

3/9/4097
O.W.A.13

26 JUN 1961



267096

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 3 de Mayo de 1961, con el nº 267.096

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HICKSON & WELCH LIMITED, entidad británica, establecida en Ings Lane, Castleford, Yorkshire, Inglaterra, por:
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTILBIL SULFONAS "

Esta invención se refiere a compuestos químicos nuevos para uso, entre otros, como intermediarios en la producción de agentes de blanqueo óptico que contienen el grupo estilbilo.

Ciertos agentes de blanqueo óptico, que contienen el grupo estilbilo, por ejemplo los estilbil-triazoles, se preparan convenientemente por un procedimiento que comprende las etapas de condensación de un mono- ó di-aldehído aromático, con un derivado de un ácido 4-nitro-tolueno-2-sulfónico, reducción del grupo nitro del compuesto resultante, a un grupo amino, diazotación del compuesto amino resultante y copulación

267096



del compuesto diazotado con un compuesto cíclico, que contiene un grupo amino en una posición orto respecto a dicho grupo amino, y oxidación del grupo amino resultante, para obtener un compuesto triazol.

5 Según se describe en la patente británica Nº 668.199, el intento de condensar aldehidos aromáticos con ácidos nitrotoluen-sulfónicos o ciertos derivados de éstos, ofrece dificultades, y la producción de derivados de estilbeno adecuados para utilizarlos en la síntesis de agentes de blanqueo óptico, se
10 realiza de acuerdo con aquella memoria, por condensación de un aldehido aromático apropiado, con un aril-éster de un ácido nitrotoluen-sulfónico.

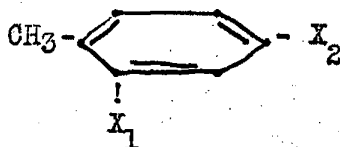
En los intentos para producir agentes de blanqueo óptico con solubilidad o dispersabilidad equilibrada, se trató de ob-
15 tener compuestos del tipo estilbilo-triazol, que contienen en lugar del grupo o grupos ácido sulfónico (unidos al núcleo estilbeno), uno o más grupos sulfona, los cuales tienen un grupo hidrófilo. A este fin, se investigó la condensación de aldehidos aromáticos con diversas nitrotoluen-sulfonas, que contienen
20 grupos hidrófilos en el resto sulfona, pero se encontró en muchos casos, que esta reacción no era satisfactoria. Por ejemplo la reacción de un derivado carboxialcohol-sulfona de nitrotolueno, con aldehidos aromáticos, tenía lugar con dificultad. Se encontró, sin embargo, que la condensación de aldehidos aromáticos con derivados hidroxialcohol ó hidroxipolioxialcoholén-sulfona de nitrotolueno, procede en general económicamente y
25 hace posible obtener rápidamente, los derivados correspondientes de estilbil-sulfona. Por este medio, por tanto, es posible producir rápidamente intermediarios nuevos y útiles para la síntesis de agentes de blanqueo óptico de estilbilo, que contienen
30



un grupo o grupos sulfona, con un grupo hidrofílico. Se encontró que tales agentes de blanqueo óptico, tienen propiedades útiles y constituyen el objeto de la patente nº 267.095.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de estilbil-sulfonas, útiles, entre otros, como intermediarios en la producción de agentes de blanqueo óptico y materias colorantes, que comprenden la condensación de un aldehído aromático con un nitrotolueno sustituido por un grupo $-\text{SO}_2(\text{RO})_n\text{R}''$, en el cual R es un grupo alcohileno ó hidroxialcohileno, R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo y n es un número entero; preferiblemente, el grupo alcohileno en dicho grupo $-\text{SO}_2(\text{RO})_n\text{R}''$, contiene por lo menos 2 átomos de carbono.

Las nitrotoluen-sulfonas adecuadas para utilizarlas como materiales de partida para el procedimiento de la invención, tienen la fórmula general:



en la cual uno de los grupos X_1 ó X_2 representa un grupo nitro, representando el otro grupo X_1 ó X_2 el grupo $-\text{SO}_2(\text{RO})_n\text{H}$, como se definió anteriormente.

25 Los compuestos preferidos de la fórmula general I, son aquellos en los que R representa un grupo alcohileno que contiene dos o tres átomos de carbono, y n es un número entero del 1 al 10, ventajosamente, aquellos en los que el grupo X_2 es el grupo nitro.

