

8 SET. 1975

Int. OR	CO7D//D06L	P.-	61.148
		Hoe.	74/F 268K

MEMORIA DESCRIPTIVA

440788

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 6230 Frankfurt/Main 80, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4-ESTILBENIL-
-1,2,3-TRIAZOLES".

18-8-75

- 1 -

**POOR
QUALITY**

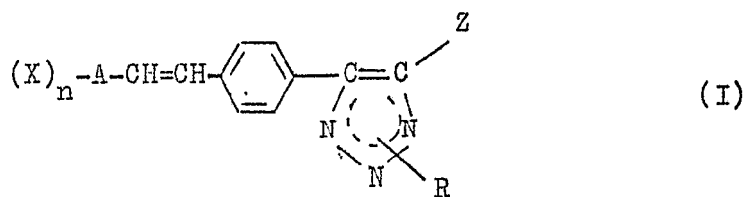
Objeto del presente invento son 4-estilbenil-1,2,3-triazoles, su preparación y su utilización como agentes aclaradores ópticos para substratos naturales y sintéticos.

5 En los 4-estilbenil-1,2,3-triazoles que hasta ahora se han conocido, el átomo de N en posición 2 siempre lleva un grupo, mediante el cual se prolonga la conjugación, tal como fenilo, fenilo sustituido, naftilo u otros sustituyentes aromáticos (memoria de publicación japonesa
10 73/20.406, DT-CS 2.062.383, DT-CS 2.262.340).

Se ha encontrado ahora que 1,2,3-triazoles, que en posición 4 llevan un radical aromático unido a través de un puente estililo, pero que junto a los átomos de nitrógeno del anillo no tienen ningún sustituyente que prolongue la conjugación, son apropiados como agentes aclaradores ópticos o como colorantes fluorescentes. En este caso el radical aromático mencionado contiene un sistema
15 continuo de dobles enlaces conjugados, que está en conjugación con el grupo etilideno, con el que está unido
20 el radical aromático.

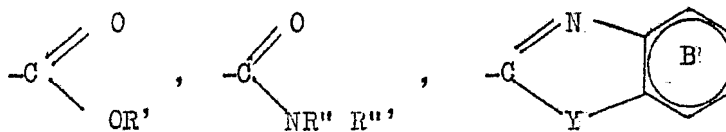
Objeto del invento son compuestos de la fórmula general (I)

25



10 en la que R significa un átomo de hidrógeno, un grupo tri
 fenilmetilo o un radical alcoholo inferior, que eventual-
 mente está sustituido con un grupo fenilo, hidroxil, carbal-
 coxi inferior, ciano, carboxamido, monoalcoholcarboxamido
 o dialcoholcarboxamido, carboxil o benzóilo;
 Z significa un grupo ciano o un grupo de las fórmulas

15



20

25 en donde R', R'', R''' significan un átomo de hidrógeno,
 un radical alcoholo inferior o un radical fenilo, y en
 que los radicales alcoholo inferiores pueden estar sus-
 tituidos con grupos hidroxil, alcoxi inferiores, dialcohol

amino inferiores o trialcoholamónio inferiores, y el grupo fenilo puede estar sustituido con átomos de halógeno, grupos alcoholo inferiores o grupos alcoxi inferiores, y en la que R'' y R''' pueden formar también en común un radical divalente saturado, preferiblemente, junto con el átomo de nitrógeno con el que están unidos, el radical pirrolidino, piperidino, hexametenimino, morfolino o piperazino;

5 Y significa O, S ó N-R⁴ con R⁴ = H o alcoholo (C₁ - C₄), especialmente metilo;

10 y el radical fenilo B puede estar sustituido, preferiblemente sustituido 1 ó 2 veces, eventualmente de modo adicional con grupos alcoholo o alcoxi (C₁ - C₄), o con halógeno, especialmente Cl ó F,

15 A significa un radical carbocíclico aromático, que consiste en 1 a 4 anillos benceno condensados o unidos linealmente a través de un enlace directo o de un grupo etilideno, o un radical heterocíclico aromático de 5 ó 6 miembros, que contiene hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, nitrógeno y azufre, y que puede estar condensado con un radical benceno o naftaleno y/o puede estar unido a través de un radical fenileno;

20 X representa átomos de hidrógeno o radicales no cromóforos iguales o diferentes tomados de la serie de átomos de flúor, cloro o bromo, de grupos alcoholo inferiores,

25

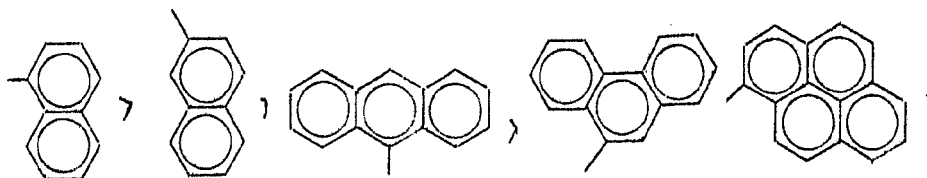
alcoxi inferiores, amino, monoalcoholamino o dialcoholami
no inferiores, trialcoholamonio inferiores, acilamino, o
grupos carboxi o sulfo eventualmente modificados de modo
funcional, pudiendo dos radicales X contiguos representar
5 conjuntamente también un grupo alcoholeno inferior o un
grupo 1,3-dioxapropileno;
y n significa 1 a 3.

Se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los
cuales R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o eti
10 lo;
Z es un grupo ciano, carbalcoxi, carboxamido o imidazoli
lo;
A es un radical de la fórmula

