



243620

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 217.877",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-(ESTILBIL-4"-(ARI-
LO-1',2'-4,5)-1,2,3-TRIAZOL-2"-SULFONILCOMPUESTOS FLUORESCEN-
TES", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., domiciliada
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a compuestos de estil-
biltriazol organicosolubles que presentan fluorescencia azul, y
a procedimientos para la preparación de estos compuestos; ade-
más, a su empleo para el aclarado óptico de materiales orgáni-
cos hidrófobos, y como productos industriales, a los materiales
5. aclarados con ayuda de estos nuevos compuestos de estilbiltria-
zol.

En la memoria de patente española nº 217.877 se ha des-
crito compuestos de 2-(estilbil-4"-(arilo-1',2':4,5)-1,2,3-
10. -triazol, libres de grupos de disociación ácida en agua, que

243620



.2.

- contienen en posición 2^o, 2^o', o 4^o' del radical estilbilo un sustituyente sulfonilo que no presenta disociación ácida. Estos compuestos gracias a su fluorescencia azul se prestan muy bien para el aclarado óptico de materiales orgánicos hidrófobos.
5. Como sustituyentes sulfonilo que no presentan disociación ácida en el agua se indica el grupo de amida de ácido sulfónico, grupos de ariléster sulfónico y grupos alkilo, aralkilo y arilsulfonilo, eventualmente substituídos. Los compuestos de estilbiltriazol según la invención, conforme a la definición,
10. no deben contener grupos que presentan disociación ácida, ni tampoco grupos que producen color, si bien por lo demás pueden estar potestativamente substituídos ulteriormente. Como substituyentes de disociación ácida quedan excluídos por ejemplo los grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, como cromóforos por ejemplo los grupos nitro, arilazo y arilazooxi; así
15. como grupos hidroxilo y amino en enlace aromático. Como radicales arilo los compuestos de estilbentriazol descritos contienen a lo sumo radicales bivalentes, por ejemplo radicales de la serie bencénica y particularmente los de la serie de las naftalinas.
- 20.

Ahora bien, se ha encontrado que los compuestos de estilbiltriazol constituídos de modo análogo que contienen el radical acenaftenileno trinuclear como radical arileno, resultan igualmente muy bien apropiados para el aclarado óptico de material orgánico hidrófobo.

25.

Se obtiene compuestos de 2-(estilbil-4^o)-(acenafteno-4',5':4,5)-1,2,3-triazol según el invento, si se transforma en 2-(2^o-, 2^o'-, o 4^o'-sulfoestilbil-4^o)-(acenafteno-4',5':4,5)-1,2,3-triazoles los grupos de ácido sulfónico en los correspondientes grupos de halogenuro de ácido sulfónico, transfor-

30.



13 AC

- mando los mismos con amoníaco, aminas primarias o secundarias en amidas de ácido sulfónico, o con compuestos de hidroxilo aromáticos o sus sales en arilésteres sulfónicos, o por condensación con hidrocarburos aromáticos en presencia de catalizadores Friedel-Crafts en las arilsulfonas, o finalmente, después de reducción en los correspondientes ácidos sulfínicos, por aralkilación o arilación en aralkil- o bien alkilsulfonas. Al efecto se debe seleccionar los componentes de tal manera que los productos finales no presenten ni substituyentes que producen color, ni que producen sales, de reacción ácida. En cambio pueden contener aún substituyentes inertes usuales en los azo-colorantes, por ejemplo halógenos, ésteres o amidas de ácidos alkil-, alcoxi-, aril-, ariloxi-, acilamino-, carboxílico y sulfónico, y grupos alkilsulfonilo o arilsulfonilo.
5. Para la preparación de los compuestos de 2-estilbil-4,5-acenafteno-1,2,3-triazol que sirven como productos de partida, se copula ácidos 4-aminoestilbensulfónicos diazotados, eventualmente substituídos ulteriormente con amino-acenaftenos que copulan en posición vecina a un grupo amino primario que aún pueden contener substituyentes no-cromóforos usuales. Los colorantes o-aminomonoazoicos obtenidos al efecto son oxidados seguidamente en los compuestos 1,2,3-triazólicos y los grupos de ácido sulfónico son transformados con ayuda de halogenuros de fósforo, preferentemente con pentacloruro de fósforo, en grupos de halogenuro de ácido sulfónico. Como ácidos 4-aminoestilbensulfónicos pueden ser utilizados los mencionados en la memoria de patente citada, por ejemplo los compuestos obtenibles según los métodos conocidos de Thiele, Eschorr y Meerwein. Las condiciones en las que son llevadas a cabo la copulación de los compuestos de estilbendiazonio con los de aminoacenafteno-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



