

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3072/I

1050/Dr. Po/HI.



380398

SECCION TECNICA	
ACION. P. C.	
CLAS. 07	_____
SUBCLAS. D	_____

Memoria Descriptiva

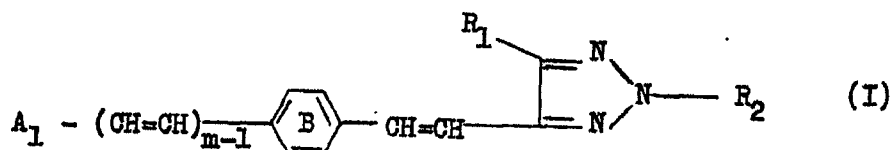
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE
TRIAZOLIL-ESTIRILO.

380398

Solicitante SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

La presente invención se refiere a compuestos de
triazolilestirilo de fórmula:



380398

- 2 -



- en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, en caso dado sustituido, conteniendo 1 a 6 átomos de carbono o un resto arilo mono- o binuclear, en caso dado sustituido, R_2 significa un resto arilo mono- o binuclear, en caso dado sustituido, A_1 significa un heterociclo de cinco miembros, en caso dado sustituido, con 2 ó 3 átomos de nitrógeno o con un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y m representa 1 ó 2, y el núcleo bencénico B está, en caso dado, sustituido, bajo la limitación de que cuando A_1 significa un resto benzo-, nafto- o acenafto-triazólico y m tiene el valor 1, el núcleo bencénico B solamente lleva grupos arilsulfonilo o sustituyentes saturados.
- 5.
- 10.

- Como sustituyentes saturados que puede llevar el núcleo bencénico B, cuando A_1 significa un resto benzo-, nafto- o acenafto-triazólico y m tiene el valor 1, entran por ejemplo en consideración: los grupos arilsulfonilo, preferentemente mononucleares, tales como los grupos fenilsulfonilo, metilfenilsulfonilo, clorofenilsulfonilo, y sustituyentes saturados, es decir, sustituyentes electrófilos, llamados sustituyentes orto- o para-directores, tales como los restos arilo o ariloxi, en caso dado sustituidos por grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular o por átomos de halógeno, conteniendo el alquilo preferentemente 1 a 6 átomos de carbono y siendo el arilo preferentemente mononuclear y significando especialmente fenilo, en caso dado sustituido por grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular o por átomos de halógeno, además, como sustituyentes preferentes, los grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular y los átomos de halógeno (bromo, cloro, fluor): los grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecu-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

380398

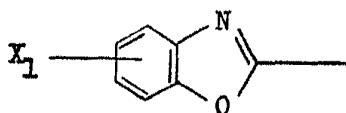
- 3 -



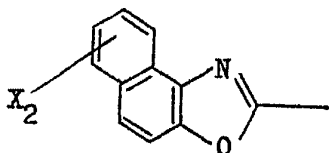
- lar aquí mencionados contienen por ejemplo 1 a 6 átomos de carbono (metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc.butilo, n-amilo, terc.amilo, iso-amilo, sec.amino, n-hexilo, metoxi, etoxi, butoxi). Cuando A_1 tiene otro significado y/o cuando m tiene el valor 2 entran en consideración como sustituyentes para el resto bencénico B, además de los átomos y grupos arriba mencionados, los radicales ciano, carboxílico o sulfónico, así como los grupos carboxiamida, carboxilato, sulfonamida, sulfonato y alquil-sulfonilo, en caso dado ulteriormente sustituidos, conteniendo el alquilo preferentemente 1 a 6 átomos de carbono.

- El resto R_1 , cuando significa un resto arilo y el resto R_2 son, por ejemplo, restos de la serie naftalínica, difenilica o, preferentemente de la serie bencénica y pueden llevar los mismos sustituyentes que el núcleo bencénico B. Cuando el resto R_1 es un resto alquilo, contiene éste 1 a 6 átomos de carbono (como más arriba se ha indicado) y puede llevar como sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo o alcoxi (metoxi, etoxi, n-butoxi) o átomos de halógeno (cloro, bromo, fluor).