15

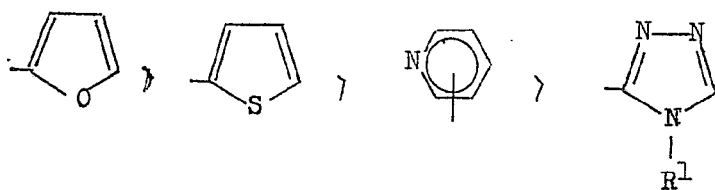


20

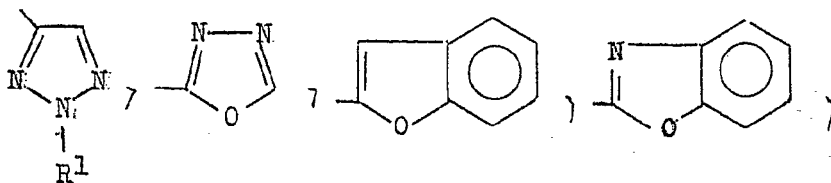


25

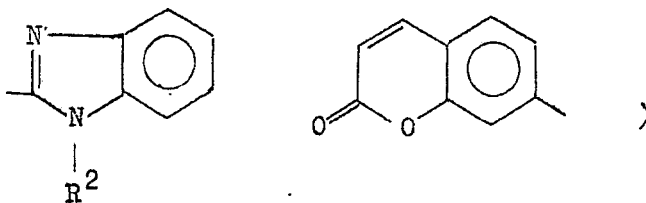
5



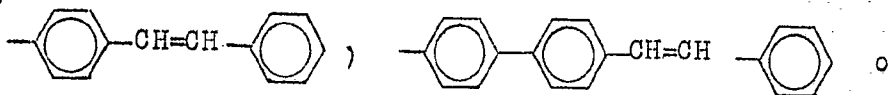
10



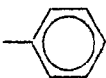
15



20

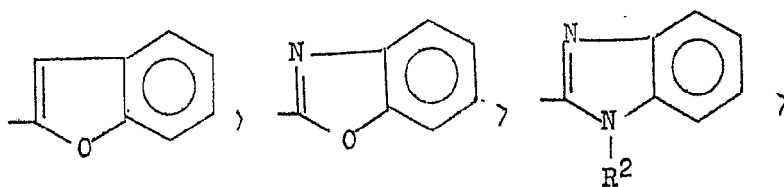


25

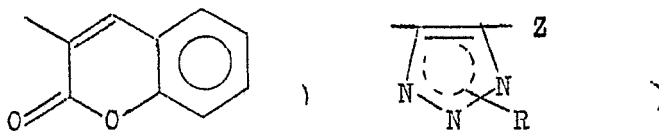
-Het, en donde Het tiene los siguientes signifi-

cados:

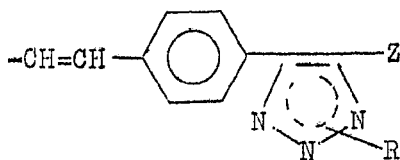
9



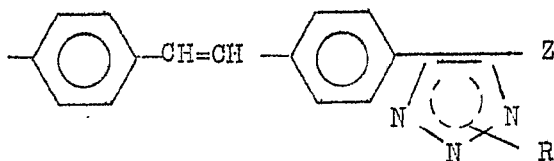
15



20



25



y R¹ significa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo inferior o fenilo;

y R² es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior;

5 X significa un átomo de hidrógeno, flúor, cloro o bromo, un grupo alcohilo inferior, alcoxi inferior, amino, monoalcoholamino o dialcoholamino inferior, trialcoholamino inferior, alcanoilamino inferior o benzoilamino o un grupo carboxi o sulfo eventualmente modificado de modo funcional;

10 y n significa 1 a 3.

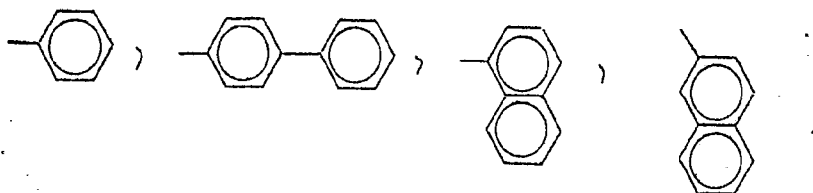
Ocupan una posición de interés destacado los compuestos de la fórmula (I), en los cuales

15 R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

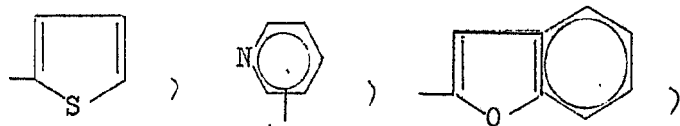
Z es un grupo ciano, carbalcoxi, carboxamido o imidazolido;

A es un grupo de la fórmula

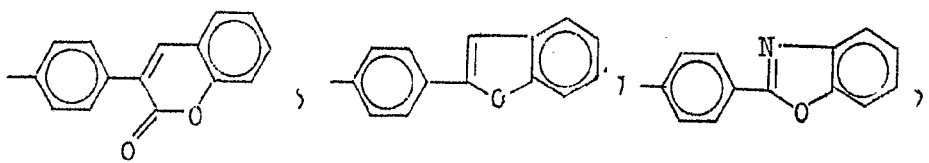
20



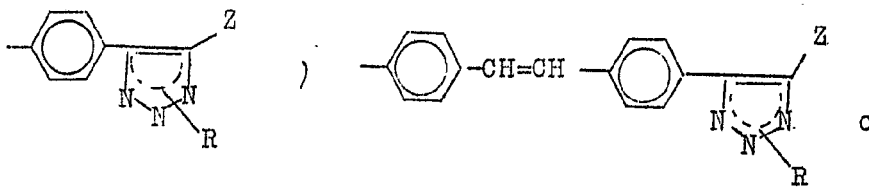
25



5

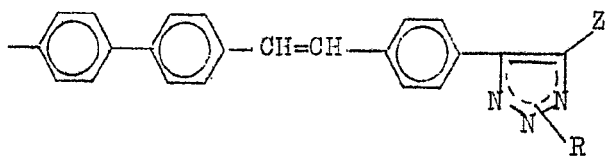


10



15

20



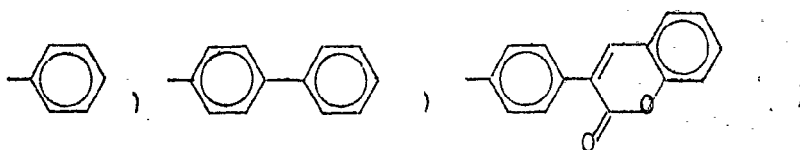
25

X significa átomos de hidrógeno o cloro, grupos metilo, metoxi, ciano, carboxi, carbalcoxi inferiores, amino, monoalcohilamino o dialcohilamino inferiores o alcanoil amino inferiores o benzoflamino;

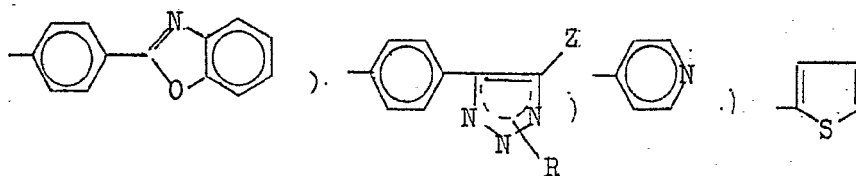
5 y n es 1 a 3.