no, y la oxidación en los triazolcompuestos, corresponden a las descritas allí.

5. Como compuesto acenafténico que copula en posición orto con respecto a un grupo amino primario, entra en consideración, ante todo, el 5-aminoacenafteno. Además pueden utilizarse por ejemplo los 6-cloro- o 6-bromo-, 6-ciano- y 6-alcoxi-5-aminoacenaftenos.

10. Para la transformación de los halogenuros de ácidos estilbensulfónicos utilizables según el invento en amidas de ácido sulfónico, son tratados con un exceso de amoníaco, aminas primarias o secundarias, como por ejemplo mono- o dimetilamina, mono- o dietilamina, propil- o butilaminas, dodecil-, hexadecil- u octadecilamina, N-metil- o N-etil-etanolamina, anilina, cloroanilinas, anilinas alquiladas o hidroxialquiladas en el átomo de nitrógeno y/o en el núcleo, alcoxianilinas, éteres aminodifenílicos, aminodifenileno, ciclohexilamina, piperidina o morfolina, aminonaftalinas o aminopiridina.

15. Para la preparación de los ésteres arílicos se transpone los halogenuros de ácido sulfónico con compuestos de hidroxilo aromáticos, como por ejemplo fenol, fenoles alquilados en el núcleo, alcoxifenoles, nartoles, hidroxidifenilos, hidroxidifeniletano, o hidroxidifenilalcanos.

20. Para la conversión en arilsulfonas son transpuestos en presencia de catalizadores de Friedel Crafts, como cloruro de aluminio o cloruro férrico, con hidrocarburos aromáticos, preferentemente con compuestos que contienen substituyentes positivadores y que pertenecen a la serie bencénica, como por ejemplo tolueno, xilenos, anisol o fenetol. Se obtiene compuestos de alkilsulfonilo según la invención por reducción de los halogenuros de ácido sulfónico en los correspondientes ácidos sulfínicos, por ejemplo con sulfitos alcalinos neu-

25.

30.



243626

tros y alquilación de los mismos, por ejemplo con sulfato de dimetilo o de dietilo, cloruro o bromuro de butilo o de bencilo, metiléster o etiléster p-toluensulfónico.

- Una modificación del procedimiento para la preparación
5. de compuestos estilbil-acenaftenotriazólicos según la invención consiste en copular 4-aminoestilbenos diazotados que contienen un sulfonilsubstituyente que no presenta disociación ácida en el agua en una posición orto o en la posición para con respecto al puente de vinileno y, eventualmente aún ulteriores substituyentes no cromóforos, con compuestos aminoacenafténicos
10. que copulan en posición orto con respecto a un grupo amino primario, convirtiendo los colorantes o-aminomonoazoicos obtenidos al efecto por oxidación en los compuestos 1,2,3-triazólicos respectivos. La oxidación es llevada a cabo, convenientemente en disolventes resistentes a la oxidación, orgánicos, miscibles con agua, como piridinas, con sales cúpricas o hipohalogenitos alcalinos.
- 15.

- Se puede preparar 4-aminoestilbenos con grupos sulfonilo que no presentan disociación ácida que son empleados
20. en este segundo método como productos de partida, por ejemplo a base de los 4-nitro-1-metil-bencenos 2-sulfonilsubstituídos del modo correspondiente con arreglo a los métodos antes reseñados para la preparación de compuestos estilbólicos. También pueden ser preparados a base de ácidos 4-aminoestilbensulfónicos por modificación de los grupos de ácido sulfónico de acuerdo con las modalidades descritas más adelante para los ácidos
25. triazolestilbensulfónicos. Ejemplos de tales compuestos de sulfonilo-aminoestilbeno han sido indicados en la mencionada patente principal, y adicional.

