



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 426,353	(16) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

A1 426353 770201 C07D 55/02  
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 7045/73	(32) FECHA 17 de mayo de 1973	(33) PAIS SUIZA
---	----------------------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//C11D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS BIS-V-TRIAZOLIL-ES- TILBENO.
---

(71) SOLICITANTE (S) SANDOZ A.G.
-------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Basilea, SUIZA.
--

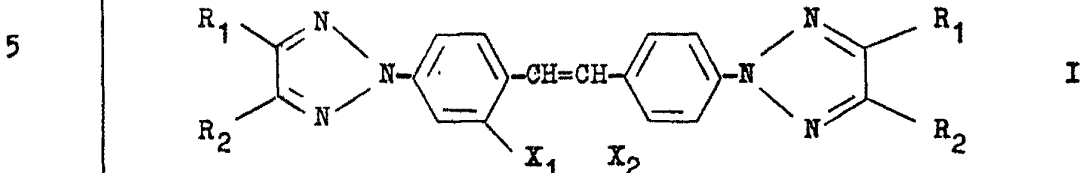
(72) INVENTOR (ES) Fritz Fleck., Horst Schmid., Alec Victor Mercer., Roger Paver
---

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO
-----------------------------------

BAD ORIGINAL

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos de bis-v-triazolil-estilbeno, que corresponden a la fórmula I



10 en la que  $X_1$  y  $X_2$  significan, cada una independientemente, hidrógeno, cloro o un grupo seleccionado entre  $-SO_3M$ ,  $-COOM$ ,  $-SO_2NR_3R_4$ ,  $-CONR_3R_4$ ,  $-SO_3R_5$ ,  $-CN$ ,  $-CO_2R_5$  y  $-SO_2R_6$ , en donde  $R_3$  significa hidrógeno; alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por hidroxilo o por fenilo; ciclohexilo; o fenilo sin sustituir o sustituido

15 por uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, ciano y  $-SO_3M$ , y  $R_4$  significa hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por hidroxilo, o  $R_3$  y  $R_4$ , junto con el nitrógeno al que están ligados, significa un ciclo

20 piperidino, pirrolidino, morfolino o N-metilpiperacino,  $R_5$  significa alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; o significa fenilo sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, flúor, cloro y ciano,  $R_6$  significa alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por hidroxilo, por alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, por hidroxilo-alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos

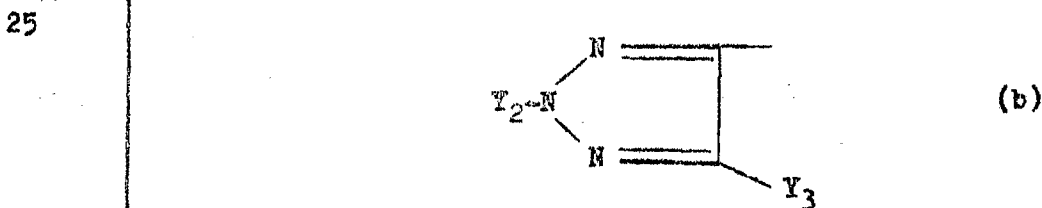
25

30

5 mos de carbono, por aminocarbonilo o por  $-SO_3M$ ; o significa fenilo, sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, flúor, cloro y ciano, las  $R_1$ , que son iguales, significan, cada una, hidrógeno; cloro; alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; o fenilo sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos, flúor, cloro y nitrilo, las  $R_2$ , que son iguales, significan, cada una, un radical que corresponde a la fórmula (a), (b) ó (c),

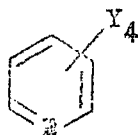


20 en la que  $Y_1$  significa alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; o fenilo sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, flúor, cloro y  $-SO_3M$ , y  $X_3$  significa  $-O-$  ó  $-NY_5$ , en donde  $Y_5$  significa hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por hidróxi, por cloro o por  $-SO_3M$ ,



30 en la que  $Y_2$  significa naftilo, sin sustituir o sustituido por

alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con-  
teniendo de 1 a 4 átomos de carbono o por  $-SO_3M$ ; o significa  
fenilo, sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyen-  
tes seleccionados entre flúor, cloro, alquilo conteniendo de  
5 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de  
carbono y  $-SO_3M$ , y  $Y_3$  significa hidrógeno; cloro; alquilo con-  
teniendo de 1 a 6 átomos de carbono; o significa fenilo sin  
sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes selecciona-  
dos entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, al-  
coxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, flúor, cloro y  
10  $-SO_3M$ ,  $COOM$ ,  $-CONR_2$ , y  $-COOR_2$ , y



(c)

15 en la que  $Y_4$  significa hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a  
6 átomos de carbono, y  $M$  significa hidrógeno o un catión no-  
-cromóforo.

20 En los compuestos de fórmula I, cualquiera de los  
radicales alquilo o alcoxi contiene preferiblemente de 1 a 4  
átomos de carbono, y cualquier radical alquilo sustituido por  
hidroxi o por  $-SO_3M$  contiene preferiblemente de 2 a 4 átomos  
de carbono.

25 Como ejemplos de radicales alquilo, alcoxi e hidro-  
xialquilo pueden citarse los siguientes: metilo, etilo, propi-  
lo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo sec., butilo terc.,  
pentilo, hexamilo, hexilo, etoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi,  
n-butoxi, butoxi terc., aliloxi, hexiloxi,  $\beta$ -hidroxistilo,  
 $\beta$ -hidroxipropilo,  $\gamma$ -hidroxipropilo, 2-, 3- ó 4-hidroxibuti-  
30 lo-1 y 3- ó 4-hidroxibutilo-2. Los radicales alcoxialquilo y

los radicales hidroxialcooxialquilo contienen, de preferencia, de 3 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos pueden darse los siguientes: metoxietilo, etoxietilo, propoxietilo, isopropoxietilo, butoxietilo, isobutoxietilo, 2- ó 3-etoxipropilo, 2- ó 3-propoxipropilo, 2- ó 3-isopropoxipropilo, 2(2'-hidroxietoxi)etilo, 2(2'- ó 3'-hidroxipropoxi)etilo, 2- ó 3-(2'-hidroxietoxi)propilo, 2- ó 3-(2'- ó 3'-hidroxipropoxi)propilo, 2-, 3- ó 4-(2'-hidroxietoxi)butilo, 2-, 3- ó 4-(2'- ó 3'-hidroxipropoxi)butilo, 2-, 3- ó 4-(2'- ó 3'-hidroxibutoxi)butilo.

