

PATENTE DE INVENCION

CASE 150-3072/III

1050-PO/DK.

SECCION TECNICA
REGISTRACION P. E.
CLAS: CO
SUBCLAS: D

382874

382874

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE TRIAZOLIL-

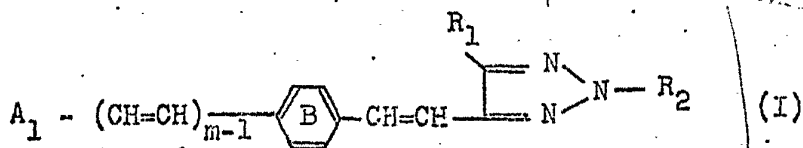
-ESTIRILO.-

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

La presente invención se refiere a compues-
tos de triazolilestirilo de fórmula

382874

19



5 en la que R₁ 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, R₂ significa un resto arilo mono- o binuclear, en caso dado sustituido, A₁ significa un heterociclo de cinco miembros, en caso dado sustituido, con 2 o 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 A₁ 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.

10. Como sustituyentes que puede llevar el núcleo bencénico B, cuando A₁ significa un resto benzo-, nafto- o acenafto-triazólico y m tiene el valor 1, entran por ejemplos 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

15.

20.

25.

30.

382874

19

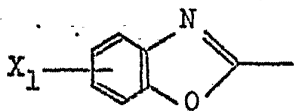


- especialmente fenilo, en caso dado sustituido por grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular o por átomos de halógeno, además, como sustituyentes preferentes, los grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular y los átomos de halógeno (bromo, cloro, fluor): los grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular aquí mencionados contienen por ejemplo 1 a 6 átomos de carbono (metilo, etilo, n-propil, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc.butilo, n-amilo, terc.amilo, iso-amilo, sec.amilo, n-hexilo, metoxi, etoxi, butoxi).
5. 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 alquilsulfonilo, en caso dado ulteriormente sustituidos, conteniendo el alquilo preferentemente 1 a 6 átomos de carbono.
10. 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).
15. Como resto A_1 entran por ejemplo en consideración los siguientes:

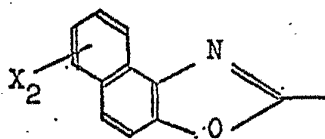
20. Como resto A_1 entran por ejemplo en consideración los siguientes:
25. Como resto A_1 entran por ejemplo en consideración los siguientes:

Como resto A_1 entran por ejemplo en consideración los siguientes:

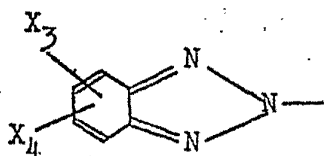
382874



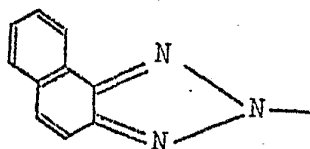
(II)



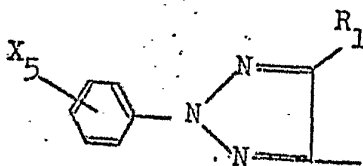
(III)



(IV)

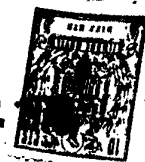


(V)



(VI)