30. Los nuevos compuestos de 2-estilbil-4,5-acenafteno-

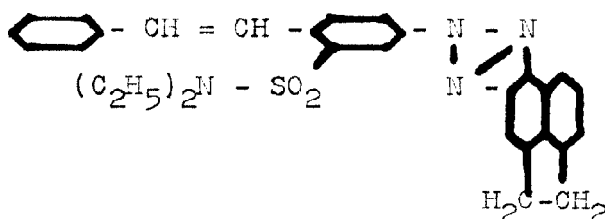


243620

-1,2,3-triazol con sulfonilsubstituyentes no ácidos presentan una hermosa fluorescencia azul en solución orgánica, prestándose muy bien para el aclarado óptico de materiales orgánicos hidrófobos, por ejemplo de materias artificiales polímeras como cloruro de polivinilo o de polivinilideno, poliacrilonitrilo, poliestirenos, polietileno, o copolímeros de estas y de otras olefinas, de policondensados, como Nilón, Perlón y Terilene, así como hidrocarburos, grasas, aceites y ceras.

5. De los ejemplos siguientes, que ilustran la invención, pueden desprenderse particularidades más detallados sobre las condiciones operatorias en la preparación de los compuestos estilbiltriazólicos según la invención, en tanto que no se observe expresamente otra cosa, por partes han de entenderse partes en peso; éstas se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 1.



- En una mezcla de 50 partes de oxiclorigeno de fósforo y 21 partes de pentaclorigeno de fósforo en 100 partes de clorigeno seco son incorporadas 47,5 partes de 2-(estilbil-4"-)-ácenafeno-4',5':4,5"-1,2,3-triazol-2"-sulfonato sódico. Se agita durante 6 horas a 125-130° y se vierte entonces la mezcla reaccional en 1000 partes de agua y más o menos 2000 partes de hielo de tal manera que no sea rebasada la temperatura de + 5°.
- 20.
25. Después de la descomposición total de los halogenuros de fósfo-



243620

- ro se filtra el producto bruto amarillento, lavándolo bien con agua fría. El producto bruto secado al vacío a 30-40° da, en la recristalización de clorobenceno caliente, el cloruro de ácido 2-(estilbil-4")-(acenafteno-4',5':4,5)-1,2,3-triazol-2"-
5. -sulfónico como polvo amarillento de punto de fusión 225-227° (no corregido). 49,1 parte de sulfocloruro son mezcladas paulatinamente en una mezcla de 50 partes de agua y 200 partes de clorobenceno a 40-42° con 22 partes de dietilamina de tal modo que el papel de fenolftaleína siempre vire marcadamente a rojo.
10. Se agita durante 8-10 horas, haciendo subir lentamente la temperatura a 90°. Entonces son adicionadas 10 partes de carbonato sódico y, tanto el clorobenceno, como la amina en exceso son destilados mediante vapor de agua. El producto reaccional es filtrado, lavado con agua y secado al vacío. Por recristalización de clorobenceno caliente es obtenida la dietilamida de ácido 2-(estilbil-4")-(acenafteno-4',5':4,5)-1,2,3-triazol-2"-
15. -sulfónico como polvo amarillento del punto de fusión 175-176° (no corregido). Este compuesto es un medio valioso para la aclaración de fibras artificiales, particularmente de superpoliamidas, superpoliuretanos y fibras de poliésteres, como Nylón, Perlón y Terylene, etc. El nuevo compuesto puede ser utilizado, asimismo, para la aclaración de materias artificiales polímeras, particularmente de polimerizados del cloruro de vinilo, del cloruro de vinilideno, del estireno, del etileno, así como de copolímeros de estas y de otras olefinas.
- 20.
- 25.
- Se obtiene productos de propiedades similares, substituyendo en el ejemplo anterior la dietilamina por 15 partes de dimetilamina, o bien por 15 partes de monoetilamina, o bien por 30 partes de n-dibutilamina. Se obtiene la dimetilamida (punto de fusión 217-219°), o bien la monoetilamida (punto de fusión
- 30.