Cualquier radical genilo sustituido por uno o por más sustituyentes seleccionados entre alquilo, alcoxi, halógeno, ciano y  $-SO_2M$  lleva preferiblemente uno o dos de los citados sustituyentes, pero de preferencia no más que un grupo ciano o un grupo  $-SO_2M$ . Cualquiera de los sustituyentes alquilo o alcoxi se halla preferiblemente en la posición meta y/o para del citado radical fenilo. En los casos en los que el radical fenilo lleva, como sustituyente, fenilo, tal radical fenilo es, de preferencia, únicamente mono-sustituido, hallándose el sustituyente fenilo preferiblemente en la posición para del mismo.

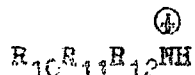
Como ejemplos de aminas  $HNR_3R_4$ , de las cuales se derivan los grupos  $-SO_2NR_3R_4$  y  $-CONR_3R_4$ , pueden darse los siguientes: amoniaco, metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, anilina, toluidina, xilidina, mesidina, o-, m- ó p-etilanilina, o-, m- ó p-anisidina, 2,4-, 3,4- ó 2,3-dimetiloxianilina, fenetidina, ácido sulfanílico, ácido metanílico (eventualmente en forma de sal), p-cloroanilina, p-fluoranilina, 1-amino-4-cianobenceno, dimetilamina, dietilami

na, dipropilamina, dibutilamina, N-metil-N-etil-, -propil-,  
-butil-, -ciclohexil-, -bencil-, -2-feniletil-, -fenil-, -me-  
tilfenil-, -dimetilfenil-, -p-clorofenil- y -sulfofenil-ami-  
na, así como las correspondientes N-etil-aminas, y también  
5 la monoetanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipro-  
panolamina, pirrolidina, piperidina, morfolina y N-etilpipe-  
racina.

En los casos en los que los sustituyentes  $X_1$  y  $X_2$   
son iguales, cada uno de ellos significa preferiblemente hi-  
10 drógeno,  $-SO_3M$ ,  $-SO_3R_4$ ,  $-SO_3R_5$  ó  $-SO_2R_6$ . Cuando dichos  
sustituyentes son diferentes, se prefiere que una de  $X_1$  y  $X_2$   
signifique hidrógeno, mientras que el otro símbolo signifique  
 $-COOM$ ,  $-COOR_3R_4$ ,  $-CO_2R_5$  o ciano. Se prefiere que tanto  $X_1$   
como  $X_2$  signifiquen grupos  $-SO_3M$ .

15 En los casos en los que M significa un catión, la  
naturaleza exacta de tal catión no es crítica, a condición  
que sea cromofórico.

Se puede emplear cualquiera de los cationes conven-  
cionalmente usados en la preparación de blanqueadores ópti-  
20 cos. Como ejemplos de cationes apropiados pueden darse, los  
cationes metal alcalino, por ejemplo los cationes sodio, pota-  
sio y litio, los cationes metal alcalino térreo, por ejemplo  
los cationes magnesio, calcio y estroncio, y los cationes am-  
onio y alquilamonio sustituido o sin sustituir, por ejemplo  
25 los cationes que corresponden a la fórmula



en la que  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  significan, cada una independien-  
30 temente, hidrógeno o un radical alquilo conteniendo de 1 a 4  
átomos de carbono, sin sustituir o sustituido hasta por 2 gru-

pos hidroxilo, preferiblemente por un grupo hidroxilo, como los cationes mono-, di- y tri-etanolamonio, mono-, di- y tri-isopropanolamonio, y mono-, di- y tri-etilamonio.

5 En los compuestos de fórmula I, el símbolo  $R_1$  significa preferiblemente hidrógeno, alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, cloro, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un átomo de cloro; dicha  $R_1$  significa preferiblemente hidrógeno, alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, en especial metilo, o bien cloro, de preferencia metilo o hidrógeno.

10 En los casos en los que las  $R_2$  significan radicales de fórmula (a), el símbolo  $Y_1$  en dicha fórmula significa preferiblemente un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilo sin sustituir o bien un radical fenilo sustituido por un sustituyente seleccionado entre alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, cloro y  $-SO_3M$  y, cuando  $X_3$  en dicha fórmula significa  $-NY_5-$ , el símbolo  $Y_5$  significa preferiblemente hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Cuando las  $R_2$  significan radicales de fórmula (b), el símbolo  $Y_2$  en dicha fórmula significa preferiblemente un radical fenilo sin sustituir o un radical fenilo sustituido hasta por dos sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, cloro y  $-SO_3M$ , a condición de que tal radical fenilo lleve solo un grupo  $-SO_3M$ .  $Y_3$  significa preferiblemente un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,  $Y_3$  y  $R_1$  son preferiblemente diferentes. Cuando las  $R_2$  significan radicales de fórmula (b), uno de los símbolos

20

25

30

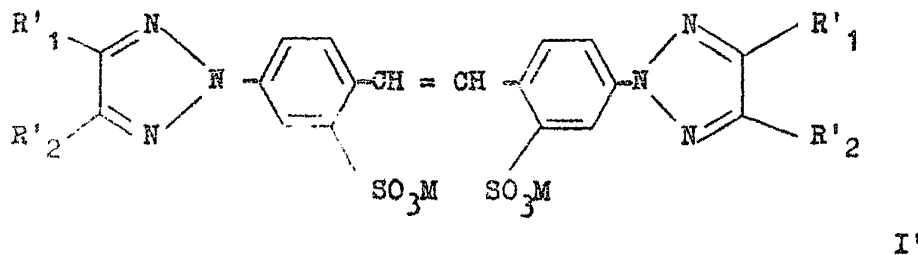
$R_1$  o  $Y_3$  significa preferentemente hidrógeno.

Cuando las  $R_2$  significan radicales de fórmula (c), el símbolo  $Y_4$  en dicha fórmula significa preferiblemente hidrógeno.