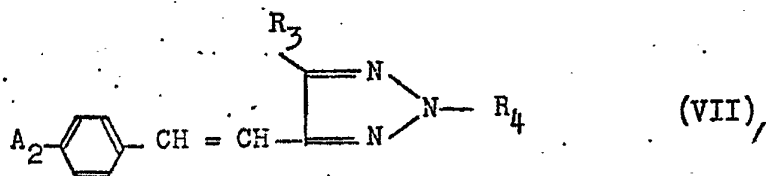
382874



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

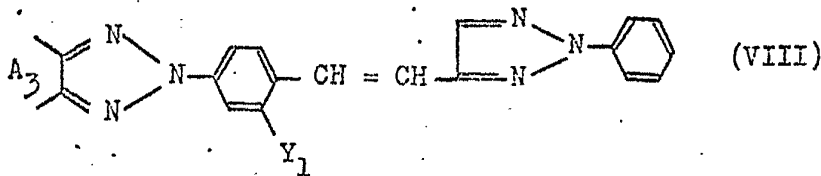
10. la fórmula



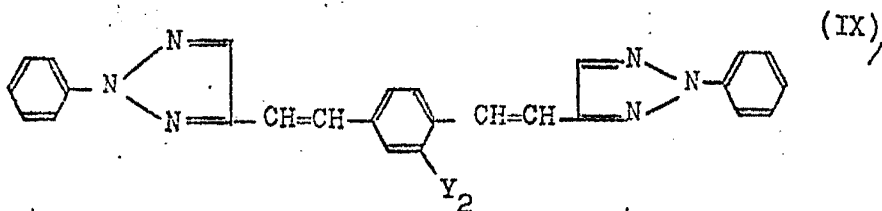
15.

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

20



y



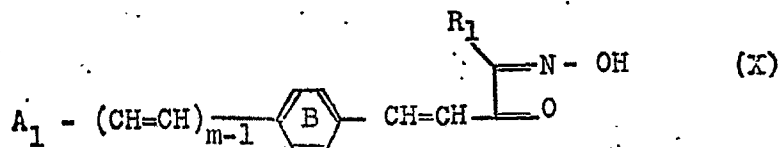
382874



5. 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 alcóxycarbonilo o aminocarbonilo, en caso dado sustituido, un grupo alquilosulfonilo 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.
- 10.

Un procedimiento para la obtención de los compuestos de triazolilestirilo consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula

15.



con una hidrazina de fórmula

20.



y ciclar la hidrazona obtenida al compuesto triazolílico de fórmula (1).

25,

La reacción del compuesto de fórmula (X) con la hidrazina de fórmula XI se efectúa ventajosamente en un disolvente orgánico inerte, preferentemente polar, por ejemplo en un disolvente inerte, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, preferentemente halogenados, alcoholes, éteres, glicoles o formamida, dimetil-

30.



- formamida o dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetónitrilo, dimetilsulfóxido, tetrametilensulfona, hexametilfosforotriamida o también en un ácido alcancarboxílico de bajo peso molecular, tal como ácido acético
5. o ácido propiónico. Se trabaja ventajosamente a temperaturas de 0 a 100°C. preferentemente en el margen de temperaturas de 20 a 60°C, en presencia de un ácido, preferentemente de un ácido carboxílico orgánico de bajo peso molecular, tal como el ácido fórmico, acético,
10. propiónico o butírico, el ácido oxálico, el ácido tartárico, el ácido láctico, el ácido cítrico, etc. La ciclación de la hidrazona precipitada, se efectúa convenientemente con ayuda de agentes disociadores de agua, por ejemplo, de anhídridos o haluros, preferentemente,
15. cloruros, de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como anhídrido o cloruro del ácido acético o propiónico, o de haluros fosfóricos, tales como el tricloruro, oxícloruro o pentacloruro de fósforo, a temperaturas de 0 a 150°C, preferentemente en la zona de 20 a 130°C.
20. Se pueden emplear disolventes orgánicos inertes, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, dimetilformamida o dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetrametilensulfona, etc., cuando se emplean haluros de ácido o la reacción se desarrolla en un gran exceso de anhídrido acético, en caso dado en presencia de
25. un disolvente, tal como dimetilformamida.
- La ciclación al triazol de fórmula (I) se puede efectuar también por calentamiento con úrea a temperaturas de 100 a 210°C, preferentemente de
30. 120° a 175°C. Aquí no es necesario secar la hidrazona

382874

19 AGO 1970



- antes de ciclación. La hidrazona húmeda se puede simplemente introducir en una fusión de úrea. Durante el calentamiento se evapora el agua y se realiza la ciclación. Ventajosamente se emplea una cantidad de dos a veinte veces, preferentemente de tres a quince veces de úrea, referido al contenido en seco de la hidrazona.
- 5.