Se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula (I) apropiados como agentes aclaradores ópticos, en los cuales A es un grupo de la fórmula

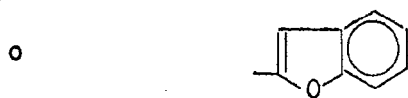
10



15



20



25

Z es un grupo ciano, carbalcoxi, carboxamido o imidazoli
lo;

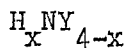
X significa átomos de hidrógeno o cloro, grupos metilo,
metoxi, ciano o carbalcoxi inferiores;

5 n es 1 a 3; y

R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o etilo.

Si en relación con radicales alifáticos se utiliza
la expresión "inferior" o "de bajo peso molecular", ésta
debe designar radicales con hasta 6, preferiblemente has
10 ta 4, y especialmente hasta 2 átomos de carbono.

Grupos carboxi "modificados funcionalmente" abarcan
compuestos en los cuales un átomo de carbono tiene tres
enlaces con heteroátomos, a saber en primer término las
sales, preferiblemente sales de metales alcalinos, de me
15 tales alcalino-térreos, de aluminio y de amonio, especial
mente sales de sodio y de potasio y sales de amonio de la
fórmula



20 en que Y es un radical alcohilo inferior, eventualmente
sustituído con grupos hidroxí, y
x es un número de 1 a 4.

Además de ello esta expresión abarca ésteres de áci
dos carboxílicos, especialmente ésteres fenílicos y so
25 bre todo ésteres alcohílicos inferiores, en que los ra-

dicales alcoholo inferiores pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo, alcoxi inferiores, dialcoholamino inferiores o trialcoholamoni inferiores, y el grupo fenilo puede estar sustituido con átomos de halógeno, grupos alcoholo inferiores o grupos alcoxi inferiores.

Grupos carboxi "modificados funcionalmente" son además las amidas e hidrazidas de ácidos, cuyos átomos de nitrógeno pueden estar sustituidos con grupos alcoholo inferiores, que a su vez pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo, alcoxi inferiores, dialcoholamino inferiores o trialcoholamoni inferiores, o en que dos de dichos grupos alcoholo inferiores forman en común un radical divalente saturado, preferiblemente - junto con el átomo de nitrógeno con el que están unidos - el radical pirrolidino, piperidino, hexametenimino, morfolino o piperazino.

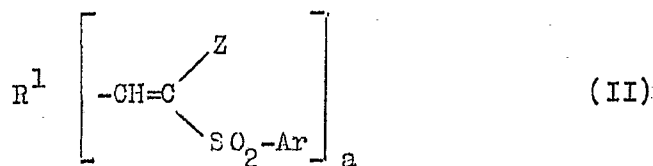
Como grupo carboxi "modificado funcionalmente" sirve además el grupo ciano.

Para grupos sulfo "modificados funcionalmente" sirven los datos arriba mencionados de modo correspondiente, a saber en lo que se refiere a las sales, ésteres y amidas.

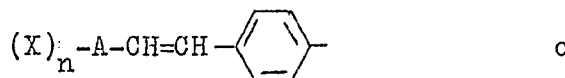
Si los sustituyentes especificados bajo R contienen anillos fenilo, estos anillos fenilo pueden estar sustituidos con 1 ó 2 átomos de flúor, cloro o bromo, o bien grupos alcoholo o alcoxi inferiores.

La notación de triazol en la fórmula (I) apunta a que no están determinadas las posiciones del átomo de hidrógeno o de los grupos alcohol. En general, se presentan mezclas de las diferentes formas tautómeras o isómeras (T.L. Gilchrist y G.E. Gymer, Adv. Heterocycl. Chem. 16, 33 (1974); véase también Y. Tanaka, S.R. Velen y S. I. Miller, Tetrahedron 29, 3271 (1973) así como Y. Tanaka y S.I. Miller, Tetrahedron 29, 3285 (1973)).

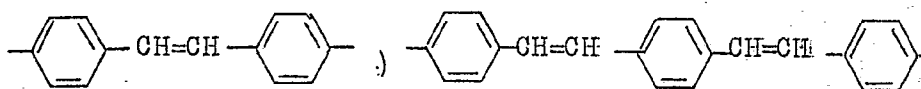
Los compuestos de la fórmula (I) son preparados mediante reacción por adición de azida de sodio con compuestos arilsulfoniletidénicos (Chem. Ber. 106 (1973) 2758; DT-OS 2.138.522). Este procedimiento de preparación está caracterizado porque en calidad de compuesto arilsulfonílico se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (II)



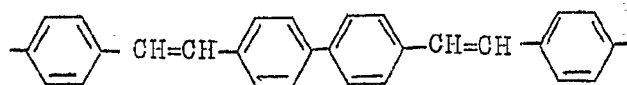
con a moles de azida de sodio, en donde a significa 1 ó 2 y correspondientemente R^1 es



5



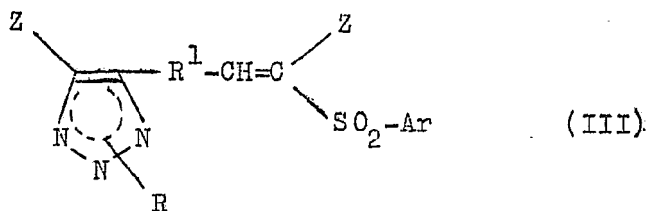
10



15

Z tiene los significados arriba indicados;
 y Ar es un grupo fenilo sustituido eventualmente con átomos de flúor, cloro o bromo, grupos alcoholo inferiores, alcoxi inferiores, nitro o alcancilamino inferiores; o un compuesto de la fórmula general (III)

20



25

es hecho reaccionar con 1 mol de azida de sodio y eventualmente los compuestos de la fórmula (I), en la que R representa un átomo de hidrógeno, obtenidos de este modo, son hechos reaccionar de manera conocida con los haloge-
5 nuros o sulfatos orgánicos que contienen el radical R.

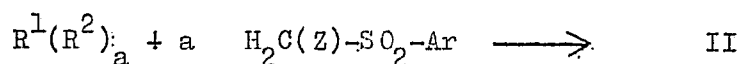
Se ha manifestado como ventajoso llevar a cabo la alcoholación de la correspondiente sal sódica presente en forma de solución, sin aislamiento del triazol, con
10 adición de un agente de alcoholación tal como, por ejemplo, un sulfato de dialcoholo o halogenuro de alcoholo, a temperaturas entre 0°C y el punto de ebullición del di-
solvente utilizado, preferiblemente a 20 hasta 60°C.