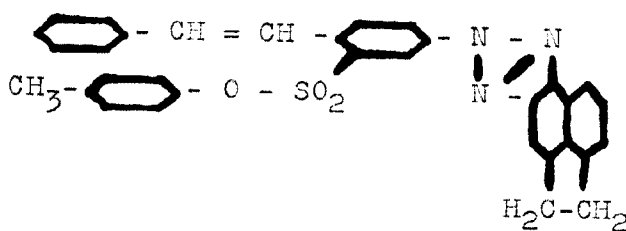
243620

- 212-213°), o bien la di-n-butilamida (punto de fusión 214-215°) (todos los puntos de fusión son no corregidos) del ácido 2-(estilbil-4"-)-[ácenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"-sulfónico, como polvo amarillento. La dietilamina puede ser substituída
5. también por unas 25 partes de ciclohexilamina, o bien 25 partes de anilina, o bien 27 partes de N-metil-anilina. La ciclohexilamida (punto de fusión 238-240°), o bien anilida (punto de fusión 197-199°), o bien N-metil-anilida (punto de fusión 217-219°) del ácido 2-(estilbil-4"-)-[ácenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-
10. -2"-sulfónico, son obtenidas por recristalizado de clorobenceno caliente, como polvos amarillentos.

El ácido 2-(estilbil-4"-)-[ácenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"-sulfónico utilizado en este ejemplo es obtenido a base de ácido 4-aminoestilben-2-sulfónico diazotado por copulación con 5-amino-acenafteno y oxidación del colorante o-amino-

15. azoico con sulfato de tetrammina cúprico.

E J E M P L O 2.

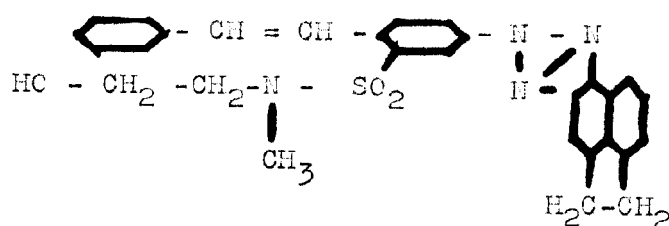


- En una solución acuosa de 12 partes de p-cresol y 5 partes de hidróxido sódico son incorporadas dentro de 30 minutos a
20. 65-75° 49,1 partes de cloruro de ácido 2-(estilbil-4"-)-[ácenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"-sulfónico, descrito en el ejemplo 1, agitando hasta terminada la transposición a reacción débilmente alcalina a la fenolftaleína. El éster p-cresílico bruto formado al efecto es filtrado después del enfriamiento y secado al va-



- cío a una temperatura de 60-65°. El p-cresiléster 2-(estilbil-4^u)-[acenafteño-4',5':4,5⁷-1,2,3-triazol-2^u]-sulfónico es purificado por recristalización de clorobenceno caliente. Se obtiene un polvo amarillento de punto de fusión de 210-212° (no corregido). El producto es un excelente producto de aclaración para diversas materias artificiales polímeras, como los polimerizados y copolimerizados de cloruro de vinilo, de cloruro de vinilideno, de estirenos y de etilenos. También las grasas, ceras y aceites pueden ser mejorados en su aspecto con el mismo.
5. Un producto eficaz enteramente similar es obtenido, si en el ejemplo anterior el p-cresol es substituído por 10,5 partes de fenol. Se obtiene el feniléster 2-(estilbil-4^u)-[acenafteño-4',5':4,5⁷-1,2,3-triazol-2^u]-sulfónico de punto de fusión 205-207° (no corregido) como polvo amarillento. Si se substituye en el ejemplo anterior el p-cresol, además, por 17 partes de p-butilo terciario-fenol, entonces se obtiene el p-butilo terciario-feniléster 2-(estilbil-4^u)-[acenafteño-4',5':4,5⁷-1,2,3-triazol-2^u]-sulfónico. El producto recristalizado de clorobenceno caliente es un polvo amarillento de punto de fusión 225-227° (no corregido) y constituye un medio de aclaración eficaz para las grasas, ceras, aceites, así como para productos de polimerización orgánicos más diversos.
- 10.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 3.