Como resto A_1 entran por ejemplo en consideración los siguientes:



(II)

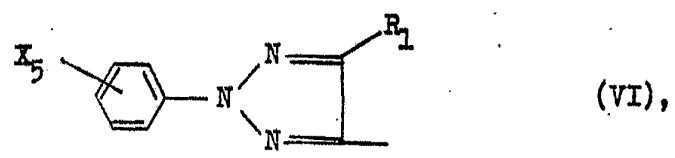
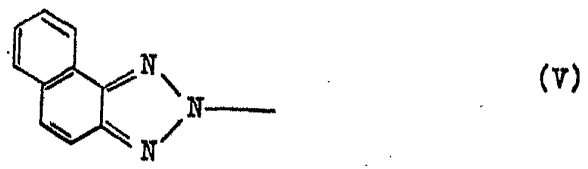
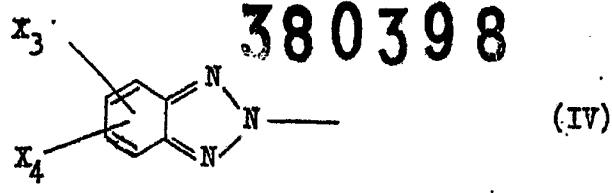


(III)

9-6-73

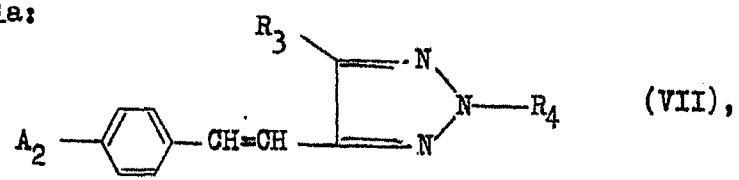


380398



en donde X_1 significa hidrógeno, alquilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, aralquilo, arilo mononuclear o ariloxi, X_2 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6, preferentemente 1 a 3 átomos de carbono, X_3 significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, X_4 significa alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono y X_5 significa hidrógeno, halógeno (cloro, bromo, fluor), alquilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono.

Compuestos de triazolilestirilo especialmente interesantes de fórmula (I) corresponden, por ejemplo, a la fórmula:



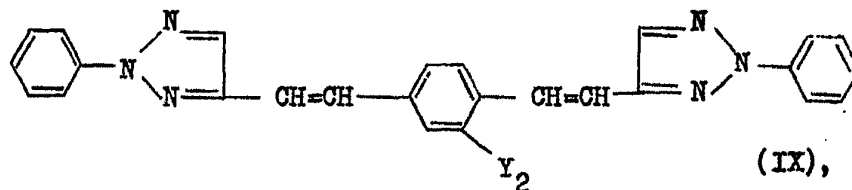
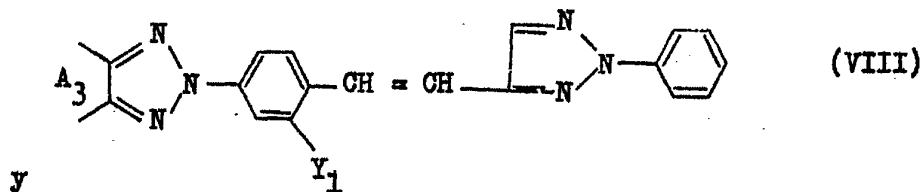
en la que R_3 significa un átomo de hidrógeno o un resto