La reacción de los compuestos (II) ó (III) con azi-
15 da de sodio se efectúa en disolventes polares, preferiblemente dimetilsulfóxido, alcoholes inferiores, acetoni-
trilo, hexametiltrisamida de ácido fósforico y especialmente dimetilformamida a temperaturas de 0 a 200°C, pre-
feriblemente 20 a 155°C, especialmente 60 a 100°C. Por
20 cada grupo sulfonilo se emplean en este caso de 1 hasta
aproximadamente 1,2 moles de azida de sodio.

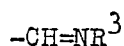
Los productos previos de las fórmulas (II) y (III) pueden obtenerse según procedimientos en sí conocidos, de las siguientes maneras:

1. Compuestos de la fórmula (II) y correspondientemente
25 también de la fórmula (III) pueden ser preparados del

siguiente modo:



5 En este caso R^1 , a y Ar tienen los significados antedichos y R^2 representa un grupo formilo (condensación de acuerdo con KNOEVENAGEL) o un grupo de la fórmula



10

(condensación de acuerdo con la DT-AS 1.768.868), en la que R^3 significa un radical orgánico, que está unido con el átomo de nitrógeno a través de un átomo de carbono terciario. En lo que se refiere al producto derivado de la fórmula (II) y al producto final de la fórmula (I) este radical no es crítico, y convenientemente se escoge un grupo butilo terciario o un grupo clorofenilo, especialmente el grupo fenilo.

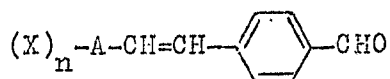
15
20 La condensación de acuerdo con KNOEVENAGEL se efectúa en un disolvente que sirve en calidad de "agente de arrastré de agua" (que forma con agua un azeótropo que se descompone de nuevo con facilidad), preferiblemente un hidrocarburo aromático, especialmente benceno, tolueno o xileno, o en mezclas de dichos disolventes, eventualmente
25 mente con adición de disolventes polares tales como dime

tilformamida o dimetilsulfóxido en calidad de agentes favorecedores de la disolución. En general, se emplean cantidades estequiométricas de los reaccionantes, y eventualmente se puede utilizar un exceso de aldehído. La reacción se efectúa en general a presión normal en el disolvente hirviendo, es decir a aproximadamente 80 hasta aproximadamente 150°C con adición de cantidades catalíticas de piperidina o de una sal de piperidina, tal como el acetato o de una mezcla de piperidina y ácido acético, o también de acetato de amonio.

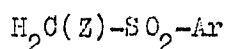
2. Reacción de compuestos de la fórmula IV



en donde X, n y A tienen los significados arriba indicados y R⁴ significa un radical ciclohexilo, y preferiblemente un radical fenilo, de acuerdo con Wittig, con un exceso molar de tereftaldialdehído para formar compuestos de la fórmula



que luego son hechos reaccionar con compuestos de la fórmula

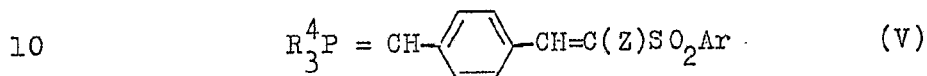


de modo correspondiente a la variante 1 arriba aplicada. Convenientemente, en este procedimiento por cada mol de ilida se emplean 2 a 10, preferiblemente 4 a 6 moles, de tereftaldialdehido. En este procedimiento, el material filtrado, después de que ha sido filtrado con succión el producto, puede ser empleado nuevamente como disolvente. Para la subsiguiente reacción es suficiente entoces el empleo de una cantidad de aldehido equimolar con relación a la ilida.

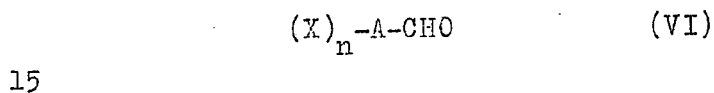
El producto filtrado con succión consiste en el correspondiente trans-estilbena con buena pureza. Este puede ser purificado adicionalmente de modo eventual por recristalización o mediante otras medidas similares.

Este procedimiento puede ser repetido varias veces, por ejemplo hasta 15 veces, ventajosamente hasta 10 veces, preferiblemente hasta 5 veces. A continuación, después de haber separado por destilación el disolvente hasta la sequedad, se puede extraer por disolución desde el residuo, con agua caliente o mejor con solución moderadamente caliente de bisulfito, el tereftaldialdehido en exceso, y después de filtración se le puede recuperar por desdoblamiento del compuesto bisulfitico a partir del material filtrado. A partir del residuo restante se puede obtener el correspondiente cis-estilbena por extracción con un disolvente apropiado, tal como por ejemplo

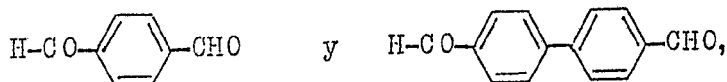
alcoholes, hidrocarburos aromáticos o éteres, y a conti-
 nuación, por ejemplo con ayuda de cantidades catalíticas
 de yodo, por calentamiento en nitrobenzeno, se le puede
 someter a transposición para formar el compuesto de trans-
 5 -estilbeno (P. Rüggele, A. Staub, Helv. 20 (1937), 37).
 3. Otro modo de reacción consiste en que se pueden hacer
 reaccionar compuestos de la fórmula (V)



con aldehidos de la fórmula (VI)



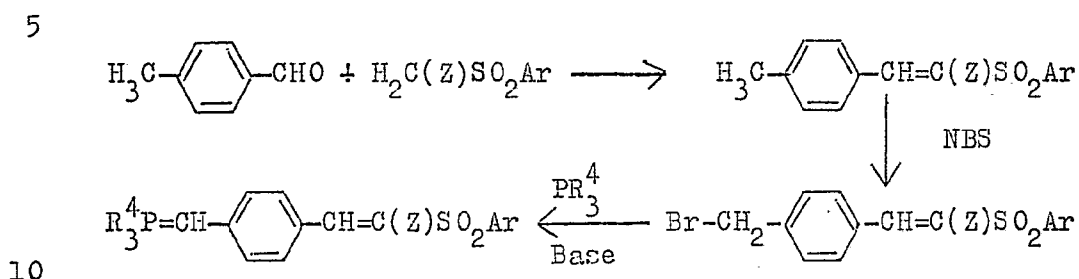
de acuerdo con Wittig, teniendo en estas fórmulas Ar, X,
 A y n los significados antes mencionados y significando
 R^4 un radical ciclohexilo o preferiblemente un radical
 fenilo. De modo análogo, esto sirve también para dial-
 20 dehidos de las fórmulas



25

que pueden ser hechos reaccionar con 2 moles de ilida (V).

