



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	428.297	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		16.7.74	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
4036/71	18.3.71	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D2 49/06//C08K 5/34	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE TRIAZOLIL-ETENIL-FENILENO.

71 SOLICITANTE (S)

SANPOZ, A.G., entidad suiza.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea, Suiza.

72 INVENTOR (ES)

Fritz Fleck, Nans-Rudolf Schmid Horst Schmid y Salvatore Valenti

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3268.

3700/JK/Ce.

428297

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE
TRIAZOLII-ETENIL-FENILENO.-

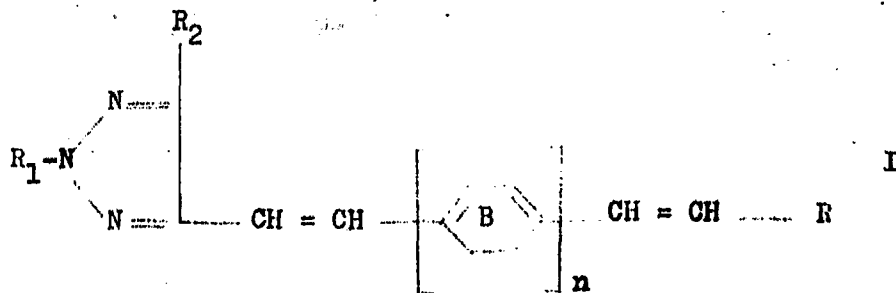
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.-

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos derivados de triazolil-etenil-fenileno.

Se refiere la presente invención a un procedimiento para la obtención de compuestos de fórmula I

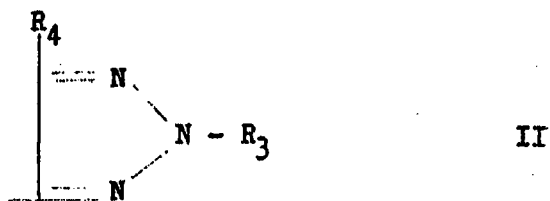
5.

5.



en la que R significa un radical arilo sustituido o sin sustituir, mono- o bi-nuclear, o un radical de fórmula II,

10.



15.

en la que R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, significan en cada caso un radical alquilo sustituido o sin sustituir, con 1 a 6 átomos de carbono, o un radical arilo mono- o bi-nuclear,

20.

R_2 y R_4 , que pueden ser iguales o diferentes, en cada caso significan un átomo de hidrógeno o de cloro, un radical alquilo sustituido o sin sustituir, con 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo $-CN$, $-CONH_2$, $-COOR_5$, en donde R_5 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo sin sustituir o

25.

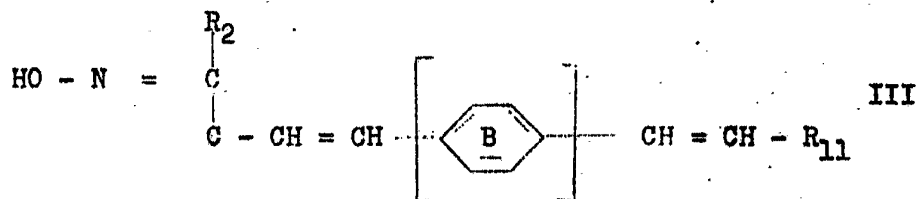
sustituido, con 1 a 6 átomos de carbono, o $-NH-CO-R_6$, donde R_6 significa un radical alquilo sustituido o sin sustituir con 1 a 6 átomos de carbono, n representa 1 a 6, y los anillos B pueden estar sustituidos o sin sustituir, siempre que n sea diferente a 1 cuando R representa un radical de la

30.

fórmula II arriba indicada.

El procedimiento para la obtención de los compuestos de fórmula I, está caracterizado porque se reacciona un compuesto de fórmula III,

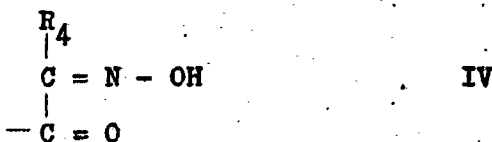
5.



