, además, puede ser substituído por 25.0 partes de 4-amino-2-cian-4'-metoxi-estilbeno y ser copulado, tal como se ha descrito antes, con



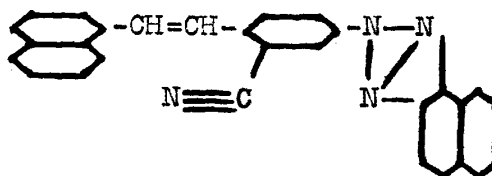
- 2-amino-naftalina, o bien con 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno, y ser transformado en el compuesto triazólico respectivo. De este modo se obtiene el 2-(4"-metoxi-2"-cian-estilbil-4")-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol, o bien el 6-metil-5-metoxi-
5. -2-(4"-metoxi-2"-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol como polvos amarillos.
- Por empleo de 23.4 partes de 4-amino-2-cian-4'-metil-estilbeno se obtiene el 2-(4"-metil-2"-cian-estilbil-4")-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol, o bien el 6-metil-5-metoxi-
10. -2-(4"-metil-2"-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol, igualmente polvos amarillos de similares propiedades ópticas.
- Si se substituye el 4-amino-2-cian-2'-metoxi-estilbeno por 26.4 partes de 4-amino-2-cian-3',4'-dioximetilen-estilbeno, o bien por 29.6 partes de 4-amino-2-cian-4'-fenil-estilbeno, o bien por 31.2 partes de 4-amino-2-cian-4'-fenoxi-estilbeno, copulando el diazocompuesto de los mismos con 2-amino-
15. -naftalina y oxidando el colorante o-aminoazoico, tal como se ha descrito antes, con hipoclorito sódico, entonces se obtiene el 2-(3"-4"-dioximetilen-2"-cian-estilbil-4")- o el 2-(4"-fenil-2"-cian-estilbil-4")- o el 2-(4"-fenoxi-2"-cian-estilbil-4")-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvos amarillos.
20. Todos estos compuestos son aclaradores para compuestos orgánicos de la naturaleza indicada repetidas veces.
- Los componentes diazoicos utilizados en el ejemplo anterior son obtenidos según el método de Ullmann (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Tomo XLI, página 2.296) por condensación de 1-metil-4-nitro-2-cian-benceno con 2-metoxi-benzaldehído, 4-metoxi-benzaldehído, 4-metil-benzaldehído, 3,4-dioximetilen-benzaldehído, 4-fenil-benzaldehído, o 4-fenoxi-benzaldehído, en los correspondientes 4-nitroestilbenos y
- 25.
- 30.



237447

reducción del grupo nitro en el amino según el procedimiento de Béchamp con virutas de hierro colado corroídas en una mezcla de monometiléter etilenglicólico y agua.

EJEMPLO 7.



5. 27.0 partes de 4-amino-2-cian-2',3'-bencen-estilbeno son diazotadas según el método descrito en el ejemplo 1, y el compuesto diazoico es copulado con 14.3 partes de 2-amino-naftalina en 500 partes de piridina técnica. La solución piridínica del colorante o-aminoazoico obtenido, entonces es oxidada
10. con 150-170 partes de una solución acuosa de hipoclorito sódico al 17% aproximadamente; la piridina es destilada con vapor de agua y el producto bruto es purificado por redisolución. Se obtiene el 2- $\sqrt{2}$ '', 3''-bencen-2''-cian-estilbil-4''-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillo insoluble en agua, de
15. punto de fusión 232-234° (no corregido).

Este compuesto es soluble en muchos disolventes orgánicos, como piridina, monometiléter etilenglicólico, dimetilformamida, clorobenceno, ftalato de dioctilo, presentando en ello una intensa fluorescencia. Es un excelente medio para el

20. aclarado de las más diversas materias orgánicas, particularmente de poliestireno, polietileno y resinas de poliésteres no saturadas.

Se obtiene un compuesto de eficacia similar, si en el ejemplo anterior la 2-amino-naftalina es substituída por 13.7

25. partes de 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno. El 6-metil-5-meto-



237447

xi-2-(2'',3''-bencen-2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol es igualmente un polvo amarillo.

5. El 4-amino-2-cian-2',3'-bencenestilbeno, además, puede ser substituído por 27.0 partes de 4-amino-2-cian-3',4'-bencen-estilbeno. Por oxidación de los o-aminoazocolorantes obtenidos con 2-amino-naftalina, o bien 1-amino-4-metil-5-metoxi-benceno, es obtenido el 2-(3'',4''-bencen-2''-cian-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol, o bien el 6-metil-5-metoxi-2-(3'',4''-bencen-2''-cian-estilbil-4'')-1,2,3-bencentriazol como polvo amarillo.
- 10.