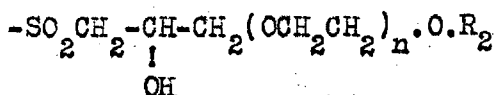
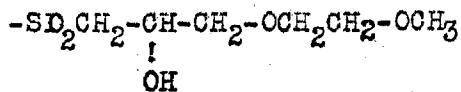
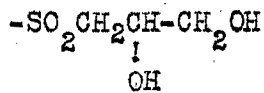
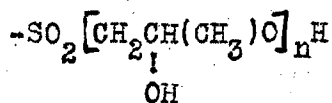
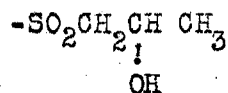
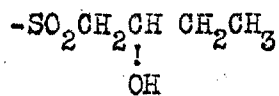
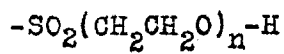
30 Los compuestos de la fórmula I, particularmente preferi-



dos, son aquellos de la fórmula:



en donde X_1 es



siendo R_2 un grupo alcoholo que contiene 1 a 4 átomos de carbono.

25 La invención proporciona, además derivados de estilbilo nuevos, útiles como intermediarios para la preparación de agentes de blanqueo óptico y materias colorantes, y que tienen la fórmula general:



II



267000

en la cual R' representa un resto aromático y X_1 y X_2 tienen los significados establecidos anteriormente, y m es bien 1 ó bien 2.

5 Estos compuestos, que son compuestos nuevos, pueden ser convertidos en compuestos útiles como agentes de blanqueo óptico (ver solicitud n° 267.095), por un procedimiento que incluye, por ejemplo, la reducción del grupo nitro X_1 o X_2 , diazotación del compuestos amino resultante, copulación de dicho producto diazotado con un compuesto aromático o heterocíclico amino-
10 no-sustituido, capaz de unirse en una posición orto a dicho grupo amino, siendo a continuación oxidado el colorante o-amino azo resultante, para dar un triazol utilizable como agente de blanqueo óptico.

15 Las nitro-toluén-sulfonas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden preparar de cualquier manera conveniente. Los compuestos de la formula I se preparan, con particular facilidad, por reacción del ácido sulfínico de partida o una sal de éste, en particular una sal de metal alcalino, con una o más moléculas de un óxido de alcoholeno apropiado, en el cual el grupo alcoholeno contiene, por lo menos, 2
20 átomos de carbono; constituyen ejemplos de óxidos particularmente adecuados, aquellos óxidos cuyos grupos alcoholeno contienen de 2-6 átomos de carbono, en particular óxido de etileno y propileno. Los compuestos de la fórmula general I, se pueden
25 preparar, también, por reacción del ácido sulfínico de partida o una sal de éste, en particular una sal de metal alcalino, con una halohidrina de alcoholeno, cuyo grupo alcoholeno contiene, por lo menos 2 átomos de carbono. Las halohidrinadas son aquellas cuyos grupos alcoholeno contienen de 2 a 6 átomos de carbono, en particular etilén-clorhidrina y propilén-
30



clorhidrina.

La reacción del óxido de alcoholeno o de la halohidri-
na, con el ácido sulfinico de partida (es decir con el ácido
4-nitrotolueno-2-sulfínico ó 2-nitrotolueno-4-sulfínico) o
5 una sal de éste, se puede realizar en diversas condiciones.
Así en el caso del óxido de etileno, se puede efectuar la reac-
ción a temperatura ligeramente elevada, manteniendose el pH
durante la reacción entre 7 - 8, bien por adición de ácido
o tamponando la mezcla de reacción. Se pueden utilizar, en ge-
10 neral, condiciones similares para la reacción de los otros
óxidos de alcoholeno y halohidrinás.

La condensación de la nitrotoluen-sulfona con el alde-
hido aromático, se efectua preferiblemente en presencia de un
catalizador básico. Los catalizadores adecuados consisten, par-
15 ticularmente, en aminas secundarias tales como piperidina, mor-
folina y dibutil-amina, de las cuales se prefiere, generalmen-
te, la piperidina. La reacción se efectua convenientemente a
temperatura elevada, por ejemplo a temperatura del baño de acei-
te y puede, si se desea, realizarse en el seno de un disolvente
20 orgánico de elevado punto de ebullición.

Se pueden mencionar como ejemplos de aldehidos aromáti-
cos que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, los
monoaldehidos aromáticos, en los que el grupo aldehido es subs-
tituyente en el anillo tal como benzaldehido, y derivados nú-
25 cleo-sustituidos de tales aldehidos, que no contengan substi-
tuyentes susceptibles de reaccionar con los grupos aldehido,
así como naftaldehidos y dialdehidos tales como aldehidos te-
reftálico y aldehido isoftálico, que pueden tambien estar
sustituidos en el nucleo por substituyentes que no sean sus-
30 ceptibles de reaccionar con los grupos aldehidos.



Con el fin de que esta invención pueda ser más completamente entendida, se dan los siguientes ejemplos, únicamente a título de ilustración. En estos ejemplos las partes son en peso.