10.

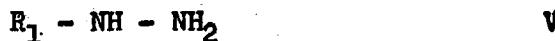
en la que R_2 , n y los anillos B tienen los significados arriba indicados, y R_{11} significa un radical arilo sustituido o sin sustituir, mono- o bi-nuclear, o un radical de fórmula IV

15.



20.

en la que R_4 tiene el significado arriba indicado, con un compuesto de fórmula V,



25.

en la que R_1 tiene el significado arriba indicado y, cuando R_{11} significa un radical de fórmula IV, un compuesto de fórmula VI,



30.

en la que R_3 tiene el significado arriba indicado y ciclización del producto resultante.

En el procedimiento, la reacción del compuesto de fórmula III con los compuestos de fórmula V y VI se efectúa convenientemente en un disolvente inerte, preferentemente polar, tal como un hidrocarburo alifático o aromático, un hidrocarburo halogenado, un alcohol, un éter, un glicol, formamida, dimetilformamida o acetamida, N-metilpirrolidonas, acetonitrilos, sulfóxidos dimetílicos, tetrametilensulfonas o triamidas hexametilfosfóricas, o en un ácido alcano-carboxílico inferior, por ejemplo, ácido acético o propiónico. El procedimiento se efectúa en cualquier caso, preferentemente en presencia de un ácido, por ejemplo, un ácido carboxílico orgánico inferior, tal como ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, oxálico, tartárico, láctico o cítrico. Convenientemente se emplearán cantidades equimolares de reactivos.

La ciclización de la hidrazona formada intermedariamente, que se puede separar y secar antes de su cristalización, se efectúa convenientemente en presencia de un agente deshidratante, por ejemplo, de un anhídrido o haluro, preferentemente cloruro, de un ácido carboxílico orgánico, por ejemplo, anhídrido acético o propiónico, o un haluro fosforoso, por ejemplo, tricloruro de fósforo, oxicloruro o pentacloruro de fósforo y a una temperatura de 0° a 150°C, preferentemente 20° a 130°C. Si se desea se puede realizar el procedimiento en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo, si un haluro ácido se emplea como agente deshidratante. Disolventes adecuados son los hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, dimetilformamida, acetamida o sulfóxidos y sulfonas tetrametilénicas. Alternativamente y donde sea apropiado se puede emplear un exceso de agente deshidra-

tante, por ejemplo, anhídrido acético, formando así el medio de reacción, si se desea, en presencia de un disolvente tal como formamida dimetífica.

5. La ciclización se puede efectuar también por oxidación, formándose inicialmente el compuesto triazol-N-óxido y que a continuación se reduce con agentes de reducción usuales adecuados al correspondiente compuesto triazólico. La ciclización oxidativa se efectúa ventajosamente en presencia de un disolvente que sea afectado por el agente oxidante,
10. por ejemplo, agua, amidas tales como dimetilformamida o acetamida, tris-(dimetilamida) fosfórica, sulfonas, tales como tetrametilsulfona, éteres tales como dioxano, 1,2-dimetoxietano y 1,2-dietoxietano, aminas terciarias, tales como dimetilamino y dietilamino-benceno, trietilaminas, tri-(n-butil)aminas, piridinas, picolinas, quinolinas y mezclas de las bases piridínicas.
- 15.

- Agentes de oxidación adecuados comprenden el bicromato, peróxido de hidrógeno, hipohaluros de metal alcalino, preferentemente el hipoclorito o hipobromito de sodio; los
20. compuestos de cobre (II) orgánicos e inorgánicos, tales como el cloruro de cobre (II), sulfato, acetato, carbonato y nftenato, preferentemente empleados en presencia de bases nitrogenosas, tales como amoníaco, aminas, por ejemplo, dietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y piridina;
25. aire u oxígeno en presencia de un compuesto de cobre (II).