380398

- 5 -



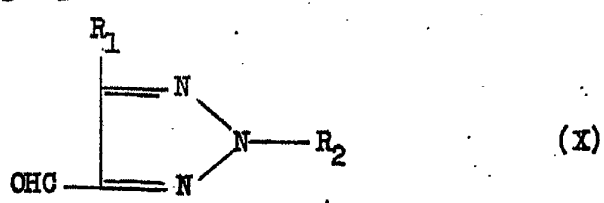
- alquilo, en caso dado sustituido, conteniendo 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo mono- o binuclear, en caso dado sustituido, R_4 significa un resto fenilo, en caso dado sustituido, A_2 significa un resto benzoxazol, naftoxazol, triazol, benzotriazol - naftotriazol, en caso dado sustituido, y preferentemente a las fórmulas:



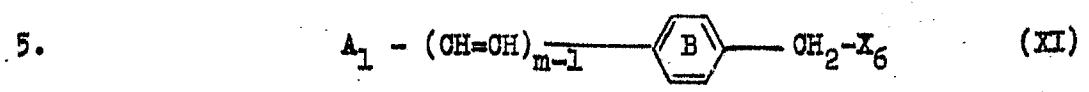
10. en la que A_3 significa los átomos necesarios para la formación de un núcleo bencénico, nafténico o acetonafténico, Y_1 significa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono e Y_2 significa un átomo de hidrógeno o cloro, un grupo ciano o alquilo de bajo peso molecular, un grupo alcóxicarbonilo o aminocarbonilo, en caso dado sustituido, un grupo alquilsulfonilo de bajo peso molecular, un radical sulfónico, un grupo sulfonato de alquilo o sulfonato de arilo, en caso dado sustituido, o un grupo sulfonamida, en caso dado sustituido.

20. Un procedimiento para la obtención de los nuevos compuestos de triazolilestirilo de fórmula (I) consiste, por ejemplo, en condensar un aldehído de triazolilo de fórmula:

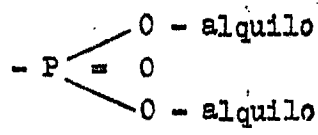
380398



o un derivado funcional del mismo, tal como, por ejemplo, una oxima, una hidrazona o un anillo, preferentemente bajo exclusión de aire, con un tolueno sustituido de fórmula:



en la que X_6 significa hidrógeno, ciano, carboxi o



10. en presencia de un catalizador adecuado, tal como, por ejemplo, ácido bórico, cloruro de zinc, ácidos arilsulfónicos, sales alcalinas o alcalino-térreas de arilsulfonamidas, anhídrido acético, acetatos alcalinos, piperidina, hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos, alcoholatos alcalinos o alcalino-térreos, convenientemente a temperaturas de 0 a 200°C, preferentemente de 20 a 160°C. Cuando X_6 significa hidrógeno es ventajoso para el desarrollo de la
15. reacción que el núcleo bencénico B lleve un sustituyente negativo tal como -CN, -COOH, SO_3H o un grupo carboxilato, carboxilamida sulfonato o sulfonamida, en caso dado sustituido.

20. A continuación se retira en caso dado el grupo X_6 en forma adecuada. La reacción se puede realizar mediante fusión conjunta de las participantes en la reacción,



5. ventajosamente sin embargo en un disolvente inerte, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, preferentemente halogenados, alcoholes, éteres, glicoles o formamida, dimetilformamida o dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, tetrametilensulfona, hexametilfosforotriamida.

10. Los nuevos compuestos de triazolilestirilo se pueden emplear para el blanqueo de los más distintos materiales textiles orgánicos y materiales sintéticos. Por materiales orgánicos se entienden los materiales fibrosos naturales, tales como el algodón y la lana, ante todo, sin embargo, los polímeros sintéticos formadores de hilos, tales como poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliolefinas (polietileno, polipropileno), acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poli-
15. acrilonitrilo, poliacrilonitrilo modificado, triacetato de celulosa, 2 $\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa y poliestireno.