5 Ejemplo 1.

Se calientan, a 140° C (temperatura de baño de aceite) y durante 6 hoas, 16,5 partes de 4-nitrotolueno-2-(hidroxietil)-sulfona, 2 partes de piperidina y 10 partes de benzaldehido. Al 10 final de las 6 horas, se empasta la mezcla de reacción con ácido acético glacial y se filtra. Se obtiene un sólido amarillo (18 g.-) de p. F. 139 - 40° de 4-nitro-estilbeno-2-(beta-hidroxi- 15 xietil) sulfona. El sólido se puede recrystalizar en ácido acético.

La sulfona de partida, utilizada en este ejemplo, se puede preparar por cualquiera de los siguientes métodos:

Método 1.

20 Se ponen a reflujo durante 5 horas, 60 g. de 4-nitro-tolueno-2-sulfinato de sodio (80 %), con 200 g. de etilen-clorhidrina. A continuación, se destila el exceso de etilen-clorhidrina y el sólido en bruto así obtenido proporciona, por cristalización en cloroformo, 10,5 g. de 4-nitro-tolueno-2-(beta-hidroxi- 25 xietil)-sulfona pura. P. F. 138-140° C.

25 Método 2.

Se suspenden 23,5 g. de ácido 4-nitro-tolueno-2-sulfinico, en 200 cc. de agua. La suspensión se neutraliza con una solución de hidróxido sódico. En este punto la solución debe 30 ser alcalina al Amarillo Brillante. Se añaden 8,4 g. de ácido



257998

bórico a la solución. Seguidamente, se añaden a la solución
12,5 g. de óxido de etileno a temperatura inferior a 10° C, y
mientras se agita, se eleva la temperatura de la solución has-
ta 60° C. Al cabo de una hora, se añaden otros 12,5 g. de óxi-
do de etileno y se eleva de nuevo la temperatura hasta 60° C.
Este procedimiento se repite hasta haber añadido un total de
70 g. de óxido de etileno. Al final de la reacción cristaliza
la 4-nitro-tolueno-2-(beta-hidroxi-etil)-sulfona. Se filtra la
suspensión para obtener 24 g. del compuesto. P. F. 137 - 139°C.

10

Ejemplo 2.

Se suspenden 43 g. de ácido 4-nitro-tolueno-2-sulfínico
en 400 cc. de agua. La suspensión se neutraliza con solución
de hidróxido sódico, como en el método 2. A continuación, se
añaden 16,8 g. de ácido bórico. Seguidamente, se añaden a la
suspensión 35 g. de óxido de propileno, y se agita la mezcla
durante 6 horas a 60° C. La mezcla de reacción se enfría y se
filtra, para obtener 29 gramos de 4-nitro-tolueno-2-(2'-hidro-
xi-n-propil)-sulfona. P. F. 99 - 101° C.

20

Se calientan juntos, a 130 - 140° C y durante 6 horas,
51,4 partes de 4-nitro-tolueno-2-(2'-hidroxi-n-propil)-sulfona,
25 partes de benzaldehído y 7 partes de piperidina. A continua-
ción, se enfría la mezcla de reacción y se añaden 200 partes
de etanol a la mezcla. La mezcla se lava y se filtra y se lava
con alcohol. El sólido así obtenido, es la 4-nitro-estilbeno-
2-(2'-hidroxi-n-propil)- sulfona, la cual tiene un P. F. de
197° C.

25

Ejemplo 3.

30

27,5 partes de 4-nitro-tolueno-2-(beta,gamma-dihidroxi-



267000

propil)-sulfona, 12,5 partes de benzaldehído y 3,5 partes de piperidina, se calientan juntas a 130 - 140° C y durante 6 horas. Se añaden 175 partes de etanol a la mezcla de reacción, y se hierve la mezcla sobre un baño de agua, hasta que el producto quede en forma de gránulos. La mezcla se filtra el frío y el sólido se lava con un poco de alcohol. La 4-nitro-estilbeno-2-(beta,gamma-dihidroxi-propil)-sulfona así obtenida, tiene un P. F. de 185 - 188° C. La 4-nitro-tolueno-2-(beta,gamma-dihidroxi-propil)-sulfona utilizada como material de partida se puede preparar de la manera siguiente:

Se calientan a 60° y con buena agitación, durante 6 horas, ácido paranitro-tolueno-sulfónico (sal sódica) (44,6 g.) y glicidol (14,6 g.). Al final de la reacción se enfría la mezcla, se filtra y se obtiene la 4-nitro-tolueno-2-(beta,gamma-dihidroxi-propil)-sulfona (20,5 g.), P. F. 94 - 96° C. Por reorristalización en agua, se obtiene un producto con un P. F. de 96 - 98° C.

Ejemplo 4.

4-amino-estilbeno-2-(beta-hidroxi-4',7'-dioxo octil)-sulfona.