- Los compuestos de triazolilestirilo obtenidos se pueden aislar en la forma usual, por ejemplo, por aspiración, cuando se presentan en suspensión, por precipitación con un agente adecuado y aspiración, por evaporación del disolvente y aspiración del producto precipitado, etc.
- 10.

- Los nuevos compuestos de triazolilestirilo se pueden emplear para el blanqueo de los más distintos materiales textiles orgánicos y materiales sintéticos. For
- 15.
- 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, poliacrilonitrilo, poliacrilonitrilo modificado, triacetato de celulosa, $2\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa y poliestireno.
- 20.

- Los compuestos de 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.
- 30.

382874

19

AG

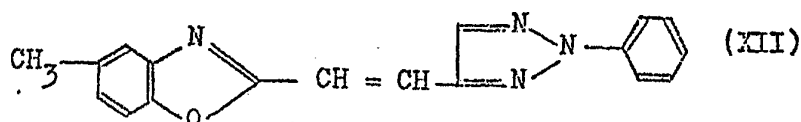


La concentración puede ascender, según el procedimiento de aplicación, a un 0,001 a 0,5 %, preferentemente a un 0,01 - 0,2 % de los compuestos mencionados, referido al material a blanquear. Estos compuestos se pueden emplear solos o en combinación con otros blanqueadores, así como en presencia de agentes tensioactivos, carriers o en presencia de blanqueadores químicos.

5.

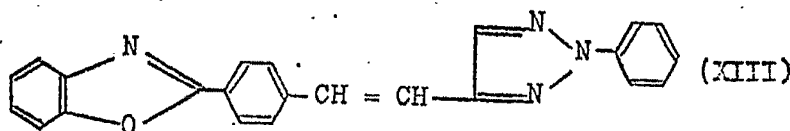
En comparación con el compuesto conocido por la publicación de solicitud de patente japonesa 21 991/66 (Chemical Abstracts 66 105896 n; 9921 (1967)

10.



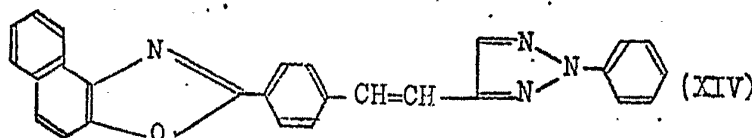
15.

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



20.

o bien



25.

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

30.

En los ejemplos siguientes las partes significan partes en peso y los porcentajes porcentos en

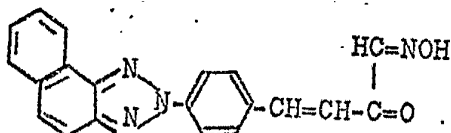


peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

34 partes de la oximinocetona de fórmula

5.

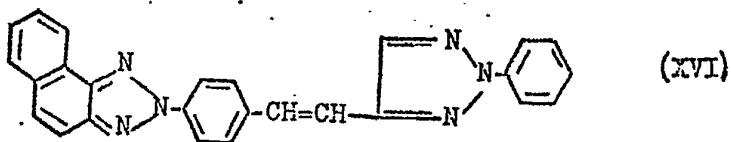


- se introducen y agitan en 700 partes de 2-etoxietanol.
10. Después de agregar 52 partes de ácido acético al 50% se gotean a temperatura ambiente 10,8 partes de fenilhidrazina. Después se calienta la mezcla a 60-70° y se mantiene a esta temperatura hasta que no se pueda demostrar mas fenilhidrazina libre. A continuación se separan aproximadamente tres cuartos del disolvente en vacío. La hidrazonoxima se aspira, se lava con un poco de metanol y después se introduce a temperatura ambiente en una mezcla, de, en cada caso, 60 partes de dimetilformamida, piridina y anhídrido acético. Se calienta priméramente durante
15. 30 minutos a 80°, después durante 2 horas a 100° y finalmente durante 1 hora a temperatura de réflujo. Al enfriar cristaliza el producto. Después de recrystalizar en 2-etoxietanol se obtienen cristales finos, amarillo pálido del punto de fusión 232-3° (sin corregir).
20. El cierre de anillo de la hidrazonoxima al triazol se puede efectuar también de la manera siguiente:
25. La hidrazonoxima sin secar se introduce en cinco veces su cantidad de úrea (referido al contenido en seco de la hidrazonoxima) a 135°, con lo que se
- 30.