Los compuestos de la fórmula (V) pueden obtenerse de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



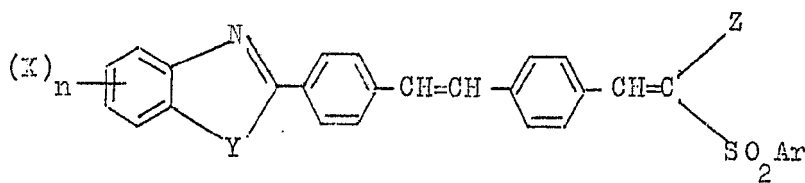
En este caso, Ar y R⁴ tienen los significados antedichos y NBS representa N-bromosuccinimida.

15 Esta reacción se lleva a cabo convenientemente del siguiente modo:

El compuesto bromometílico es disuelto o suspendido en un agente diluyente, tal como cloroformo o benceno, se añade la fosfina PR₃^{R⁴}, y la sal obtenida de este modo es hecha reaccionar en un disolvente polar, tal como dime-
 20 tilformamida, dimetilsulfóxido o hexametiltrisamida de ácido fosfórico, con una base apropiada, tal como un al-
 canolato inferior de metal alcalino, bajo protección con gas inerte, para formar la ilida. En la solución o sus-
 25 pensión de ilida obtenida de este modo se incorpora el aldehído, eventualmente disuelto en un disolvente polar,

y se lleva a cabo la olefinación según Wittig propiamente dicha a temperaturas de aproximadamente 60 hasta aproximadamente 155°C.

4. Caso de que los compuestos arilsulfónicos de la fórmula (II) correspondan a la siguiente fórmula

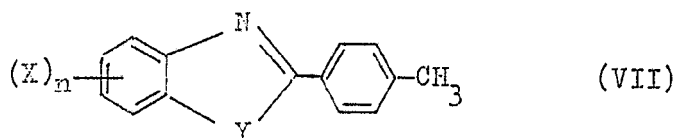


15 en donde X representa átomos de hidrógeno, flúor, cloro o bromo, grupos alcoxi inferiores, grupos carboxi o sulfuro eventualmente modificados de modo funcional o alcoholo inferior, y para los radicales alcoholo sirva la limitación de que no deben encontrarse en posición para con respecto a los heteroátomos;

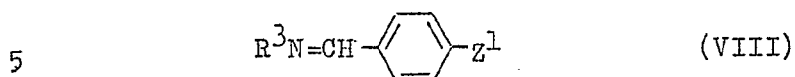
n es 1 a 3;

Y significa O, S ó NR⁴;

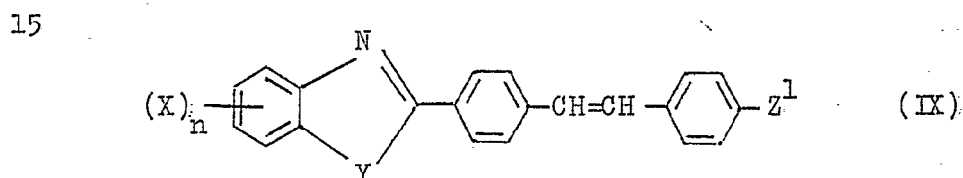
20 R⁴ significa H o alcoholo (C₁-C₄), especialmente metilo, pueden obtenerse también estos compuestos por reacción de compuestos de la fórmula general (VII)



con compuestos de la fórmula general (VIII)



10 convenientemente en cantidades equivalentes, con un exceso de un compuesto de metal alcalino fuertemente básico en un disolvente aprótico polar a temperaturas entre ± 10 y 150°C , preferiblemente entre 20 y 110°C . De este modo se obtienen los compuestos de la fórmula (IX).



20 En este caso R^3 , en la fórmula (VIII), representa un radical hidrocarbonado, que está unido con el átomo de nitrógeno a través de un átomo de carbono terciario. Dado que R^3 es eliminado en el curso de estas reacciones y ya no aparece en los productos derivados, este radical
25 no es crítico, y convenientemente se escoge un grupo bu

tilo terciario o un grupo clorofenilo, especialmente el grupo fenilo.

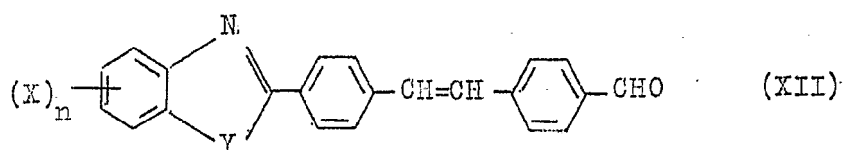
5 Z^1 representa un grupo ciano o un grupo de éster de ácido carboxílico, especialmente un grupo fenilo y, sobre todo, un grupo éster alcohólico inferior.

Los compuestos de las fórmulas (VII) y (VIII) pueden ser hechos reaccionar por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de la DT-AS 1.594.834. Como disolventes entran en consideración en este caso especialmente amidas
10 de un ácido carboxílico (C_1-C_4) o del ácido fosfórico, que están peralcoholados con grupos alcohilo inferiores (que contienen 1 a 4 átomos de carbono), especialmente grupos metilo, tales como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida y hexametiltrisamida de ácido fosfórico.
15 Como bases se utiliza convenientemente hidróxidos, alcoholatos, amidas de los metales alcalinos o de amonio. Preferiblemente se utiliza una cantidad 4 a 8 veces mayor, referido a los compuestos de las fórmulas (VII) ó (VIII). Se muestra como especialmente ventajoso el hecho de trabajar en medios prácticamente anhidros bajo gas
20 inerte con alcoholatos de potasio. El tiempo de reacción puede encontrarse entre 1/2 y 3 horas. A partir de la mezcla de reacción se pueden someter a tratamiento y recuperar las sustancias finales de acuerdo con método
25 usuales en si conocidos.

Si Z^1 en la fórmula (VIII) representa una agrupación éster de ácido carboxílico, se ha mostrado como ventajoso para la transformación ajustar a $\text{pH} = 1$ la mezcla de reacción con un ácido mineral fuerte, preferiblemente ácido clorhídrico concentrado, y saponificar el compuesto (IX) a la temperatura de ebullición para formar el ácido libre. Es ventajoso emplear un exceso de ácido mineral, calculado con respecto a la base empleada y a la función éster. Las sales resultantes pueden ser separadas por filtración en caliente, si son insolubles en los disolventes utilizados. En el material filtrado se pueden separar por filtración con succión en frío en forma suficientemente pura para las reacciones ulteriores, los productos deseados, eventualmente tras añadir un agente diluyente, tal como por ejemplo acetonitrilo, metanol, etanol, agua o mezclas de los disolventes mencionados. Si Z^1 en la fórmula (VIII) representa el grupo ciano, éste puede ser saponificado de acuerdo con métodos conocidos también para formar el ácido.