- El 4-amino-2-cian-2',3'-bencen-estilbeno también puede ser substituído por 28.4 partes de 4-amino-2-cian-4'-metil-2',3'-bencen-estilbeno, o bien por 30.45 partes de 4-amino-2-cian-2',3'-o-clorobencen-estilbeno. Por oxidación del colorante o-aminoazoico correspondiente se obtiene el 2-(2'',3''-bencen-4''-metil-2''-cian-estilbil-4'')- o bien el 2-(2'',3''-o-clorobencen-2''-cian-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillo.
- 15.

- Los compuestos indicados son aclaradores valiosos para diversas materias orgánicas, particularmente materias artificiales como poliestireno, polietileno, resinas de poliésteres no saturadas, etc.
- 20.

- El 4-amino-2-cian-2',3'-bencen-, 4-amino-2-cian-3',4'-bencen-, 4-amino-2-cian-4'-metil-2',3'-bencen-, o 4-amino-2-cian-2',3'-o-clorobencen-estilbeno es preparado de la siguiente manera:
- 25.

- Se reduce 4-nitro-2-cian-2',3'-bencen, 4-nitro-2-cian-3',4'-bencen, 4-nitro-2-cian-4'-metil-2',3'-bencen, o 4-nitro-2-cian-2',3'-o-clorobencen-estilbeno (obtenible según Ullmann, B. XLI, 2.296, por condensación de 1-naftaldehído, 2-naftalde-
- 30.

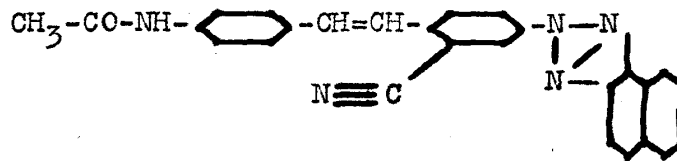


237447

hido, 4-metil-1-naftaldehido, o 5-cloro-1-naftaldehido, con 1-metil-4-nitro-2-cian-benceno) según el procedimiento de Béchamp con virutas de hierro colado corroídas en una mezcla de monometiléter etilenglicólico y agua, en los aminocompuestos. Estos compuestos representan polvos amarillos.

5.

EJEMPLO 8.



10.

27.7 partes de 4-amino-4'-acetamino-2-cian-estilbeno son diazotadas según el ejemplo 1 en dimetilformamida con 6.9 partes de nitrito sódico y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado; el compuesto diazoico es copulado con una solución de 14.3 partes de 2-amino-naftalina en 400 partes de piridina técnica, y el colorante o-aminoazoico es separado después de la adición de sal común como solución piridínica. Entonces se adiciona una solución de 60 partes de sulfato de cobre cristalizado en 240 partes de agua y se amasa el conjunto a una temperatura de 92-95° hasta que haya desaparecido totalmente el colorante o-aminoazoico. Seguidamente la mezcla reaccional es enfriada y se adiciona, a una temperatura de 12-15°, 120 partes de amoníaco acuoso concentrado. Por breve agitación en presencia de cloruro sódico en exceso es causada la separación en dos capas y a continuación la capa piridínica es liberada de iones cúpricos tal como se describe en el ejemplo 3, siendo destilada la piridina en presencia de 5 partes de hidrosulfito sódico, y purificado el producto bruto por redisolución en dimetilformamida acuosa en presencia de carbón animal.

15.

20.

25.



237447

Se obtiene el 2- $\sqrt{4''}$ -acetamino-2''-cian-estilbil-4'' $\sqrt{7}$ -
-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillento.

5. Este producto es soluble en muchos disolventes orgánicos, como piridina, monometiléter etilenglicólico, dimetilformamida, clorobenceno, ftalato de dioctilo, presentando en estos disolventes una intensa fluorescencia. Es un aclarador valioso para las materias orgánicas más diversas, particularmente para materias artificiales como poliestireno, polietileno, resinas de poliésteres no saturadas.

10. Se obtiene un producto de propiedades similares, si la 2-amino-naftalina es substituída por 13.7 partes de 1-amino-4-metil-5-metoxibenceno. El 6-metil-5-metoxi-2-(4''-acetamino-2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol es obtenido como polvo amarillento.

15. Además se puede substituir en el ejemplo anterior el 4-amino-4'-acetamino-2'-cian-estilbeno, asimismo, por 27.7 partes de 4-amino-2'-acetamino-2-cian-estilbeno.