49.1 partes del cloruro de ácido 2-(estilbil-4^u)-[acena



43620

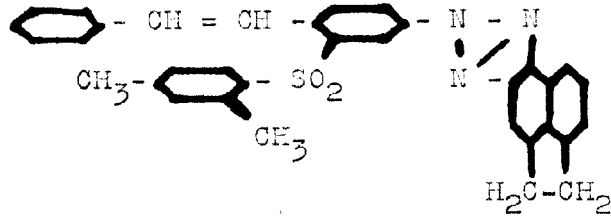
- teno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"-sulfónico, descrito en el ejemplo 1, son incorporadas en 400 partes de clorobenceno seco, la mezcla es mezclada bajo buena agitación con 20 partes de N-metil-etanol-amina y agitada durante 6 a 8 horas a 90-95°. A continuación se ajusta con solución acuosa de carbonato sódico marcadamente alcalina a la fenolftaleína y se destila con vapor de agua el clorobenceno. El residuo una vez enfriado es filtrado, lavado bien con agua y secado al vacío a 60-65°. Por recristalización de clorobenceno caliente es obtenida la N-metil-
5. -etanolamida de ácido 2-(estilbil-4")-(acenafteno-4',5':4,5)-1,2,3-triazol-2"-sulfónico como polvo amarillo de punto de fusión 175-177° (no corregido). El compuesto es un medio de aclaración valioso para varias fibras artificiales, como superpoliamidas, superpoliuretanos, fibras de poliésteres, etc. Puede ser utilizado, además, para el aclarado de materias artificiales orgánicas, como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliestirenos, polietilenos, etc., así como de copolímeros de estas y otras olefinas.
- 10.
- 15.

- Si en el ejemplo anterior se substituye la N-metiletanolamina por 30 partes de N,N-dimetiletildiamina, entonces se obtiene la N,N-dimetilaminoetilamida de ácido 2-(estilbil-4")-2-[-acenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"-sulfónico: polvo amarillo de punto de fusión 189-191° (no corregido). Este compuesto es un medio aclarador valioso para fibras artificiales de polivinilo.
- 20.
- 25.



E J E M P L O 4.

243620



- 36,3 partes de 4-amino-estilbil-2-(2',4'-dimetilfenil)-sulfona son disueltas en 200 partes de ácido acético glacial, mezcladas con una mezcla de 25 partes de un ácido clorhídrico al 30% y 100 partes de agua y diazotadas a 8-10° con 6,9 partes de nitrito sódico disueltas en poca agua. La suspensión diazoica seguidamente es copulada con una solución acuosa de 17,0 partes de 5-aminoacenafteno y 16 partes de ácido clorhídrico concentrado. Por paulatina adición de acetato sódico cristalizado la reacción ácida mineral de la mezcla es neutralizada tanto que el papel al congo ya no vira a azul. Después de terminada la copulación el colorante es filtrado, disuelto en 600 partes de piridina técnica caliente y amasado a 90-95° con una solución acuosa de 60 partes de sulfato de cobre cristalizado hasta que el o-amino-azocolorante rojo haya desaparecido totalmente. La mezcla reaccional seguidamente es enfriada y dividida a continuación, por adición de cloruro sódico, en dos capas. De la capa piridínica se obtiene, después de la expulsión de la piridina en presencia de 3-5 partes de hidrosulfito sódico, mediante vapor de agua, el triazol bruto que es purificado mediante reprecipitación de dimetilformamida y recristalizado de clorobenceno en ebullición. La 2-(estilbil-4"-)-[ácenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"--(2"',4"'-dimetil-fenil)-sulfona es un polvo amarillo de punto de fusión 230-233° (no corregido). El



243620

compuesto es un excelente producto aclarador para materias artificiales orgánicas, como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliestireno, copolímeros de tales y otros compuestos olefínicos, superpoliamidas, etc.