5

Un grupo preferido de compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula I',

10



15

en la que las  $R'_1$ , que son iguales, significan, cada una, hidrógeno, cloro o alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono. las  $R'_2$ , que son iguales, significan, cada una, un radical de fórmula (a'), (b') ó (c')

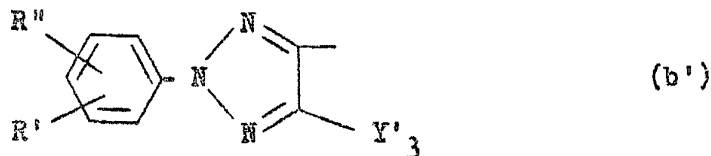
20



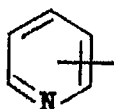
25

en la que R significa un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilo sin sustituir o un radical fenilo sustituido por un sustituyente seleccionado entre alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, cloro y  $-SO_3M$ , y  $X'_3$  significa  $-O-$  ó  $-NY'_5-$ , en donde  $Y'_5$  significa hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,

30



en la que R' significa hidrógeno, cloro, alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono o -SO<sub>3</sub>M, R'' significa hidrógeno, cloro, alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, e Y'<sub>3</sub> significa un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,

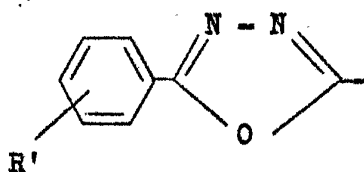


(c')

y M es tal como definida más arriba con respecto a la fórmula I.

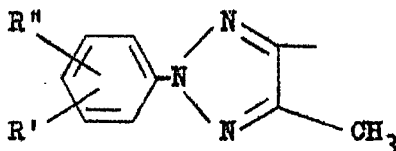
En los compuestos de fórmula I', los símbolos R'<sub>1</sub> e Y'<sub>3</sub> son preferiblemente diferentes.

En dicho grupo preferido de compuestos de fórmula I', R'<sub>1</sub> significa hidrógeno o metilo y R'<sub>2</sub> significa un radical de fórmula (a'') ó (b''),



(a'')

en la que R' es tal como definida más arriba,



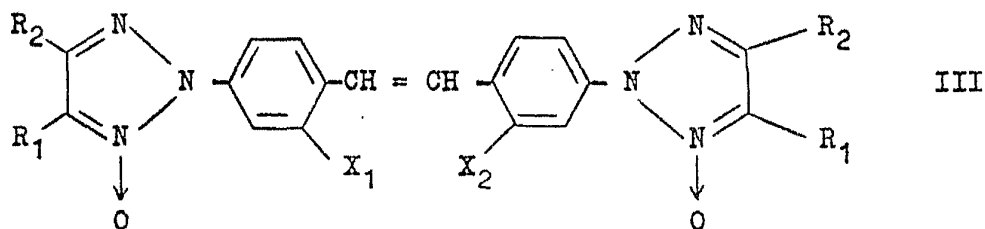
(b'')

en la que R' y R'' son tales como definidas más arriba, con el requisito de que cuando R'<sub>2</sub> significa un radical de fórmula (b''), el símbolo R'<sub>1</sub> signifique hidrógeno.

En dichos compuestos, el símbolo R'<sub>2</sub> significa pre-

ferentemente un radical de fórmula (b"). R" significa preferentemente hidrógeno.

La invención proporciona un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, que se caracteriza por el hecho de que se reduce un N-óxido de fórmula III,



en la que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, las R<sub>1</sub> y las R<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba.

15 El procedimiento de la invención puede efectuarse de acuerdo con métodos normalmente empleados para la reducción de triazol-óxidos a triazoles. Así, se puede realizar el procedimiento empleando metales básicos, por ejemplo raspaduras de hierro o polvo de cinc, en ácidos, por ejemplo en ácido acético, en mezclas de ácido acético/agua y mezclas de

20 ácido acético en disolventes orgánicos inertes, por ejemplo clorobenceno. Alternativamente, la reducción puede efectuarse empleándose polvo de cinc en una solución de hidróxido de sodio o bien empleándose hidrógeno en presencia de un catalizador de reducción, tal como paladio, platino o níquel de

25 Raney, convenientemente en un soporte de carbón activado. Dicha reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, en alcohol acuoso o en dimetilformamida acuosa. La temperatura apropiada es convenientemente entre la temperatura ambiente y 150°C aproximadamente, de preferencia entre 50° y 130°C. Se puede

30 efectuar la reacción a temperaturas más bajas si a la mezcla

de la reacción se le añade una pequeña cantidad de un ácido inorgánico, por ejemplo ácido clorhídrico. También se puede efectuar la reacción empleando sales de ácidos reductores de azufre o de fósforo.

5 Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse de manera convencional.

Los compuestos de fórmula III pueden obtenerse mediante ciclización oxidativa de compuestos de fórmula I, en los que Rx significa hidrógeno. Dicha ciclización se realiza según los métodos usuales para tal tipo de reacción. Se emplea, por ejemplo, una solución de bicromato ó peróxido de hidrógeno en un ácido, por ejemplo ácido acético o bien cianuro de potasio férrico en un disolvente básico, como por ejemplo en piridina o en mezclas de piridina/agua. De acuerdo con un método preferido se emplea una sal de cobre-(II), tal como sulfato, cloruro o acetato de cobre-(II) en una mezcla de piridina/agua. La sal de cobre monovalente, producida en la reacción, puede ser regenerada en una sal de cobre-(II), si por la mezcla de reacción se pasa aire u oxígeno.

20 Los compuestos de fórmula I son indicados como agentes blanqueadores fluorescentes.

Los compuestos de fórmula I solubles en agua, es decir los compuestos de fórmula I que contienen dos grupos ácido sulfónico como mínimo, pueden emplearse para el blanqueo de sustratos con sustantividad para con los aniones, por ejemplo los polimetanos, las poliolefinas modificadas por bases, la celulosa, la lana, las poliamidas sintéticas, empleándose los métodos por agotamiento o por fulardeo. Dichos compuestos de fórmula I son adecuados asimismo para el blanqueo óptico de papel en la masa, o bien después de la formación en

hojas, por ejemplo durante los procesos de encolado o de recubrimiento, y son adecuados asimismo para el blanqueo óptico de textiles celulósicos, por ejemplo mediante incorporación de dichos compuestos en las resinas sintéticas destinadas para el acabado de textiles.