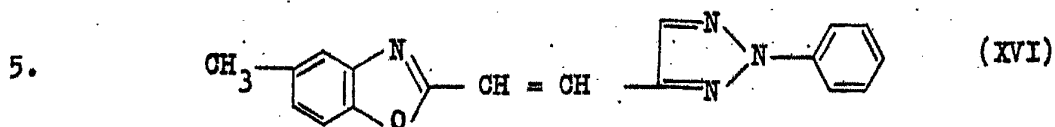
20. Los compuestos triazolilestirilo se pueden emplear en la forma usual, por ejemplo en forma de soluciones en agua o en disolventes orgánicos o como dispersiones acuosas. Ante todo se incorporan con buen éxito en las masas hilables y extrusionables o en los monómeros destinados a la obtención de materiales sintéticos, o bien en un precondensado de los mismos.

25. La concentración puede ascender, según el procedimiento de aplicación, a un 0,01 a 0,5 % preferentemente a un 0,01 - 0,2 % de los compuestos mencionados, referido al material a blanquear. Estos compuestos se pueden emplear solos o en combinación con otros blanqueadores, así como
30. en presencia de agentes tensioactivos, carriers o en pre-

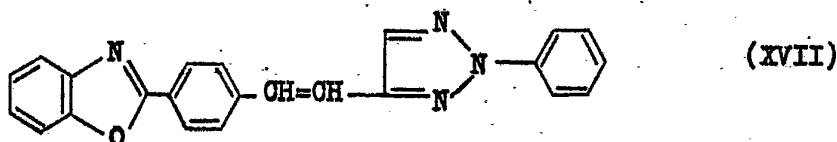


sencia de blanqueadores químicos.

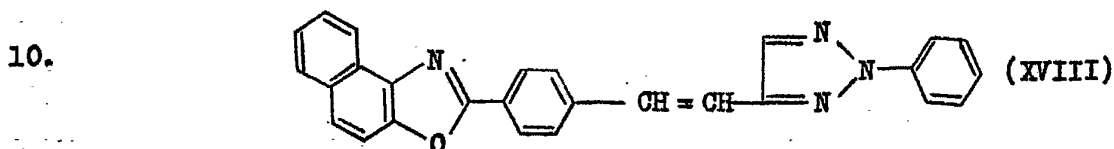
En comparación con el compuesto conocido por la publicación de solicitud de patente japonesa 21 991/66 (Chemical Abstracts 66 105896 n; 9921 (1967)



se destacan los compuestos de triazolilestirilo a emplear según la presente invención de fórmula:



o bien



por un efecto blanqueador más fuerte o bien mucho más fuerte sobre fibras de poliéster.

En los ejemplos siguientes las partes significan partes en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

15.

EJEMPLO 1

33 partes de ácido 4-(6'-fenil-benzoxazolil-(2')-fenilacético y 20 partes de 4-formil-2-fenil-1,2,3-triazol se calientan con 5 partes de piridina en ausencia de aire durante 2-3 horas a 150 - 160°. Después de enfriar se des-

20.

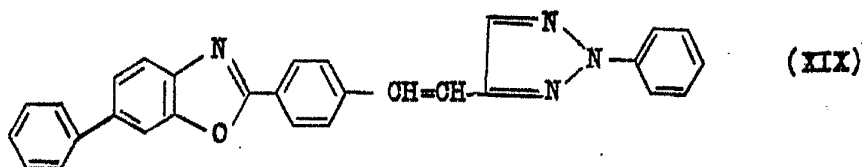
380398

- 9 -



menuza la fusión, se frota con 205 partes de ácido clorhídrico 2N, se filtra por succión y se lava hasta neutralidad con agua. El residuo se limpia por recristalización en 2-etoxi-etanol.

5. El compuesto corresponde a la fórmula :



y funde a 225-226° (sin corregir).