20. Por transposición del diazocompuesto con 2-amino-naftalina o bien con 1-amino-4-metil-5-metoxibenceno y oxidación del o-aminoazocolorante respectivo con sales cúpricas, tal como se describe anteriormente, es obtenido el 2- $\sqrt{2''}$ -acetamino-2''-cian-estilbil-4'' $\sqrt{7}$ -(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol, o bien el 6-metil-5-metoxi-2-(2''-acetamino-2'-cian-estilbil-4')-1,2,3-bencentriazol como polvo que tira amarillo.

25. El 4-amino-4'-acetamino-, o bien 4-amino-2'-acetamino-2-cian-estilben, indicado en el ejemplo anterior, es obtenido de la siguiente manera: Se reduce 4-nitro-4'-acetamino-, o bien 4-nitro-2'-acetamino-2-cian-estilbeno (obtenibles según Ullmann B. XLI, 2.296, por condensación de 4-acetaminobencenaldehido, o bien 2-acetamino-bencenaldehido con 1-metil-4-nitro-2-cian-benceno), según el procedimiento de Béchamp con virutas de hie-

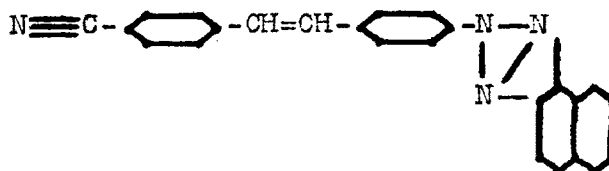
30.



237447

rro colado corroídas en una mezcla de monometiléter etilenglicólico y agua, en el aminocompuesto. Se obtiene estos compuestos como polvo amarillo.

E J E M P L O 9.



5. 22.0 partes de 4-amino-4'-cian-estilbeno son disueltas en 100 partes de dimetilformamida, se adiciona una solución acuosa de 6.9 partes de nitrito sódico, después de lo cual se diazota indirectamente a una temperatura de 8-10°, por incorporación en una mezcla de agua y hielo y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. La solución obtenida es copulada
10. con una solución acuosa que contiene 11 partes de un ácido clorhídrico al 30% y 14.3 partes de 2-amino-naftalina y se neutraliza la reacción ácida mineral de la mezcla por adición de tanto acetato sódico cristalizado que el papel rojo congo ya no vira a azul. Después de terminada la copulación el o-
15. -aminoazocolorante es filtrado, lavado con agua y disuelto en estado húmedo en 500 partes de piridina técnica. Se adiciona una solución de 60 partes de sulfato de cobre cristalizado en 240 partes de agua y se agita a una temperatura de 92-97° hasta que haya desaparecido completamente el colorante o-aminoazo-
20. ico. Se deja enfriar y se adiciona a una temperatura de 12-15°, 120 partes de una solución amoniacal acuosa concentrada y seguidamente cloruro sódico en exceso, se agita, se segrega la capa piridínica, lavándola repetidas veces para la eliminación de sales de cobre, con solución de cloruro sódico saturada, con
- 25.



237447

- adición de algo de amoníaco concentrado. Entonces la piridina es expulsada mediante vapor de agua, el producto bruto segregado es disuelto en dimetilformamida acuosa caliente, amasada durante algún tiempo después de la adición de 5 partes de hidrosulfito sódico y algo de carbón animal, entonces es aclarado y otra vez precipitado del filtrado el triazol por adición de una solución acuosa al 10% aproximadamente de cloruro sódico. Después del lavado con agua y secado al vacío a 50-60° se obtiene el 2-[4''-cian-estilbil-4'']-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillento de punto de fusión 160-162° (no corregido). Este producto comunica a polímeros orgánicos un aspecto mucho más blanco en la luz natural. Puede ser utilizado por ejemplo para el aclarado de cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, copolímeros de los mismos, así como de poliestireno.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se obtiene un compuesto con propiedades similares, si en el ejemplo anterior el 4-amino-4'-cian-estilbena es substituido por partes iguales de 4-amino-3'-cian-estilbena. Por oxidación del colorante o-aminoazoico correspondiente con hipoclorito sódico o sales cúpricas es obtenido el 2-[3''-cian-estilbil-4'']-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol como polvo amarillento de punto de fusión 166-168°.
- 20.

- El 4-amino-4'- o bien -3'-cian-estilbena, utilizado en el ejemplo anterior, es obtenido por el siguiente camino:
- 25.
- 18.3 partes de ácido 4-nitrofenilacético,
13.1 partes de 4-cian-benzaldehido, o bien 3-cian-benzaldehido, y
6.0 partes de piperidina,
son condensadas durante 4 horas a una temperatura de 150-160°.
- 30.
- Se obtiene el 4-nitro-4'-cian-estilbena, o bien el 4-nitro-3'-



237447

-cian-estilbeno, como polvo amarillo.