- La ciclización oxidativa se efectúa convenientemente a una temperatura de 40° a 150°C al ser empleado un hipohaluro de metal alcalino. Cuando se emplea un compuesto de cobre (II), bien solo o en conjunción con aire u oxígeno,
30. la ciclización se efectuará convenientemente a una temperatura

de 80° a 130°. Para oxidar con aire u oxígeno se empleará el compuesto de cobre (II) en cantidades catalíticas, preferentemente de un 3 a 10 % de la cantidad estequiométrica, o en la cantidad estequiométrica o en exceso de la misma.

5. La ulterior reducción de los triazol-N-óxidos obtenidos se puede efectuar en forma convencional, preferentemente empleando un agente reductor débil, tal como polvo de cinc/ácido acético.

10. La ciclización se puede efectuar también con úrea y a una temperatura de 100° a 200°C, preferentemente a 120° - 175°C, no siendo necesario secar intermediariamente la hidrazona. La hidrazona húmeda se puede así añadir simplemente a la fusión de úrea. Preferentemente se emplea la úrea en una cantidad de 2 a 20, preferentemente de 3 a 15 veces el contenido de hidrazona.

15. Los compuestos resultantes de fórmula I se pueden aislar y purificar empleando métodos convencionales, por ejemplo, filtración por succión, precipitación seguida de filtración por succión, evaporación del disolvente y filtración del producto sedimentado.

20. Los compuestos de fórmulas III, V, y VI empleados como productos de partida son asimismo conocidos o se pueden obtener en forma convencional de productos de partida disponibles. Cuando en el compuesto de fórmula XIX, R₂ y/o R₄ significa un átomo de hidrógeno éstos se pueden transformar en un átomo de cloro, mediante tratamiento con cloruro de hidrógeno, convenientemente en un disolvente, tal como un alcohol o éter, por ejemplo, etanol, propanol, butanol, metilglicol, etilglicol, etileno glicol, dietileno glicol o dioxano

25. y a una temperatura cerca del punto de ebullición del disol-

30.

vente.

5. En los compuestos de fórmula I, los anillos B pueden estar sustituidos como indicado, especialmente cuando n significa 1 ó 2. Así, por ejemplo, cuando n significa 1, el anillo B puede llevar, por ejemplo, uno o más de los siguientes sustituyentes: arilsulfonilo, preferentemente mono-nuclear, por ejemplo, fenilsulfonilo, metilfenilsulfonilo, clorofenilsulfonilo; arilo o ariloxi sustituido por halógeno o alquilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, siendo el radical arilo preferentemente mono-nuclear, especialmente fenilo; alquilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, t-butilo, n-arilo, t-amilo, iso-amilo, sec-amilo, n-hexilo, metoxi, etoxi o n-butoxi; halógeno, por ejemplo, cloro o fluor; ciano; carboxilo o ácido sulfónico; amidas o ésteres de ácido carboxílico o sulfónico sustituido o insustituido, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono.
- 10.
- 15.

- Además cuando n significa 2, los anillos B pueden, por ejemplo, estar sustituidos por 1 o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, por ejemplo, cloro o fluor; alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo o etilo; ciano; ácidos o amidas o éteres del ácido carboxílico o sulfónico; alquil o aril sulfonilo.
- 20.

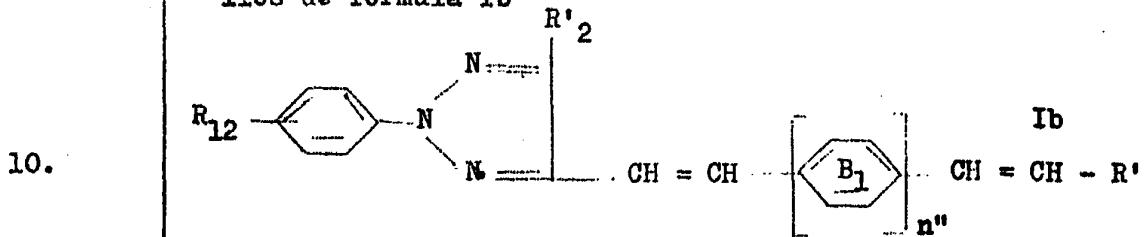
- Preferentemente cada anillo B no contendrá más de dos sustituyentes.
- 25.