A partir de los compuestos de la fórmula (IX) así obtenidos, en los que ahora Z^1 representa un grupo de ácido carboxílico, se pueden preparar con facilidad los compuestos de la fórmula general (XII)

25



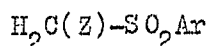
5

en la que X y n poseen los significados arriba menciona-
 dos, pasando por los cloruros de ácido, mediante reduc-
 ción de acuerdo con Rosenmund, en presencia de un cata-
 lizador de paladio contaminado.

10

El aldehído resultante es condensado de acuerdo con
 KNOEVENAGEL de la manera ya descrita, convenientemente
 sin aislamiento posterior, tras separar por filtración
 el catalizador en caliente, con un compuesto de la fór-
 mula

15



en la que Z y Ar poseen los significados ya descritos y
 los productos de condensación se pueden hacer reaccionar
 a su vez, de modo ya descrito, con azida de sodio, even-
 tualmente con subsiguiente alcoholación, para formar los
 productos de las fórmulas I ó II.

20

Los 4-estilbenil-1,2,3-triazoles de la fórmula I
 muestran en estado sólido y en estado disuelto una fluo-
 rescencia intensa, en muchos casos pronunciada, de color

25

azul rojizo. Los nuevos compuestos son útiles como agentes aclaradores ópticos, especialmente también en mezcla con otros productos que por ejemplo fluorescen con color azul verdoso.

5 Mediante sustituyentes apropiados en la porción de estilbeno de los compuestos I, tales como por ejemplo con

(X)_nA = 2-metoxi-naft-1-ilo;

4-metoxi-naft-1-ilo;

10 4-N,N-dimetilaminofenol;

4'-(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-estilben-4-ilo;

4- $\overline{4'}$ -(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-estilben-4-il- $\overline{\text{fenilo}}$,

15 se puede desplazar la absorción hacia las longitudes de onda más largas de manera tal que se obtengan colorantes fluorescentes con colores amarillo verdosos. También en el caso de estos productos, con el fin de variar las propiedades ópticas y para la técnica de utilización, es posible efectuar la alcoholación de los anillos triazol.

20 Como agentes aclaradores ópticos son apropiados especialmente los siguientes nuevos compuestos de la fórmula I:

a) 4-(estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol

b) 4-(4'-metil-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol

25 c) 4-(4'-metoxi-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol

- d) 4-(3',4',5'-trimetoxi-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-
- $\overline{\text{H}}$ -triazol
- e) 4-(3'-cloro-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol
- f) 4-(4'-cloro-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol
- 5 g) 4-(4'-metoxicarbonil-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -
-triazol
- h) 4-(4'-ciano-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol
- i) 4-(4'-fenil-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol
- j) 4- $\overline{\text{4}}$ -(cumarín-3-il)-estilben-4-il- $\overline{\text{7}}$ -5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -
10 -triazol
- k) 4- $\overline{\text{4}}$ -(benzoxazol-2-il)-estilben-4-il- $\overline{\text{7}}$ -5-ciano-1,2,3-
- $\overline{\text{H}}$ -triazol
- l) 4,4'-bis-(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-estilbeno
- m) 1-(pirid-4-il)-2- $\overline{\text{4}}$ -(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-
15 -fenil- $\overline{\text{7}}$ -metileno
- n) 1-(tiofen-2-il)-2- $\overline{\text{4}}$ -(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-
-fenil- $\overline{\text{7}}$ -etileno
- o) 1-(benzofuran-2-il)-2- $\overline{\text{4}}$ -(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-
-4-il)-fenil- $\overline{\text{7}}$ -etileno
- 20 p) 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-
-triazol
- q) 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-carboxamido-1,2,3-
-triazol
- r) 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-benzoxazol-2-
25 -il-1,2,3-triazol

Entre éstos se prefieren los compuestos a, c, f, g, k, o, p y q. De igual manera, son apropiados como agentes aclaradores ópticos los compuestos N-metílicos de la fórmula I, especialmente los de las sustancias a hasta o, que se obtienen por ejemplo por reacción de los productos con sulfato de dimetilo, así como los correspondientes compuestos N-etílicos obtenidos por ejemplo por reacción con sulfato de dietilo. Entre éstos se prefieren los productos de metilación y de etilación de f, k y o.

Los productos de reacción obtenidos en estas alcoholaciones son mezclas de los tres isómeros posibles, cuya separación por cromatografía es en sí posible (por ejemplo en presencia de Kieselgur con benceno o con cloroformo), pero no es necesaria, ya que la mezcla de isómeros puede ser utilizada como agente aclarador óptico de igual modo que los componentes puros.

Como substratos a aclarar se mencionarán por ejemplo los siguientes materiales: barnices, fibras sintéticas y naturales, tales como por ejemplo las constituidas por celulosa natural o regenerada, acetilcelulosa, poliamidas naturales y sintéticas, tales como lana, poliamida-6 y poliamida-6,6, poliésteres, poliolefinas, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliestireno o poliacrilonitrilo, así como láminas, películas, bandas o cuerpos moldeados a base de estos materiales.

Los compuestos de acuerdo con el invento que son insolubles en agua pueden ser empleados en estado disuelto en disolventes orgánicos o en forma de dispersión acuosa, ventajosamente ayudándose de un agente dispersante. Como agente dispersante entran en consideración por ejemplo jabones, poliglicoléteres, que se derivan de alcoholes grasos, aminas grasas o alcoholifenoles, lejías residuales del procedimiento al sulfito para la obtención de celulosa o productos de condensación con formaldehído de ácidos naftalenosulfónicos, eventualmente alcoholados.

Compuestos de la fórmula general (I) pueden ser añadidos también a agentes de lavado. Estos pueden contener los materiales de carga y las sustancias auxiliares usuales, tales como silicatos de metales alcalinos, fosfatos y polimetafosfatos de metales alcalinos, boratos de metales alcalinos, sales de metales alcalinos de las carboximetilcelulosas, agentes estabilizadores de la espuma, tales como alcanolamidas de ácidos grasos superiores o agentes formadores de complejos, tales como sales solubles del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido dietilentriaminopentaacético, así como agentes blanqueantes químicos, tales como perboratos o percarbonatos.