5

Los restantes compuestos de fórmula I, insolubles en agua o de poca solubilidad en agua, son indicados, por ejemplo, para el blanqueo óptico de sustratos hidrófobos, (por ejemplo de poliéster, de poliolefinas o de materias poliacrílicas), o por poliamidas sintéticas, a las que se aplican los compuestos mediante incorporación en la masa. Dichos compuestos de fórmula I pueden ser añadidos al prepolímero antes de la formación del polímero final, así como a las fusiones o soluciones de hilatura del polímero final. Los compuestos de fórmula I son adecuados asimismo para el blanqueo óptico de fibras hidrófobas desde dispersiones acuosas.

10

15

Los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmula I son empleados, por lo general, en concentraciones de aproximadamente un 0,005 a un 1,5 % basado en el peso del sustrato.

20

Para la aplicación desde baños largos, se emplea preferiblemente entre un 0,05 y un 0,8 % de blanqueador óptico con respecto al sustrato; la relación entre el líquido del baño y los géneros es preferiblemente de 10:1 a 50:1 y la temperatura de tratamiento es preferiblemente de 30° a 60°C. El licor puede contener ulteriores adyuvantes, por ejemplo auxiliares para el agotamiento, o agentes de blanqueo, por ejemplo clorito de sodio.

25

En los procedimientos de fulardeo, particularmente en los procedimientos de fulardeo a la continua, la concentra

30

ción del agente blanqueador es preferiblemente entre un 0,02 y un 1,2 %, de preferencia entre un 0,05 y un 0,8 %, en relación al sustrato. El blanqueador puede ser aplicado por un procedimiento de fulardeo en frío o al calor, y sometido a la fijación bien directamente después de un secado intermedio. Para el acabado de textiles (por ejemplo géneros tejidos, géneros de punto o géneros sin tejer) con agentes ligantes, en particular con resinas sintéticas, el blanqueador óptico puede ser añadido, en la cantidad deseada, a la resina sintética, sea al licor de tratamiento, sea antes de la aplicación de la resina. En tal caso se agrega convenientemente entre un 0,02 y un 1,2 %, de preferencia entre un 0,05 y un 0,8 % de blanqueador óptico basado en el sustrato. La fijación del blanqueador y la reticulación del agente de acabado se llevan a cabo - dependiendo de la naturaleza del blanqueador y la del sustrato - por un procedimiento de retención en frío o de reticulación en frío, o bien por un tratamiento calorífico (vaporación, tratamiento con calor seco o tratamiento termosol), en caso dado después de un secado intermedio.

Para el blanqueo de papel en la masa, se emplea convenientemente entre un 0,01 y un 0,5 % de blanqueador óptico basado en el peso de la pasta seca.

Para el tratamiento de papel en la prensa encoladora, se pueden emplear soluciones de encolado que contienen, por ejemplo, de 0,3 a 8 g o, preferiblemente, de 0,5 a 6 g por litro de blanqueador óptico; desde luego, se puede elegir la cantidad del blanqueador según la naturaleza y cantidad del agente ligante, la del papel y el grado de blanco deseado. La concentración del agente ligante es normalmente entre un 2 y un 15 % aproximadamente del licor de tratamiento.

Los licores de blanqueador óptico destinados para la aplicación a la superficie de papel pueden contener ulteriores aditivos, por ejemplo pigmentos blancos y agentes de carga; dichos aditivos son normalmente empleados en cantidades aproximadamente entre un 10 y un 65 % en peso de la composición de recubrimiento, siendo el agente ligante presente en una cantidad de un 5 a un 25 % aproximadamente. De preferencia se emplea el blanqueador óptico en cantidades de aproximadamente 0,3 a 6 g por litro de la composición de recubrimiento.

Como ejemplo de agentes ligantes adecuados pueden darse el almidón hidrolizado, los alginatos, las gelatinas, el alcohol polivinílico, la pirrolidona polivinílica, la carboximetil-celulosa, la caseína, la proteína, el polivinilideno, el cloruro, así como mezclas de los agentes citados, prefiriéndose sobre todo el almidón hidrolizado, el alcohol polivinílico y la carboximetil-celulosa. Adecuadas son asimismo las dispersiones acuosas de resina sintética basadas en polímeros mixtos de copolímeros acrílico- y/o butadieno-estireno con un contenido en resina sintética del 50 % aproximadamente.

Apropiados agentes de carga y pigmentos blancos son los normalmente empleados en la industria papelera, por ejemplo china clay, carbonato de calcio, "blanco satén", "Blancofix", dióxido de titanio, talco, silicatos de aluminio precipitados, etc., así como mezclas de los mismos.

Las composiciones de recubrimiento pueden contener, además, polifosfatos hidrosolubles, metafosfatos y agentes humectantes, por ejemplo alcoholes de alto peso molecular, sulfatados o sin sulfatar o éteres alquil-fenol-poliglicólicos con 8 a 14 átomos de carbono en el alquilo y de 1 a 20 grupos

de óxido de etileno. Para obtener buenas propiedades de fluidez, las composiciones de recubrimiento para aplicación pigmentaria son preferiblemente alcalinas; tal carácter alcalino se logra por la adición de hidróxido de amonio, o de hidróxidos, carbonatos, boratos, perboratos de sodio o de potasio o de mezclas de los mismos.

Los agentes blanqueadores aniónicos de fórmula I pueden ser fijados en sustratos de poliamida por el método a choque de ácido. Los blanqueadores hidrosolubles de fórmula I son apropiados asimismo como aditivos a baños de lavado, en especial a baños que contienen agentes blanqueadores.

Los compuestos altamente solubles en agua de fórmula I son empleados preferiblemente en forma líquida, o sea en soluciones acuosas que pueden contener adecuados agentes diluyentes. Con el fin de obtener efectos especiales, conviene aplicar los compuestos de fórmula I en combinación con otros blanqueadores; la adición de diluyentes hidrofílicos, tales como alcohol polivinílico, polietileno-glicoles eventualmente acilados, pirrolidona polivinílica o urea, puede incrementar, en muchos casos, el efecto blanco.