- Radicales arilo adecuados para R_1 , R_3 y R comprenden los radicales de la serie difenilo o benceno que, pueden estar, por ejemplo, sustituidos por los sustituyentes descritos más arriba para los anillos B. Radicales alquilo adecuados para R_1 a R_4 comprenden aquellos descritos más arriba para
- 30.

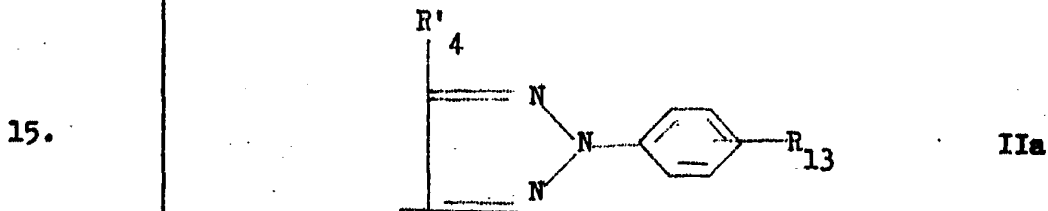
los núcleos B y los radicales alquilo adecuadamente sustituidos comprenden aquellos en los cuales el sustituyente es alcoholi con 1 a 6 átomos de carbono, amino, halógeno, por ejemplo, fluor o cloro. Sin embargo los radicales alquilo de R_1 a R_4 estarán preferentemente sin sustituir.

5.

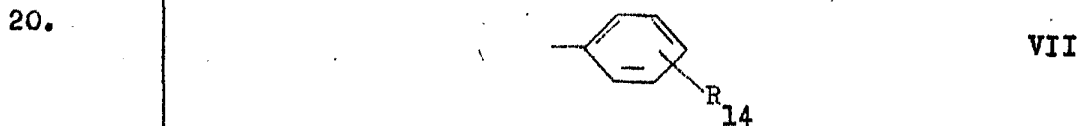
Los compuestos preferentes de fórmula I son aquellos de fórmula Ib



en la que R' significa un radical de fórmula IIa



o de fórmula VII



R'_2 y R'_4 , que pueden ser iguales o diferentes, en cada caso significan un átomo de hidrógeno o de cloro o un radical metilo, R_{12} y R_{13} , que pueden ser iguales o diferentes, en cada caso significan un átomo de hidrógeno o un radical orto o para-ciano, R_{14} significa un átomo de cloro, un grupo $-CONH_2$ un grupo para-fenilo, o un grupo orto- o para-ciano y n'' significa 1 a 4 y, cuando n'' significa 1 el anillo B_1 puede estar sustituido por un radical ciano y, cuando n''

30.

5. es diferente a 1, cada anillo B_1 que está enlazado directamente a un grupo etenilo puede estar sustituido por un grupo ciano en una posición orto con el respectivo grupo etenilo, siempre que R' signifique un radical de fórmula IIa, n'' sea diferente a 1 y que cuando R' signifique un radical de fórmula VII, n'' sea diferente a 4.

10. En los compuestos de fórmula Ib, cada anillo B_1 que está enlazado directamente a un grupo etenilo está preferentemente sin sustituir o sustituido por un simple grupo ciano.

15. Los compuestos de fórmula I se emplean como blanqueadores ópticos. En particular se pueden emplear para el blanqueo óptico de materiales textiles y no textiles orgánicos o plásticos. "Materiales orgánicos" comprenden no solamente las fibras naturales tales como algodón y lana, sino también los polímeros primarios formadores de fibras sintéticas o semisintéticas, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos, poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno), acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilos, poliacrilonitrilos modificados, acetato de celulosa (2 1/2), triacetato de celulosa, poliéstereno y poliamidas.