EJEMPLO 2

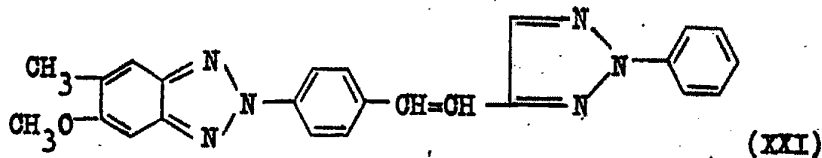
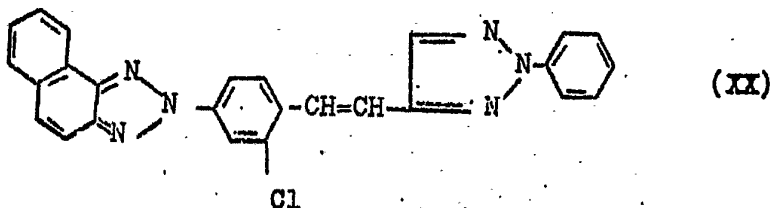
10. 13 partes de 2-(4^o-metilfenil)-naft-(1',2'-d)-oxazol y 12,4 partes de 2-fenil-1,2,3-triazol-4-aldehidanilo se disuelven en ausencia de aire en 300 partes de dimetilformamida y a temperatura ambiente se mezcla con 25 partes de hidróxido potásico finamente pulverizado. Ahora se calienta en el plazo de 30 minutos a 60° y se mantiene durante otros 30 minutos a esta temperatura. A continuación se enfría a unos 10° y mezcla, gota a gota, bajo enfriamiento, primeramente con 10 partes de agua y después con 250 partes de ácido clorhídrico al 10 %, cuidando de que la temperatura de la mezcla de reacción no sobrepase los 15°. El precipitado amarillo formado se aspira, se lava hasta neutralidad con agua y después se trata con pequeñas porciones de un total de 300 partes de metanol. Mediante recristalización en 2-etoxi-etanol y tetracloroetileno se purifica el producto. Punto de fusión 234-235° (sin corregir) Fórmula (XVIII); literatura (Análogo A.E. Siegrist, Helvética Chimica acta 50 906 (1967).
- 15.
- 20.
- 25.

Se obtiene el mismo producto si en lugar del



2-fenil-1,2,4-triazol-4-aldehidanilo se emplea la oxima correspondiente o la fenilhidrazona.

Sustituyendo las 13 partes de 2-(4"-metilfenil)-naft-(1',2',-d)-oxazol por la cantidad correspondiente de 2-(3"-cloro-4"-metilfenil)-nafto-(1',2')-triazol ó 2-(4"-metilfenil)-5-metil-6-metoxi-benzotriazol se obtienen productos muy similares de fórmulas:



10.

EJEMPLO 3

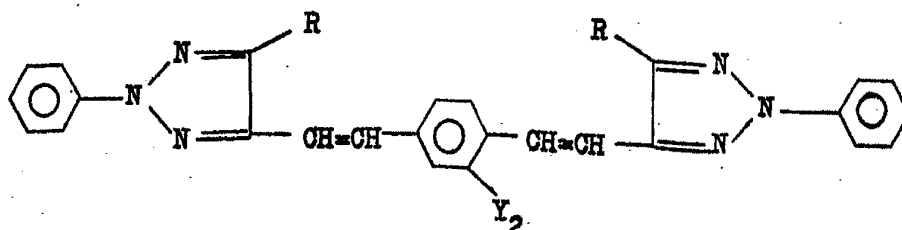
15.

20.

19 partes de p-xililen-difosfato de tetraetilo y 17,3 partes de 2-fenil-1,2,3-tiazol-4-aldehido se disuelven en 95 partes de dimetilformamida. Bajo intensa agitación se gotea a 40º una solución de 2,6 partes de sodio en 16 partes de metanol. La velocidad del goteado se gradúa de manera que el calor de reacción que se libera mantenga la mezcla justamente en 40º. Después de la adición se agita aún durante 1 hora. Se agregan entonces 80 partes de metanol y con ácido acético se ajusta el pH a 7. El precipitado cristalino se recristaliza en 2-etoxietanol. Se obtienen agujitas brillantes, amarillo pálido del punto de fusión 204-205º (sin corregir).