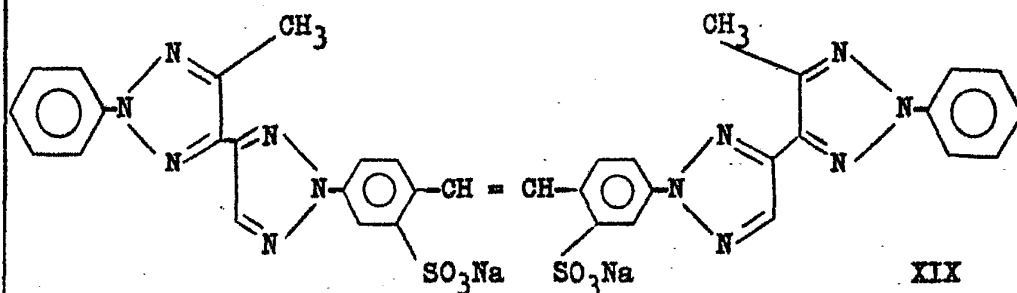
La invención queda ilustrada por los Ejemplos siguientes, en los cuales las partes y los porcentajes se entienden en peso, a menos que se den otras indicaciones, y las temperaturas se dan en grados centígrados.

#### EJEMPLO 1

Se calienta a la temperatura de reflujo una mezcla que consta de 4,44 partes de 4,4'-bis-hidrazinoestilben-2,2'-di-sulfonato de sodio, 5 partes de 2-fenil-4-metil-5-( $\alpha$ -oximino-acetil)-v-triazol, 50 partes de agua, 0,25 parte en volumen de una solución al 40 % (peso/volumen) de metabisulfito de

sodio y 50 partes en volumen de metanol; luego se añade 1,5 partes en volumen de ácido acético, después de lo cual se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo durante 1 hora. A continuación se elimina la mayor parte del metanol por destilación bajo presión reducida. La suspensión roja de la hidrazona se enfría a continuación hasta 5°, se la filtra, y el producto de la filtración se lava con 100 partes en volumen de una solución al 5 % (peso/volumen) de cloruro de sodio y se lo seca a 70°. El rendimiento es de 10,3 partes en peso seco. Se agregan 10 partes de la hidrazona obtenida a 60 partes en volumen de piridina y se calienta la mezcla hasta 90°, con lo cual se forma una solución marrón-roja. A esta solución se le añaden, a 80° - 90°, por espacio de 5 minutos, 10,3 partes de sulfato de cobre pentahidratado en 20 partes de agua. Se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo durante 2 horas y 30 minutos, luego se le agregan 30 partes de agua, después de lo cual se destilan de la mezcla de la reacción 40 partes en volumen de piridina acuosa. A continuación se agregan 30 partes de agua y 35 partes de ácido clorhídrico concentrado (densidad específica 1,18), y la suspensión de color marrón se enfría a 20°. El producto formado (compuesto triazol-N-óxido) se filtra y se lava con 100 partes de agua. Se disuelven, a la temperatura de reflujo, 9,4 partes del compuesto húmedo de triazol-N-óxido en una mezcla que consta de 40 partes en volumen de dimetilformamida, 20 partes de agua y 6 partes en volumen de ácido acético glacial, y a la mezcla se le agregan seguidamente, en el transcurso de 5 minutos, 6 partes de polvo de cinc. Se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo durante 4 horas. A continuación se la enfría a 20°, y el compuesto bruto de triazol se filtra y

se lava con 20 partes en volumen de agua. El compuesto bruto de triazol se disuelve luego, a la temperatura de reflujo, en una mezcla que consta de 20 partes de agua, 80 partes en volumen de dimetilformamida y 2 partes de hidróxido de sodio. Luego se filtra la mezcla hasta quedar libre del cinc residual, y el producto de la filtración se enfría a 20°. A continuación se filtra el producto cristalizado, se lo lava con 20 partes en volumen de agua y se lo seca a 70°. El producto corresponde a la fórmula



El 2-fenil-4-metil-5-( $\alpha$ -oximinoacetil)-v-triazol es producido a partir de 2-fenil-4-metil-5-acetil-v-triazol de la manera siguiente.

Se introducen, agitando a 0°, 35,4 partes de 2-fenil-4-metil-5-acetil-v-triazol en una mezcla de 60 partes en volumen de etanol absoluto y 25,73 partes de nitrilo de isopropilo. Luego se agrega, a 0° por espacio de 30 minutos, una solución de 4,6 partes de sodio en 88 partes en volumen de etanol absoluto, y la suspensión resultante se agita a 0° - 5° durante el transcurso de 22 horas. La sal sódica del 2-fenil-4-metil-5-( $\alpha$ -oximinoacetil)-v-triazol formada se filtra y se lava con 100 partes en volumen de acetona. A continuación se disuelve la sal sódica en 200 partes de agua, la solución resultante se enfría a 0° y a esta temperatura se la

añaden por gotas, por espacio de 15 minutos, 40 partes en volumen de ácido acético glacial. El producto blanquecino resultante se filtra, se lava con 100 partes de agua y se seca a 70°. Se obtiene un rendimiento de 9,2 partes en peso seco. Punto de fusión: 155° - 160°. Después de recrystalizar el producto bruto de 50 partes de agua y de 80 partes en volumen de metanol, se obtiene el 2-fenil-4-metil-5-( $\alpha$ -oximinoacetil)-v-triazol en forma de agujas blancas con un punto de fusión de 159° - 160°.

El 2-fenil-4-metil-5-acetil-v-triazol, con un punto de fusión de 55° - 56°, es producido en analogía con el procedimiento para la producción del 2-p-tolil-4-metil-5-acetil-v-triazol descrito en la Patente suiza No. 444.873.

La Tabla 1 más adelante indica ulteriores compuestos producidos de acuerdo con la presente invención. Dichos compuestos se distinguen por sus fórmulas estructurales y por el matiz de su fluorescencia en una mezola de dimetilformamida/agua.