20. Los compuestos de fórmula I se pueden emplear en forma convencional, por ejemplo, a partir de soluciones o suspensiones en disolventes orgánicos o a partir de dispersiones en agua. También se pueden incorporar convenientemente en soluciones de hilado y fusiones, materiales de moldeo plástico y en monómeros y prepolímeros para la síntesis de polímeros.

25. Los compuestos se pueden emplear en cantidades de,

30.

5.

por ejemplo, de 0,001 a 0,5 %, preferentemente 0,01 a 0,2 %, basado en el peso del material que se ha de blanquear y en dependencia del método de aplicación. Los compuestos se pueden emplear solos o en combinación con otros blanqueadores ópticos y, si se desea, en presencia de agentes de blanqueo, químicos y agentes tensioactivos, tales como detergentes y carriers.

10.

En relación con los compuestos conocidos tales como aquellos descritos en la patente francesa 1.576.018, patente belga 751.417 y solicitud de patente alemana 2.025.792, los compuestos de fórmula I presentan interesantes propiedades, en especial solidez a la luz y al lavado, neutralidad de tono y bajo grado de sublimación, especialmente cuando se aplican en fibras de poliéster.

15.

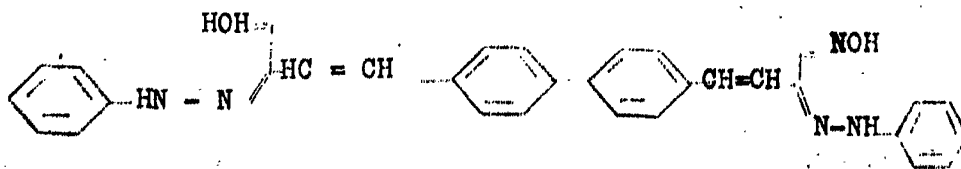
En los ejemplos siguientes todas las partes y porcentajes son en peso, las temperaturas se indican en grados centígrados y los puntos de fusión están sin corregir, siendo las máximas de absorción en cloroformo siempre que no se indique otra cosa.

20.

Ejemplo 1

40 partes del derivado de oxima de bis-fenil hidrazona de fórmula

25.



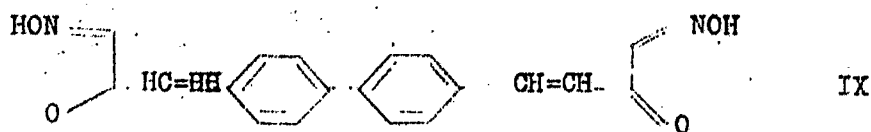
30.

se suspenden en 200 partes de dimetilformamida anhidro y sucesivamente se agregan 50 partes de piridina y 50 partes

5. de anhídrido acético recién destilado. La suspensión de color naranja se calienta durante 2 horas a 80° habiéndose formado entonces prácticamente una solución que se agita durante otra hora a esta temperatura. La mezcla se calienta a 100° durante otras 2 horas y después se deja enfriar durante la noche dando un producto marrón-amarillo que, después de 10. recristalizar en o-diclorobenceno dá cristales amarillos claros, p.f. 223 - 225° que fluoresce con una tonalidad violeta en solución de o-diclorobenceno. El producto tiene la fórmula VIII de arriba.