Se calientan en baño de aceite, a 135° C y durante 6 horas, 33,3 partes de 4-nitro-tolueno-2-(2-hidroxi-4',7'-dioxo octil)-sulfona, 12,45 partes de benzaldehído y 4 partes de piperidina. La mezcla de reacción se empasta con metanol y se filtra, lavándose bien el producto con metanol, para obtener la 4-nitro-estilbeno-2-(beta-hidroxi-4',7'-dioxo octil)-sulfona con un P. F. de 142 - 146° C.

El nitro estilbeno se disuelve en polietilen-glicol 300, se reduce con hierro y ácido acético acuoso, y el compuesto amino

267006



resultante se alcaliniza por adición de carbonato sódico, hasta viraje del Amarillo Brillante. Se añade sal a la mezcla de reacción, y el material sólido se separa por filtración y se extrae con acetona. Se separa la acetona bajo presión reducida, y se induce la cristalización del líquido resultante. La 4-amino-estilbena-2-(2'-hidroxi-4',7'-dioxo-octil)-sulfona obtenida, funde a 95° C.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 4 de Mayo de 1.960 con el número 15.817/60 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

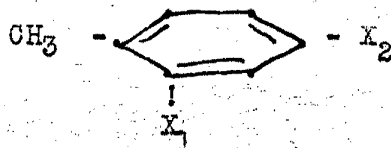
1º.- Un procedimiento para la producción de estilbil sulfonas útiles, entre otras cosas, como productos intermedios en la producción de agente de blanqueo óptico y colorantes, que comprende condensar un aldehído aromático con un nitrotolueno sustituido por el grupo $-SO_2(RO)_nR''$, donde R es un grupo alcohileno o un grupo hidroxialcohileno, R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo y n es un número entero.

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual el grupo alcohileno en dicho grupo $-SO_2(RO)_nR''$ contiene por lo menos dos átomos de carbono.

3º.- Un procedimiento según el punto 2º, en el cual la



nitrotolueno sulfona tiene la fórmula general



5

I

en la cual uno de los grupos X₁ o X₂ representa un grupo nitro representando el otro grupo el grupo -SO₂(RO)_nRⁿ según se define en el punto 1º.

10

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el grupo R representa un grupo alcoholeno que contiene dos o tres átomos de carbono.

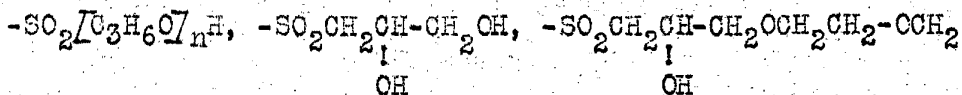
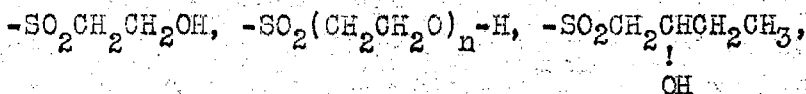
5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual n es un número entero de 1 a 10.

15

6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 3º a 5º, en el cual el grupo X₂ de la nitrotolueno sulfona es el grupo nitro.

20

7º.- Un procedimiento según el punto 6º, en el cual el grupo X₁ de la nitrotolueno sulfona representa un grupo



25

o -SO₂CH₂-CH-CH(OCH₂CH₂)_nO. R₂, siendo R₂ un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y siendo n un entero.

30

8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 3º a 7º, en el cual las nitrotolueno sulfonas se preparan por reacción del ácido sulfínico original o una sal del mismo con un óxido de alcoholeno o una halohidrina de alcoholeno, en que el grupo alcoholeno contiene por lo menos dos átomos de carbono.

267096



no.

9^a. - Un procedimiento según el punto 8^a, en el cual dicho ácido sulfínico tiene la forma de una sal de metal alcalino.

5 10^a. - Un procedimiento según el punto 8^a o el 9^a, en el cual dicho óxido de alcoholeno o halohidrina de alcoholeno contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

11^a. - Un procedimiento según el punto 10^a, en el cual dicho óxido de alcoholeno es óxido de etileno o propileno.

10 12^a. - Un procedimiento según el punto 10^a, en el cual dicha halohidrina de alcoholeno es clorhidrina de etileno o clorhidrina de propileno.

13^a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la condensación de la nitrotolueno sulfona con el aldehído aromático se efectúa en presencia de un catalizador básico.

14^a. - Un procedimiento según el punto 13^a, en el cual dicho catalizador básico es una amina secundaria.

15 15^a. - Un procedimiento según el punto 14^a, en el cual dicha amina secundaria es piperidina.

16^a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la condensación de la nitrotolueno sulfona con el aldehído aromático se efectúa a una temperatura elevada.

25 17^a. - Un procedimiento para la producción de estilbil sulfonas.

267096



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de

P. A.