El aclarado del material fibroso con el baño de tratamiento aclarador acuoso o eventualmente orgánico, se efectúa o bien según el procedimiento con agotamiento

del baño a temperaturas preferiblemente de aproximada-
mente 20 hasta aproximadamente 150°C, o bien en condi-
ciones del procedimiento Thermosol, en que el material
textil es impregnado o rociado con la solución o disper-
5 sión del agente aclarador y es exprimido entre rodillos
hasta un contenido residual de humedad de aproximadamen-
te 50 hasta aproximadamente 120%. A continuación el ma-
terial textil es sometido durante 10 hasta aproximada-
mente 300 segundos a un tratamiento a temperatura, pre-
10 feriblemente mediante calor seco, a aproximadamente
120 hasta aproximadamente 240°C. Este procedimiento
Thermosol puede ser combinado también con otras opera-
ciones de apresto, por ejemplo el apresto con resinas
sintéticas con el fin de facilitar el cuidado y la con-
15 servación.

Además, los compuestos de acuerdo con el invento pue-
den ser añadidos a materiales orgánicos de elevado peso
molecular, antes de su configuración o durante la misma.
Así, pueden ser agregados por ejemplo a las masas de
20 moldeo por compresión en el caso de la producción de pe-
lículas, láminas, bandas o cuerpos moldeados, o se les
puede disolver en la masa de hilatura, antes de efectuar
dicha hilatura. Compuestos apropiados pueden ser añadi-
dos también a los materiales de partida de bajo peso mo-
25 lecular antes de la policondensación o de la polimeriza-

ción, tal como en el caso de la poliamida-6, de la poliamida 6,6 o de ésteres lineales del tipo de poli(tereftalato de etilén-glicol).

5 Compuestos de acuerdo con el invento, que están sustituidos con uno o preferiblemente con dos grupos carboxi o carbalcoxi, pueden ser unidos con moléculas de poliésteres lineales y de poliamidas sintéticas mediante un enlace de éster o de amida, si son añadidos a estos materiales o preferiblemente a las sustancias de partida
10 para los mismos en condiciones apropiadas. Los agentes aclaradores, anclados de modo en el substrato mediante un enlace químico, se caracterizan por una solidez extraordinariamente elevada frente a la sublimación y frente a los disolventes.

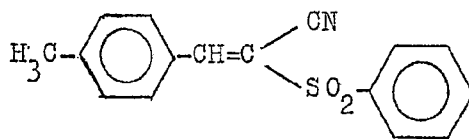
15 La cantidad de los compuestos de la fórmula general (I) a utilizar de acuerdo con el invento, referido al material que ha de ser aclarado ópticamente, puede oscilar dentro de amplios límites, dependiendo del sector de empleo y del efecto deseado. Dicha cantidad puede ser determinada fácilmente mediante ensayos y se encuentra en
20 general entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2%.

Ejemplo 1

a) 1-para-tolil-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno (Etapa 1)
25 120 g (1 mol) de para-metilbenzaldehido son calenta

dos a reflujo hasta ebullición en el aparato separador de agua con 181 g (1 mol) de fenilsulfonil-acetonitrilo en 500 ml de benceno, con adición de 6 ml de piperidina y 3 ml de ácido acético glacial. Después de 5 horas se han
5 separado 17 ml de agua. Al enfriar a 10°C se separa por cristalización el 1-para-tolil-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno; después de filtrar con succión, lavar con 150 ml de benceno frío y secar, se obtienen 206 g (73% de la teoría) de punto de fusión 145-147°C.

10

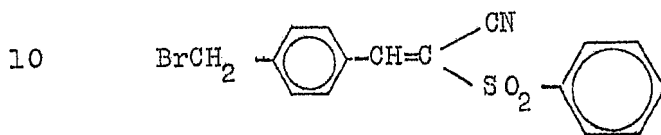


15

b) 1-(4-bromometilfenil)-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno
(Etapa 2)

56,8 g (0,2 moles) de 1-para-tolil-2-ciano-2-fenil
20 sulfoniletileno son disueltos a 40-50°C en 1.000 ml de tetracloruro de carbono anhidro. Tras añadir 35,6 g (0,2 moles) de N-bromosuccinimida y 1,2 g de peróxido de dibenzoilo se calienta a reflujo hasta ebullición. Después de 5 horas se filtra en caliente; como residuo quedan
25 17,2 g (aproximadamente 86%) de succinimida de punto

de fusión 125°C. El producto filtrado es concentrado por evaporación en el evaporador rotatorio en el vacío de trompa de agua y el residuo es recristalizado en 400 ml de etanol. Se aíslan 47,4 g (65% de la teoría) de cristales débilmente amarillentos de punto de fusión 120-122°C. Señal característica de RMN en CDCl₃/TMS: -CH₂Br a δ = 4,6 ppm.

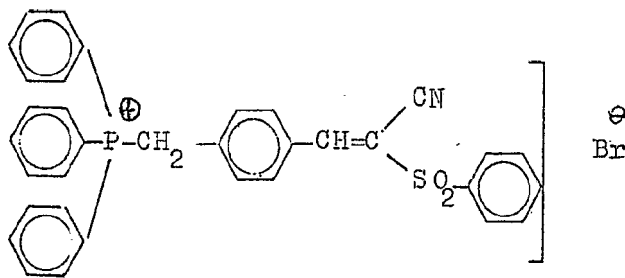


15 c) Bromuro de 1-(4-trifenilfosfoniometilfenil)-2-ciano-2-fenil-sulfonil-etileno (Etapa 3):

36,2 g (0,1 moles) de 1-(4-bromometilfenil)-2-ciano-2-fenil-sulfonil-etileno, disueltos en 150 ml de benceno, son mezclados con 26,2 g (0,1 moles) de trifenilfosfina, disueltos en 50 ml de benceno, y son agitados durante 24 horas a la temperatura ambiente y a continuación durante 2 horas más a 40°C. Después de enfriar se filtra con succión y se lava posteriormente con benceno. Se obtienen 52,6 g (84% de la teoría) de la sal de fosfonio incolora de punto de fusión 285-289°C.

25

5



d) 1-estilben-4-il)-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno (Etapa. 4)

10

12,48 g (20 milimoles) del bromuro de trifenilfosfonio del ejemplo 1c son disueltos en 200 ml de dimetilformamida absoluta a 70°C con agitación y protegiendo con N₂. Después de enfriar a 30 hasta 35°C se incorporan 2,24 g (20 milimoles) de butilato terciario de potasio y se agita posteriormente durante 5 minutos.