El derivado de oxima de bis-fenilhidrazona empleado como producto de partida se puede obtener como sigue:

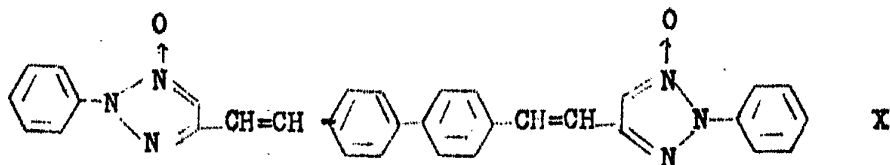
15. 250 partes de solución al 20 % de hidróxido potásico se enfrían a -7° y se mezcla, en porciones, en el plazo de 15 minutos con 26 partes de isonitrosoacetona. La solución amarilla resultante se añade, de una sola vez, a 0°, a una 20. solución de 32 partes de 4,4'-bisformilbisfenilo en 120 partes de dimetilformamida. La suspensión rojo-naranja resultante se agita a 0° durante 40 minutos y obtiene una solución clara, roja, junto con 100 cc de ácido clorhídrico concentrado se agrega, bajo fuerte agitación, a una mezcla de 260 partes de hielo y 100 partes de agua de manera que el pH de la 25. mezcla se mantenga entre 3 y 5 y la temperatura no exceda 5°. El precipitado amarillo se filtra y se seca bajo vacío a 60°. El producto amarillo-marrón resultante de fórmula



5. no se puede recristalizar satisfactoriamente y se añade, sin ulterior purificación, en porciones y bajo agitación, a 20° a una mezcla de 35 partes de fenilhidrazina, 175 partes de dimetilformamida, 65 partes de ácido acético y 65 partes de agua. La mezcla se calienta a 40° en un baño María durante 30 minutos y por filtración se separa el derivado de la oxima bis-fenilhidrazónica resultante de color marrón-amarillo de fórmula IX.

Ejemplo 2

10. Una suspensión de 20 partes del derivado de bis-triazol-N-óxido de fórmula



15. en 200 partes de ácido acético glacial se mezcla con 10 partes de clorobenceno y después con 25 partes de polvo de cinc y la mezcla resultante se calienta bajo reflujo. Cuando no se pueda detectar ningún N-óxido más en cromatograma de capa delgada se enfría la mezcla y los cristales amarillos resultantes se separan por filtración junto con el cinc en exceso y se recristaliza en o-diclorobenceno para obtener unos cristales amarillos claros, p.f. 223 - 225°C.

20. Los derivados de bis-triazol-N-óxido de fórmula X, empleados como productos de partida, se pueden obtener como sigue:

30. 42 partes de derivados de oxima de bis-fenil-hidrazona de fórmula VIII se disuelven, bajo calentamiento a 90°, en 1550 partes de piridina. A la solución marrón-oscuro resul-

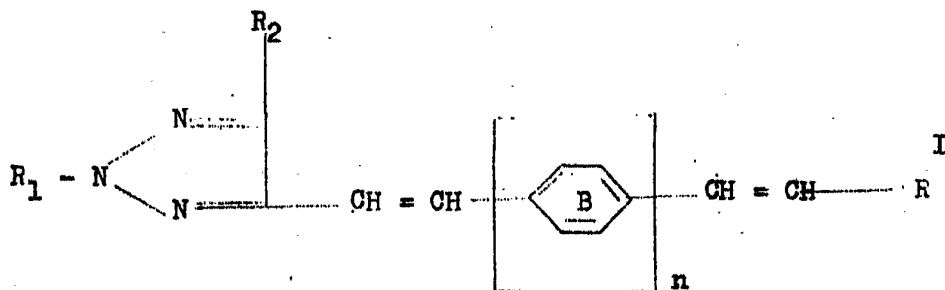
5. tante se añaden, gota a gota, en el plazo de 45 minutos, una solución de 56 partes de pentahidrato de sulfato de cobre en 59 partes de piridina y 118 partes de agua. La mezcla se agita a 95 - 100° durante otras 2 1/2 horas, el exceso de piridina se separa entonces por destilación en vacío y se permite que la mezcla enfrie a temperatura ambiente. El precipitado se separa por filtración, se lava con 500 partes de dioxano y se seca a 70° en vacío. El producto se recristaliza en dimetilformamida para obtener el compuesto de fórmula X.
- 10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Suiza, con fecha 18 de Marzo de 1.971, bajo el número 4036/71; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE TRIAZOLIL-ETENIL-FENILENO; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