T A B L A 1

Ejemplo Nr.	Fórmula	Matiz de la fluorescencia
2		azul
3		azul

TABLA 1 (Continuación)

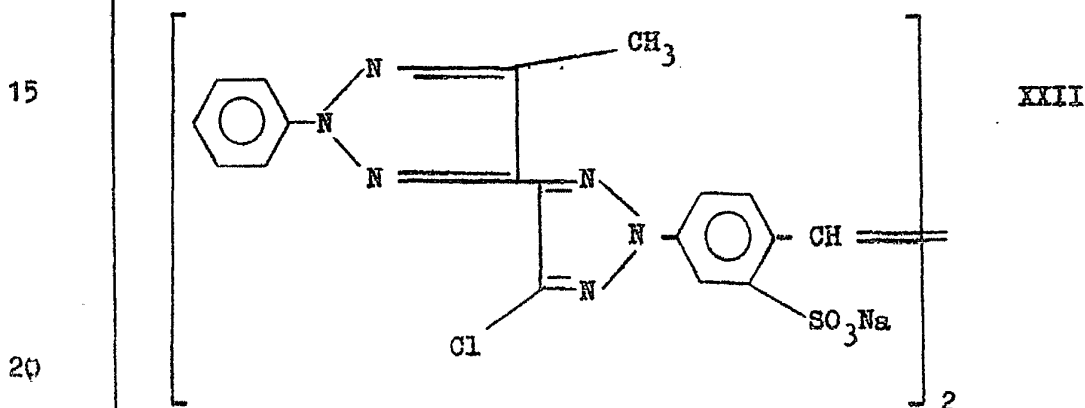
Ejemplo Nr.	Fórmula	Matiz de la fluorescencia
4		violeta-azul

EJEMPLO 5

Se disuelven 14 partes de la hidrazona descrita en el Ejemplo 1 en 136 partes en volumen de piridina y la solución se calienta a 70°. A continuación se agrega, en el transcurso de 15 minutos, una solución de 23,6 partes de sulfato de cobre pentahidratado en 46 partes en volumen de agua, después de lo cual se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo durante 3 horas. Después de la adición de 10 partes en volumen de una solución al 30 % de hidróxido de sodio y 150 partes de agua, se destilan 250 partes en volumen de piridina acuosa, las cuales quedan reemplazadas por la adición simultánea de 150 partes de agua. Luego se enfría a 40°, se separa por filtración el N-óxido bruto de color amarillo pálido y se lo lava con 500 partes de agua. Se disuelve el N-óxido bruto en 1.000 partes en volumen de dimetilformamida y 500 partes de agua, luego se lo filtra con el fin de eliminar el óxido de cobre-I, y el producto de la filtración se concentra por evaporación hasta sequedad. Se obtienen 9 partes del N-óxido en forma de polvo amarillo.

Se disuelven las 9 partes de N-óxido en 1.000 partes

en volumen de dioxano y 200 partes de agua, y la mezcla se calienta a la temperatura de reflujo. A través de la mezcla de la reacción se pasa, con regularidad, ácido clorhídrico gaseoso por espacio de 6 horas y a la temperatura de reflujo. Luego se enfría la mezcla a 10°, el precipitado amarillo se separa por filtración, se lava con 100 partes de agua y se seca en un secador a 70°. Las 6,1 partes (peso en seco) del ácido libre obtenido se recrystalizan de 70 partes de agua y 130 partes en volumen de dimetilformamida (conteniendo 5 partes en volumen de una solución al 30 % de hidróxido de sodio). De este modo, se obtienen 40 partes (peso en seco) de un producto sólido de color amarillo claro, el que corresponde a la fórmula



EJEMPLO 6

A una solución que consta de 10 partes de ácido 4,4'-bis-hidrazinoestilben-2,2'-disulfónico en 125 partes de agua y 5 partes de una solución al 30 % de hidróxido de sodio se le añaden, primero 13,72 partes de 2-(2'-clorofenil)-4-metil-5-( $\alpha$ -oximino-acetil)- $\nu$ -triazol en 250 partes en volumen de metanol, y luego 5 partes en volumen de ácido acético y 5 partes en volumen de una solución al 40 % (peso/volumen) de metabisulfito de sodio. Se calienta la mezcla a 70° por espa

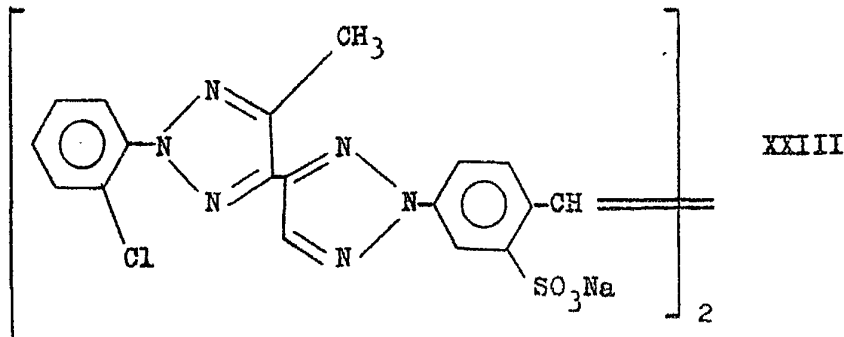
25

30

cio de 1 hora, luego se la enfría a 20° y se elimina el metanol bajo presión reducida. Después de la adición de 50 partes en volumen de una solución saturada de cloruro de sodio, se agita la mezcla durante 15 minutos a 10°, y la hidrazona precipitada de color rojo-anaranjado se filtra y se lava con 100 partes en volumen de una solución al 10 % (peso/volumen) de cloruro de sodio. Las 33 partes de la hidrazona húmeda obtenidas se añaden a 150 partes en volumen de piridina y la mezcla se calienta a 60°. A continuación se agrega por gotas, en el transcurso de 30 minutos, una solución de 25,75 partes de sulfato de cobre pentahidratado en 50 partes de agua y la mezcla se calienta a la temperatura de reflujo. Se mantiene la mezcla a temperatura de reflujo durante 3 horas, seguidamente se le añaden 10 partes de una solución al 30 % de hidróxido de sodio, después de lo cual se destilan de la mezcla de la reacción 300 partes en volumen de piridina acuosa, con adición simultánea de 300 partes de agua, con el fin de reemplazar continuamente dicha piridina acuosa. Se seca a 70° el óxido de cobre-I que contiene el N-óxido. Las 14 partes del N-óxido bruto resultante se disuelven, a 100°, en 200 partes en volumen de dimetilformamida y 150 partes de agua, y la mezcla se filtra para eliminar el óxido de cobre-I. Al producto claro de la filtración se le añaden, primero 20 partes en volumen de ácido acético y luego 25 partes de polvo de cinc. La mezcla se mantiene a la temperatura de reflujo durante 18 horas y luego se la filtra con el fin de eliminar el cinc en exceso. Después de añadir 400 partes de agua y de enfriar a 20°, se filtra el triazol precipitado y se lo lava con 100 partes de agua. Luego se recristaliza el triazol bruto en 30 partes de agua y 70 partes en volumen de dimetilformamida (conten-