5. Se obtiene un compuesto con propiedades similares, si en el ejemplo anterior se substituye la 4-amino-estilbil-2-(2',4'-dimetilfenil)-sulfona por 27,3 partes de 4-amino-estilbil-2-metil-sulfona, transformando el o-amino-azocolorante obtenido en el triazolcompuesto. La 2-(estilbil-4"-[ácenafteno-4',5':4,5]-1,2,3-triazol-2"-metilsulfona es obtenida por recristalización de clorobenceno caliente como polvo amarillo de punto de fusión 204-207° (no corregido).
- 10.

15. La 4-amino-estilbil-2-(2',4'-dimetilfenil)-sulfona a utilizar como producto de partida es obtenida a base de 3-nitro-6,2',4'-trimetil-1,1'-difenilsulfona por condensación con benzaldehído en presencia de poca piperidina y reducción de la 4-nitroestilbil-2-(2',4'-dimetilfenil)-sulfona obtenida al efecto.

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 adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 25.

= . =



N O T A

243620

Descrito el invento, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza núm. 49.410 de fecha 14 de Agosto de 1957:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 217.877, por "Procedimiento para la preparación de 2-(estilbil-4")-(arilo-1',2'-4,5)-1,2,3-triazol-2"-sulfonilcompuestos fluorescentes", caracterizadas porque se transforma ácidos 2-(estilbil-4")- $\sqrt{\text{acenafteno-4',5':4,5}}$ -1,2,3-triazol-2", -2" - o -4" - sulfónicos o sus sales alcalinas en los halogenuros de ácido sulfónico correspondientes, transformando los mismos con amoníaco, aminas primarias o secundarias, en amidas de ácido sulfónico, o con hidroxilcompuestos aromáticos o sus sales en arilésteres sulfónicos, o por condensación con hidrocarburos aromáticos en arilsulfonas, o finalmente, después de reducción en los ácidos sulfínicos respectivos, mediante aralkilación o alkilación en aralkil- o bien alkilsulfonas, seleccionando al efecto los componentes de tal modo que los productos finales no contengan substituyentes que producen color ni substituyentes de disociación ácida que forman sales.
- 10.
- 15.
20. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se copula 4-aminoestilbencompuestos diazotados que contienen en una posición orto o en la posición para con respecto al puente de vinileno un substituyente sulfonilo que no presenta disociación ácida en agua, con un amino-acenaftencompuesto que copula en posición orto con respecto a un grupo amino pri-
- 25.



243620

mario, y porque se oxida los colorantes o-aminoazoicos obtenidos en los correspondientes compuestos del 1,2,3-triazol, a cuyo efecto se selecciona los componentes de modo que los productos finales no contengan substituyentes que producen color, ni substituyentes de disociación ácida que forman sales.

5.

3. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por la transformación de los grupos de ácido sulfónico en grupos de amida de ácido sulfónico, eventualmente substituídos orgánicamente en el átomo de nitrógeno, o bien mediante empleo de compuestos de 4-aminoestilbeno diazotados que contienen en una posición orto o en la posición para con respecto al puente de vinileno un grupo de amida de ácido sulfónico, eventualmente substituído orgánicamente en el átomo de nitrógeno.

10.

4. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por la transformación de los grupos de ácido sulfónico en grupos de arilésteres sulfónicos, o bien por empleo de 4-aminoestilbencompuestos diazotados que contienen un grupo de ésteres arílicos del ácido sulfónico en una posición orto, o en la posición para con respecto al puente de vinileno.

15.

5. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por la transformación de los grupos de ácido sulfónico en grupos sulfonilo alifáticos o aromáticos, o bien por el empleo de 4-aminoestilbencompuestos diazotados que contienen un grupo sulfonilo alifático o aromático en una posición orto o en la posición para con respecto al puente de vinileno.

20.

6. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por el empleo de tales estilbilcompuestos que contienen en posición 2" el grupo de ácido sulfónico, eventualmente modificado.

25.

7. Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas

30.



243620

por el empleo de 5-aminoacenafteno como componente de copulación.

5. 8. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 217.877, por "Procedimiento para la preparación de 2-(estilbil-4")-(arilo-1',2'-4,5)-1,2,3-triazol-2"-sulfonilcompuestos fluorescentes".

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

10. Madrid, a 13 de Agosto de 1.958.

J.R. CEIGY, A.G.

p. a.