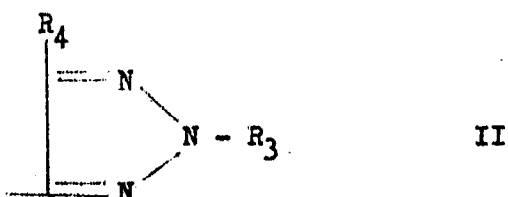
25. 1.- Procedimiento para la obtención de derivados de triazolil-etenil-fenileno, especialmente aplicables como blanqueadores ópticos, de fórmula I

5.



en la que R significa un radical arilo mono- o bi-nuclear, sustituido o sin sustituir, o un radical de fórmula II

10.



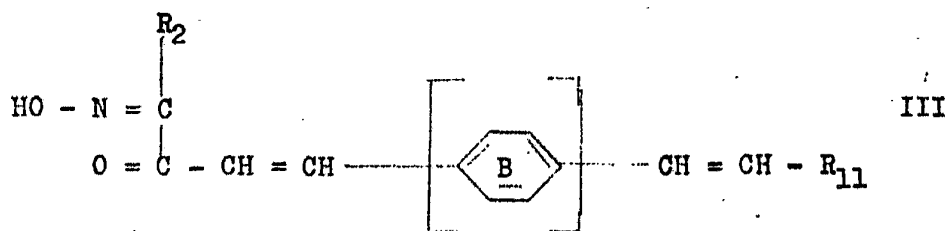
15.

en la que R_1 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, en cada caso significan un radical alquilo sustituido o sin sustituir, con 1 a 6 átomos de carbono o un radical arilo mono- o bi-nuclear, R_2 y R_4 , que pueden ser iguales o diferentes, en cada caso significan un átomo de hidrógeno o de cloro, un radical sustituido o sin sustituir, con 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo $-CN$, $-CONH_2$, $-COOR_5$ significan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo sustituido o sin sustituir, con 1 a 6 átomos de carbono, o $-NH-CO-R_6$, donde R_6 significa un radical alquilo sustituido o sin sustituir,

20.

25.

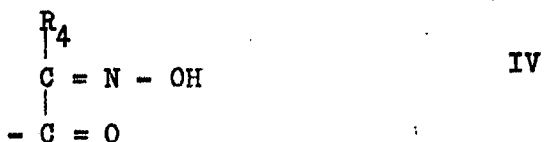
con 1 a 6 átomos de carbono, n significa 1 a 6, y los anillos B pueden estar sustituidos o sin sustituir bajo la condición de que n sea diferente a 1 cuando R significa un radical de fórmula II arriba indicada, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula III:



5.

en la que R_2 , n y los anillos B tienen el significado arriba indicado y R_{11} significa un radical arilo mono- o bi-nuclear sustituido o insustituido, o un radical de fórmula IV:

10.



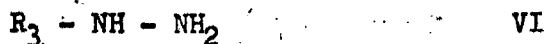
en la que R_4 tiene el significado arriba indicado, con un compuesto de fórmula V:

15.



en la que R_1 tiene el significado arriba indicado y, cuando R_{11} significa un radical de fórmula IV, un compuesto de fórmula VI:

20.



25.

en la que R_3 tiene el significado arriba indicado, y ciclización del producto resultante.

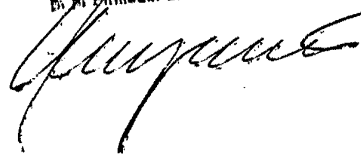
2.- Procedimiento para la obtención de derivados de triazolil-etenil-fenileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 12 MAYO 1976

SANDOZ A.G.-

A. GONZALEZ ACEBO Y RIVERA
En la Firma de L. Goeta Fernández

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Gonzalez', is written over the typed name and company information.