niendo 3 partes de hidróxido de sodio al 30 % [peso/volumen]. De este modo se obtienen 5,4 partes de un polvo amarillo que corresponde a la fórmula

5



10

En analogía con el procedimiento para la producción del 2-fenil-4-metil-5-( $\alpha$ -oximinoacetil)-v-triazol descrito en el Ejemplo 1, se puede producir el 2-(2'-clorofenil)-4-metil-5-( $\alpha$ -oximinoacetil)-v-triazol a partir de 2-(2'-clorofenil)-4-metil-5-acetil-v-triazol. Dicho producto se recrystaliza de metanol, obteniéndose así un producto con un punto de fusión de 155° - 159°.

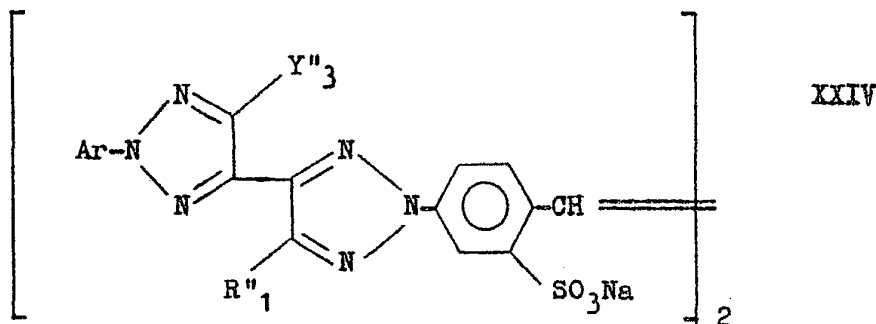
15

El 2-(2'-clorofenil)-4-metil-5-acetil-v-triazol puede producirse de acuerdo con el método descrito en la Patente suiza Nr. 444.873 para la producción del 2-(p-tolil)-4-metil-5-acetil-v-triazol.

20

En la Tabla 2 más adelante se indican ulteriores compuestos que corresponden a la fórmula

25



30

Dichos compuestos pueden ser producidos de manera análoga a la descrita en los Ejemplos 1, 5 y 6. Los citados compuestos se caracterizan por el significado de los radicales Ar, R<sup>n</sup><sub>1</sub> e Y<sup>n</sup><sub>3</sub> así como por el color del producto resultante, obtenido en forma de polvo.

5

T A B L A 2

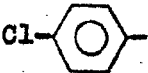
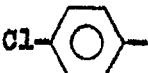
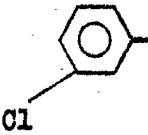
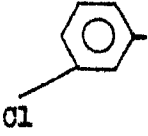
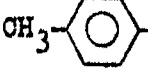
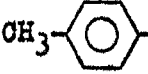
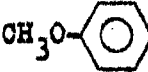
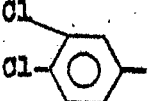
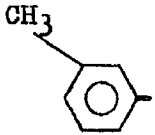
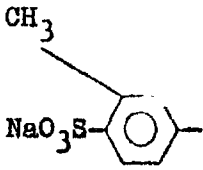

Ejemplo Nr.	Ar	R <sup>n</sup> <sub>1</sub>	Y <sup>n</sup> <sub>3</sub>	Color del producto en forma de polvo
10 7		H	CH <sub>3</sub>	amarillo claro
8		Cl	CH <sub>3</sub>	amarillo
15 9		H	CH <sub>3</sub>	amarillo claro
20 10		Cl	CH <sub>3</sub>	amarillo
11		H	CH <sub>3</sub>	amarillo claro
25 12		Cl	CH <sub>3</sub>	amarillo
13		H	CH <sub>3</sub>	amarillo brillante
30 14		H	CH <sub>3</sub>	amarillo

TABLA 2 (Continuación)

Ejemplo Nr	Ar	R <sup>n</sup> <sub>1</sub>	Y <sup>n</sup> <sub>3</sub>	Color del producto en forma de polvo
5 15		H	CH <sub>3</sub>	amarillo claro
10 16		H	CH <sub>3</sub>	amarillo
15 17		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	amarillo

Ejemplo de Aplicación A

Se introducen, a 40°, 5 partes de un género de nylon 6,6 blanco ("Banlon") en una solución que contiene 0,01 parte del compuesto de fórmula XXIII y 1,5 partes en volumen de una solución acuosa al 10 % de ácido acético en 200 partes de agua. Se calienta el baño a 90° - 95° por espacio de 30 minutos y se trata el género a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se recoge el género del baño, se lo enjuaga primero con una solución diluida de carbonato de sodio, luego se lo enjuaga bien con agua y se lo seca a 80°. El género tratado de este modo muestra un efecto de blanqueo brillante en un matiz neutro.