- escapan el agua, el amoníaco y el resto de metanol. La temperatura se aumenta lentamente a 170 - 175 y se mantiene durante unas 2 horas a 175°. La masa de reacción se deja enfriar a 130°, se mezcla con la misma cantidad de solución 2-N de hidróxido sódico frío y con un poco de ditionita sódica, se agita durante algún tiempo a unos 60°, después se enfría a temperatura ambiente, se aspira, se lava con agua y se seca. El producto así obtenido corresponde a la fórmula
- 5.

10.



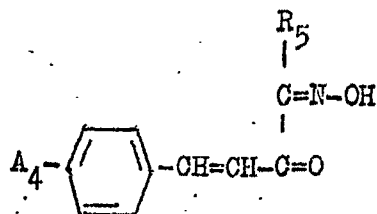
15. La oximinocetona empleada como producto de partida se puede obtener por condensación del p-naftotriazolil-(2)-benzaldehído con isonitrosoacetona según Annalen der Chemie, 330, 248 (1904).

20. Si como producto de partida se emplea el producto de condensación de p-benzoxazolil-(2)-benzaldehído con isonitrosoacetona se obtiene el compuesto de fórmula (XIV) del punto de fusión 233-234° (sin corregir), que asimismo muestra buenas propiedades blanqueadoras.

25. Sustituyendo la oximinocetona de fórmula (XV) por una de las oximinocetonas de fórmula



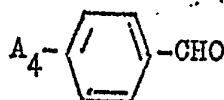
5.



(XVII)

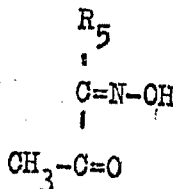
que se obtiene por condensación de un aldehido de fórmula

10.



(XVIII)

con una isonitrocetona de fórmula

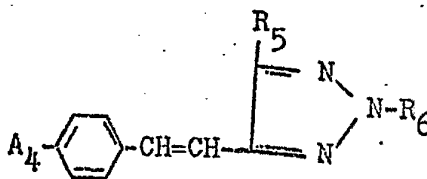


(XIX)

15.

y/o la fenilhidrazona por una fenilhidrazona de fórmula $R_6-NH-NH_2$, entonces se obtienen ulteriores compuestos valiosos, incoloros o prácticamente incoloros, que corresponden a la fórmula

20.



(XX)

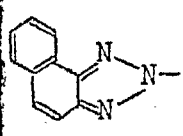
25.

y que son muy adecuados para el blanqueo de materiales hidrófobos sintéticos.

382874

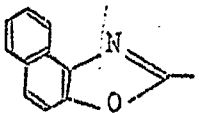
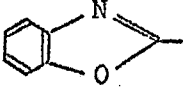
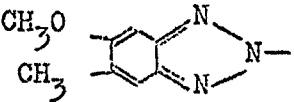
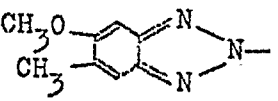


T a b l a 1

Ejemplo nº	A ₄	R ₅	R ₆	Material blanqueado
2		CH ₃	fenilo	tereftalato de polietileno
3	id.	H	3-clorofenilo	id.
4	id.	H	2-metilfenilo	id.
5	id.	H	2-metoxifenilo	id.
6	id.	H	2,4-dimetilfenilo	polipropileno
7	id.	H	2,5-diclorofenilo	poliestireno
8	id.	H	2-metoxi-5-metilfenilo	tereftalato de polietileno
9	id.	CH ₃	4-metilfenilo	id.
10	id.	H	4-aminosulfonilfenilo	poliamida 6
11	id.	fenilo	fenilo	tereftalato de polietileno