5. 25 partes de 4-nitro-4'- o bien -3'-cian-estilbeno son reducidas según el procedimiento de Béchamp con virutas de hierro colado corroídas en una mezcla de monometiléter etilenglicólico y agua. Se obtiene el 4-amino-4'-cian-estilbeno, o bien el 4-amino-3'-cian-estilbeno como polvo amarillento.

EJEMPLO 10.

10. 0.1 parte del 2-[2"-cian-estilbil-4"]-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol obtenible según el ejemplo 1, es amasada 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 dioxi-estannato de di-n-butil-dilaurofílo y 0.3 parte de un producto de la constitución supuesta del penta-octil-tripolifosfato sódico. La mezcla homogénea de estos 15. productos seguidamente es gelatinizada en la mezcladora de cilindros calientes a una temperatura de 150-160° y seguidamente estirada en hojas. Las hojas de cloruro de polivinilo producidas de esta manera presentan en la luz natural un aspecto considerablemente más blanco que las hojas de cloruro de polivini- 20. lo producidas de modo respectivo sin adición del aclarador indicado. Efecto similar presentan los otros compuestos descritos en los ejemplos 1-9.

EJEMPLO 11.

25. 100 partes de polvo de poliestireno son mezcladas con 0.003 parte del 2-[2"-cian-estilbil-4"]-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol obtenible según el ejemplo 1 y laminadas de modo homogéneo seguidamente en la mezcladora de cilindros a una temperatura de 130°. La placa dura obtenida es desmenuzada y el 30. producto es elaborado ulteriormente en la máquina de inyectar o mediante prensado. En comparación con productos que no contienen



237447

ningún aclarador, el material así elaborado presenta un aspecto esencialmente más blanco, en la luz natural. Un efecto similar es presentado por los otros compuestos descritos en los ejemplos 1-9.

5.

E J E M P L O 12.

10.

10 partes de tela de Dacron ligeramente amarillenta son teñidas en un baño tintóreo de proporción de baño 1:40 que contiene 0.002 parte del 2-[2"-cian-estilbil-4"]-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol descrito en el ejemplo 1, durante 30 minutos a una temperatura interior de 98-100°. Para la preparación del baño tintóreo el aclarador es disuelto en 2 partes de dimetilformamida, mezclando esta solución bajo buena agitación con la de 0.4 parte de poliglicoléter de alcohol dodecílico en 10 partes de agua, siendo llevado al volumen de baño con agua caliente. Después de terminado el teñido se enjuaga con agua fría y se seca al aire. La tela así tratada, presenta en la luz natural un aspecto más blanco que el tejido no tratado.

15.

20.

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 alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.



N O T A

237447

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 37.187 del 6 de Septiembre de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de 4-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-cianestilbena fluorescentes, solubles en disolventes orgánicos, particularmente aplicables para el aclarado de material orgánico hidrófobo, e a r a c t e r i z a d o porque se diazota un compuesto del 4-aminocianestilbena que presenta el grupo ciano en el anillo bencénico que contiene amino del radical estilbena, en posición orto con respecto al puente vinilénico, o en cualquier posición de un anillo bencénico exento de grupos amino del radical estilbena, el compuesto diazoico es copulado con un azocomponente que copula en posición vecina a un grupo amino primario, oxidando el colorante o-aminoazoico obtenido en el 1,2,3-triazolcompuesto, a cuyo efecto se selecciona los componentes de tal modo que el producto final no contenga ni substituyentes ácidos que forman sales, ni substituyentes que producen color.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un compuesto del 4-amino-2-cianestilbena.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un azocomponente de la serie de las naftalinas, que copula en posición vecina a un grupo amino primario.
20. 25.

23744



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en los compuestos del 4-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-cianestilbena que no contienen sustituyentes ácidos que forman sales, pero sí sustituyentes que producen color, son eliminados estos últimos por vía química, o transformados en sustituyentes que no producen color.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque en los compuestos del 4-(4,5-arilen-1,2,3-triazolil-2)-cianestilbena que están libres de sustituyentes ácidos que forman sales, pero que contienen grupos amina primarios, estos últimos son diazotados, el diazocompuesto es copulado con un azocomponente que copula en posición vecina a un grupo amina primario, y el o-aminoazocolorante es oxidado en el 4,5-arilen-1,2,3-triazolil-(2)-sustituyente.
6. Procedimiento para la preparación de compuestos de triazolilestilbena fluorescentes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 25 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de Septiembre de 1957

J.R. GEIGY A.-G

P.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.

tr: jpt
no
N: mr.
M: mr.