De acuerdo con el mismo procedimiento se obtienen los compuestos de fórmula:

380398



R	Y ₂	p.f.	λ _{max}
H	CONH ₂	300-302º	368 [en (CH ₃) ₂ SO]
H	COOH	272-279º	
H	Cl	223-224º	365 [en (CH ₃) ₂ SO]
H	SO ₂	225-227º	370 [en (CH ₃) ₂ SO]
CH ₃	H	203-204º	373 [en CHCl ₃]

5.

Ejemplo de aplicación A

10. Se mezclan 2 partes del compuesto de fórmula (XIX) con 2 partes de un aceite de ricino sulfonado, 8 partes de sodio dioctilfenilpoliglicoléter oxiacético que contiene 40 grupos etenoxi en la molécula y 80 partes de agua y la mezcla se elabora en un aparato desmenuzador, por ejemplo, en un molino de arena, hasta que el tamaño de partícula de la
15. cantidad principal sea de 0,5 - 2 μ.

100 partes de un tejido de poliéster (tereftalato de polietileno) se agregan a 50º a un baño que tiene la siguiente composición:

- 3000 partes de agua
20. 15 partes de un "carrier" usual en el mercado, por

380398



ejemplo, orto-diclorobenceno

2 partes de la dispersión arriba descrita.

- En el plazo de 30 minutos se pone el baño a hervir, se deja durante 45 minutos a temperatura de ebullición bajo reflujo y se trata finalmente el tejido a 70° en un baño que contiene 1,5 g/l de octilfenil-decaglicoléter (longitud de flota: 1:40, duración: 10 minutos). Después se seca, se enjuga en caliente y se seca. El tejido de poliéster así tratado está fuertemente blanqueado. Trabajando en aparatos cerrados a 120 - 130° se logran, sin la adición del carrier, efectos blanqueadores similares.
- 5.
- 10.

Ejemplo de aplicación B

- Un tejido de poliéster, por ejemplo, de tereftalato de polietileno se foularda a temperatura ambiente con una solución que en 1000 partes de agua contiene 20 partes de una dispersión preparada según el ejemplo de aplicación A, cuya sustancia activa corresponde a la fórmula (XVIII), punto de fusión 234 - 235° sin corregir). Se exprime a un 80 % de contenido de líquido, se seca durante 30 minutos a 60° y se termosola durante 1 minuto a 220°. El tejido es de esta manera fuertemente blanqueado. En lugar de un tejido de tereftalato de polietileno se puede blanquear naturalmente también de esta manera un tejido de un producto de policondensación de ácido tereftálico y 1,4-dimetilol-ciclohexano. En lugar del compuesto de fórmula (XVIII) se puede emplear igual de bien un compuesto de fórmula (XXI).
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo de aplicación C

- Un granulado de poliamida 6 (poli- ϵ -caprolactama) se espolvorea en un aparato mezclador con un 0,01 - 0,05 % de su peso del compuesto de fórmula (XXI) de punto
- 30.

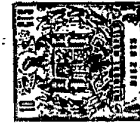


- de fusión 232-233° (sin corregir) y se funde en un aparato usual para el hilado por extrusión durante 30 minutos a unos 300° bajo nitrógeno, se agita durante 15 minutos a esta temperatura y después se aumenta a la temperatura de hilado de 285°. Bajo una presión de 3 - 5 atmósferas de sobrepresión (nitrógeno) se hila esta masa a un monohilo. Las fibras obtenidas muestran a la luz del día una fluorescencia intensamente rojo-violeta. Parecen mucho más blancas y claras que las fibras preparadas sin blanqueador. Empleando en lugar de poliamida poliéster o bien polipropileno y se hila a 290° o bien 260° entonces se obtienen asimismo fibras de un grado de blancura más elevado que en las preparadas comparativamente sin blanqueador.
- 5.
- 10.