Ejemplo de Aplicación B

Se introducen a 40°, 5 partes de un género de nylon 6,6 blanco "Banlon" en un baño que contiene 0,01 parte del

5 compuesto de triazol de fórmula XIV y 0,4 parte de cloruro de sodio en 200 partes de agua, tamponado a un valor pH de 3,5. El sistema tampón consta de 0,14 parte de perborato de sodio, 0,12 parte de nitrato de sodio, 0,12 parte de polifosfato trisódico, 0,02 parte de un producto de condensación ob-

10 tenido a partir de dibutilfenol secundario y óxido de etileno, así como 2,5 partes en volumen de ácido fórmico al 10 %. Se calienta el baño hasta 90° - 95° durante 30 minutos y se trata el género a esta temperatura durante otros 30 minutos. Luego se recoge el género del baño, se lo enjuaga, primero en agua desmineralizada fría y luego en una solución acuosa al 1 % de metabisulfito de sodio y, finalmente, en agua des-

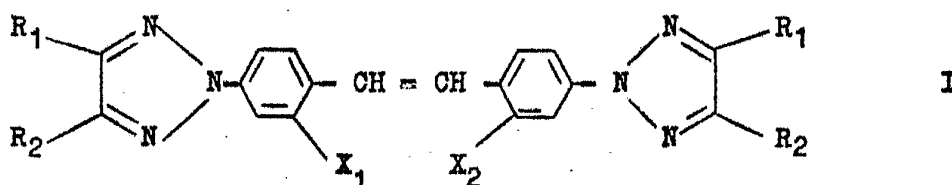
15 mineralizada fría, después de lo cual se seca el género a 80°. El género de nylon 6,6 tratado de este modo muestra un blanco óptico brillante en un matiz neutro.

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.

20

#### REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de compuestos bis-v-triazolil-estilbeno, de fórmula I

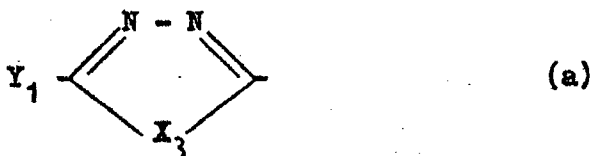


en la que X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> significan, cada una independientemente, hidrógeno, cloro o un grupo seleccionado entre -SO<sub>3</sub>M, -COOM,

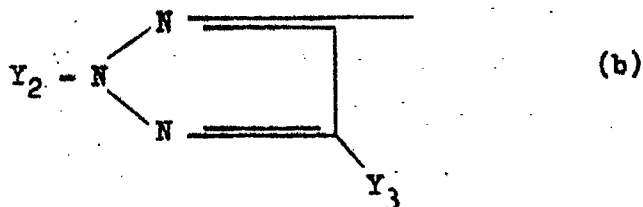
30

-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -CONR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>5</sub>, -CN, -CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub> y -SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub>, en donde  
o R<sub>3</sub> significa hidrógeno; alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos  
de carbono, sin sustituir o sustituido por hidroxil o por fe-  
nilo; ciclohexilo; o fenilo sin sustituir o sustituido por  
5 uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, alquilo  
conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi conteniendo  
de 1 a 6 átomos de carbono, ciano y -SO<sub>3</sub>M, y R<sub>4</sub> significa hi-  
drógeno o alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin  
sustituir o sustituido por hidroxil, o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, junto con el  
10 nitrógeno al que está ligado, significa un ciclo piperidi-  
no, pirrolidino, morfolino o N-metilpiperazino, R<sub>5</sub> significa  
alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir  
o sustituido por alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbo-  
no; o significa fenilo sin sustituir o sustituido por uno o  
15 más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de  
1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos  
de carbono, flúor, cloro y ciano, R<sub>6</sub> significa alquilo conte-  
niendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido  
por hidroxil, por alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbo-  
20 no, por hidroxil-alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbo-  
no, por aminocarbonilo o por -SO<sub>3</sub>M; o significa fenilo, sin  
sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccio-  
nados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,  
alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, flúor, cloro  
25 y ciano, las R<sub>1</sub>, que son iguales, significan, cada una, hi-  
drógeno; cloro; alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbo-  
no; o fenilo sin sustituir o sustituido por uno o más susti-  
tuyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 áto-  
mos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,  
30 flúor, cloro y fenilo, las R<sub>2</sub>, que son iguales, significan,

cada una, un radical que corresponde a la fórmula (a), (b) o (c),



en la que  $Y_1$  significa alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; o fenilo sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, flúor, cloro y  $-SO_3M$ , y  $X_3$  significa  $-O-$  ó  $-NY_5-$ , en donde  $Y_5$  significa hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido por hidroxilo, por cloro o por  $-SO_3M$ ,

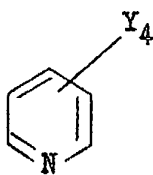


20 en la que  $Y_2$  significa naftilo, sin sustituir o sustituido por alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono o por  $-SO_3M$ ; o significa fenilo, sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre flúor, cloro, alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono y  $-SO_3M$ , y  $Y_3$  significa hidrógeno; cloro; alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono; o significa fenilo sin sustituir o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, flúor,

25

30

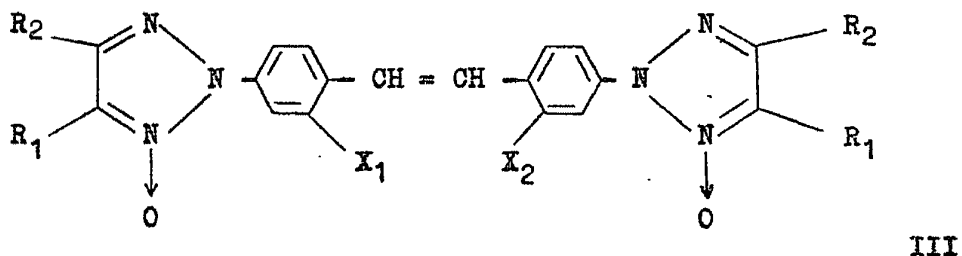
cloro y  $-SO_3M$ ;  $-COOM$ ,  $-CONR_3R_4$  y  $-COOR_5$ , y



5

en la que  $Y_4$  significa hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, y  $M$  significa hidrógeno o un catión no-cromofórico; caracterizado porque se reduce un N-óxido de fórmula III,

10



15

en la que  $X_1$ ,  $X_2$ , las  $R_1$  y las  $R_2$  son tales como definidas más arriba.

20

2<sup>a</sup>.- Procedimiento para la producción de compuestos bis-v-triazolil-estilbeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid - 3 MAYO 1976

SANDOZ A.G.

L. GOMEZ ACEBO Y CA  
Firmado L. Gomez Acebo