382874¹⁹



Ejemplo nº	A ₄	R ₅	R ₆	Material blanqueado
12		H	fenilo	poliestireno
13	id.	CH ₃	id.	tereftalato de polietileno
14	id.	H	4-metilfenilo	id.
15		CH ₃	fenilo	id.
16	id.	fenilo	fenilo	id.
17	id.	H	4-clorofenilo	id.
18		H	fenilo	id.
19		CH ₃	fenilo	cloruro de polivinilo
20	id.	fenilo	fenilo	tereftalato de polietileno
21	id.	H	4-metoxifenilo	id.

382874



Ejemplo de aplicación A

5. Se mezclan 2 partes del compuesto de fórmula (XVI) 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 el tamaño de partícula de la cantidad principal sea de 0,5 - 2 μ .

10. 100 partes de un tejido de poliéster (tereftalato de polietileno) se agregan a 50° a un baño que tiene la siguiente composición:

3000 partes de agua

15 partes de un "carrier" usual en el mercado, por ejemplo orto-diclorobenceno

15. 2 partes de la dispersión arriba descrita.

20. 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 saca, se enjuaga 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.

25.

Ejemplo de aplicación B

30. 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

382874



aplicación A, cuya sustancia activa corresponde a la fórmula (XIV), 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°.

5. 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.

10. 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 (XVI) de punto de fusión 232-233° (sin corregir) y se funde en un

15. 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
20. un monohilo. Las fibras obtenidas muestran a la luz del día una fluorescencia inténsamente rojo-violeta. Parecen mucho más blancas y claras que las fibras preparadas sin blanqueador.

25. 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.

Ejemplo de aplicación D

30. 100 partes de granulado de polipropileno

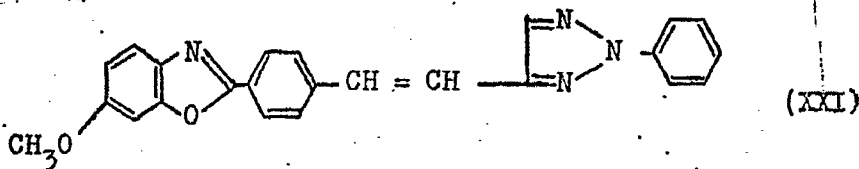
382874

19 AGO



se espolvorean en un aparato mezclador con 0,01 parte del siguiente compuesto:

5.



10.

(punto de fusión 191-195°), a continuación se elabora en cilindros a 144-220° y o bien se prensa a placas o regranula 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.

15.

El compuesto aquí empleado de fórmula (XXI) se obtuvo por un procedimiento análogo a la síntesis anílica [AE. Siegrist Helvetica Chimica Acta 50 906-957 (.967)].

N O T A

20.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25.

También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patentes presentadas en Suiza con fechas 6 de junio de 1.969 y 11 de junio de 1.969, bajo los números 8647/69, 8889/69; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del

30.

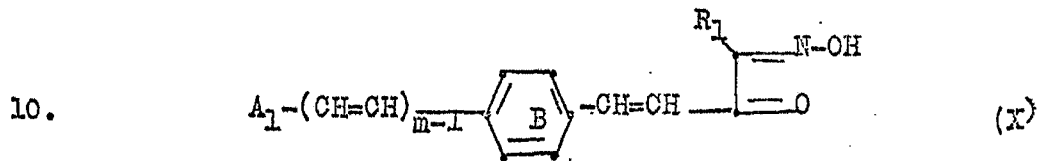
[Handwritten signature]

382874

19 AGO 1970

referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE TRIAZOLIL-ESTIRILO; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de triazolil-estirilo, de fórmula (I), caracterizado porque se hace reaccionar



con una hidrazina de fórmula,



- 15. y la hidrazona obtenida se cicla al compuesto triazólico de fórmula (I).

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

- 20. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SANDOZ, A.G.,

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

19 AGO. 1970

[Handwritten mark]