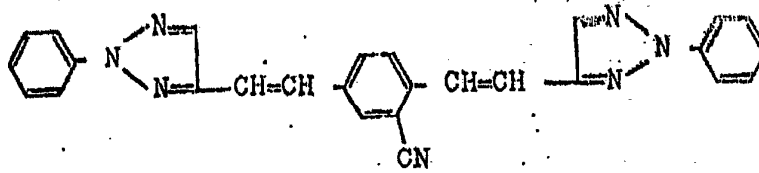
Ejemplo de aplicación D

15. 100 partes de tejido de poliéster, por ejemplo de tereftalato de polietileno, se tratan durante 1½ horas a 90 - 95° en un baño que contiene 3000 partes de agua, 6 partes de ácido fórmico al 85 %, 6 partes de clorito sódico al 80 %, 15 partes de un carrier, que contiene 5 partes de mezcla de triclorobenceno, y 2 partes de una dispersión preparada según el procedimiento del ejemplo de Aplicación A, cuya sustancia activa tiene la fórmula (XXII). A continuación se lava, se enjuaga y se seca el tejido como se ha indicado en el ejemplo de aplicación A. Este posee entonces un grado de blancura más alto que un tejido comparativamente tratado sin el aditivo del blanqueador óptico pero por lo demás bajo las mismas condiciones.
- 20.
- 25.

Empleando en lugar del compuesto (XXII) el compuesto preparado en forma similar de fórmula:



380398



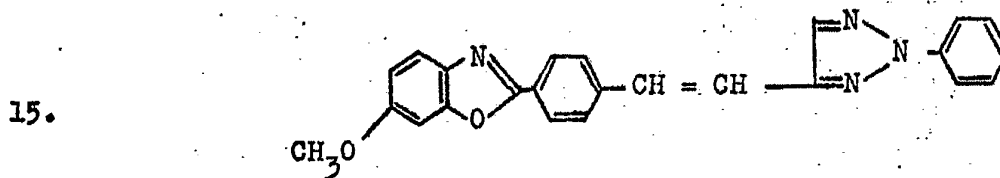
se obtiene un blanqueo mejor.

Ejemplo de aplicación E

- 100 partes de cloruro de polivinilo se disuelven en un disolvente usual, por ejemplo cloruro metilénico, se mezcla con 0,02 partes de su peso del compuesto de fórmula (IX) asimismo disuelto en cloruro metilénico y después se hila el procedimiento de hilado húmedo a hilos. El producto es, en comparación con los hilos hilados sin el aditivo blanqueador, claramente más blanco.

Ejemplo de aplicación F

100 partes de granulado de polipropileno se espolvorean en un aparato mezclador con 0,01 parte del siguiente compuesto:



- (punto de fusión 191-195°), a continuación se elabora en cilindros a 144-220° y o bien se prensa a placas o reglamula o se moldea a piezas prensadas. Los productos obtenidos tienen un grado de blancura claramente mejorado. El polipropileno se puede sustituir por polietileno de alta o de baja presión, otra poliolefina o poliestireno o acetato de celulosa.

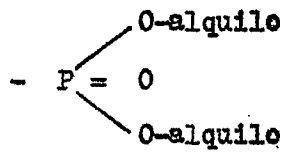
29



- 16

380398

en la que X₆ significa hidrógeno, ciano, carboxi o



en presencia de un catalizador y, en caso dado se disocia el sustituyente X₆.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de compuestos de triazolil-estirilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

29 NOV. 1972

SANDOZ A.G.

SOMEZ ACEBO Y MOJER
 Abogados y Procuradores
 de la Corte de Casación
 Madrid