15

A la solución de color violeta se añade gota a gota en el espacio de 10 minutos la solución de 2,12 g (20 milimoles) de benzaldehído en 20 ml de dimetilformamida absoluta y se calienta adicionalmente bajo atmósfera de N₂ durante

20

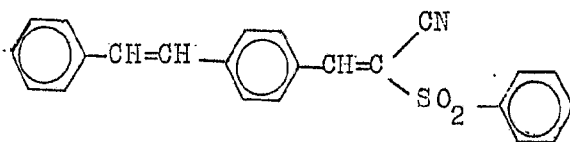
4 horas a 100°C. Después de enfriar se aísla por filtración con succión del bromuro de potasio separado y se aísla por destilación la dimetilformamida en el evaporador rotatorio en el vacío de trompa de agua. El residuo se mezcla con 200 ml de etanol caliente. Después

25

de enfriar se obtienen 4,65 g de cristales de color amarillo.

rillo pálido del 1-(estilben-4-il)-2-ciano-2-fenil-sulfo
nil-etileno de punto de fusión 179-183°C, correspondien-
tes a un rendimiento de 63% de la teoría.

5-

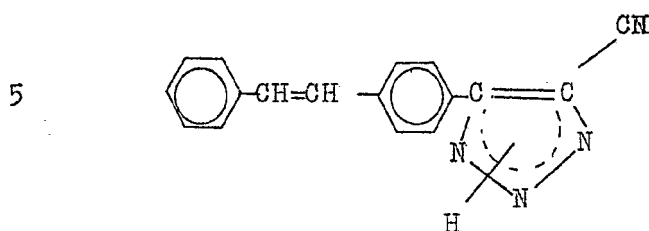


10

e) 4-(estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3- \overline{H} -triazol (Etapa 5)

En la solución de 3,71 g (10 milimoles) del 1-(estil-
ben-4-il)-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno, procedente
del ejemplo 1 d, en 20 ml de dimetilformamida absoluta
se incorporan a 60°C 715 mg (11 milimoles) de azida de
sodio. A continuación se calienta durante 3 horas a
100°C. El color amarillo del producto de partida desa-
parece con rapidez, y muestras tomadas de la mezcla de
reacción manifiestan intensa fluorescencia al ser ilumi-
nadas con luz de la longitud de onda 350 nm. Después
de enfriar se vierte en 200 ml de agua; en el caso de dé-
bil acidificación con HCl 2N o con ácido acético diluido
precipita el triazol en forma cristalina. Mediante fil-
tración con succión se obtienen 2,7 g de 4-(estilben-4-
-il)-5-ciano-1,2,3- \overline{H} -triazol de punto de fusión 190-

-192°C, correspondientes a alrededor de 100% de la teoría.
Absorción en DMF: λ max 342 nm.



10 Ejemplos 2 a 19

De manera análoga a como se ha descrito en el ejemplo 1 para el 4-(estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-H-triazol se obtienen, como ejemplos 2-19 (véase la siguiente Tabla I), los correspondientes 5-ciano-triazoles de la fórmula I por empleo de los aldehidos monofuncionales y bifuncio
15 nales (A'-CHO o bien OHC-A''-CHO), mencionados en la columna 2 de la tabla, en la etapa 4 de la síntesis (ejemplo 1d) en lugar del benzaldehido. El tratamiento (especialmente las medidas tomadas para separar el producto
20 acompañante principal trifenilfosfinóxido) en la etapa 4, se ajusta a las propiedades de los fenilsulfoniletlenos obtenidos. Se utilizan los siguientes procedimientos:
a) Fenilsulfoniletlenos difícilmente solubles ya se separan por cristalización a partir de la solución de dime
25 tilformamida al enfriar.

- b) En la mayor parte de los casos se aísla el producto mediante evaporación de la dimetilformamida en el vacío de trompa de agua y mediante disolución del residuo en etanol caliente; al enfriar se separa por cristalización el fenilsulfoniletileno.
- 5
- c) En algunos casos, en el tratamiento de acuerdo con b) los fenilsulfoniletilenos son insolubles en etanol; entonces, el residuo es sólo puesto en ebullición varias veces con etanol.
- 10
- d) Si el fenilsulfoniletileno no precipita en forma cristalina en el caso de tratamiento de acuerdo con b), se lleva a cabo una purificación del producto oleoso por cromatografía en columna.
- e) Es posible una purificación adicional de los fenilsulfoniletilenos mediante recristalización en disolventes polares tales como etanol o dioxano o en mezclas de etanol/dioxano-agua.
- 15

Una purificación de los triazoles (preparados análogamente a la etapa 5, ejemplo 1) es posible por recristalización en disolventes polares o en mezclas de los mismos con agua, eventualmente también por cromatografía sobre gel de sílice.

20

25

5) preparados análogamente al ejemplo 1.

Tabla I. Fenilsulfoniletilenos (etapa 4) y triazoles (etapa 5)

Ejemplo	Aldehído A'-CHO empleado COH-A'-CHO	Fenilsulfoniletileno		Triazol		
		p.f. [°C]	Rendimiento % de la teoría	p.f. [°C]	Rendimiento % de la teoría	Absorción en DMF λ max/nm
5						
10		174-6	58	204-5	100	378
		176-8	77	217-8	100	347
		167-9	85	237-40	99	349
15		181-3	77	241-4	100	344
		248-51	82	235-7	72	346
20		232-3	78	227-30	81	358
		210-30	86	275-8	78	358
25		90-5	97	95-127	97	370

(Continúa Tabla I...)

Tabla I. Fenilsulfoniletlenos (etapa 4) y triazoles (etapa 5) prep

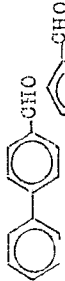
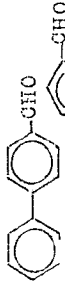
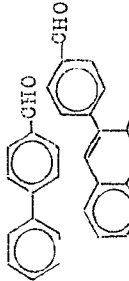
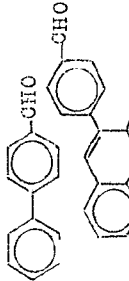
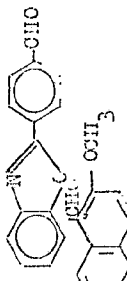
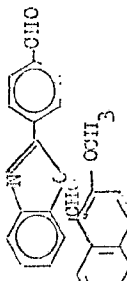
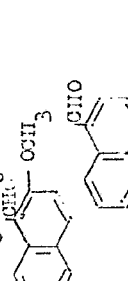
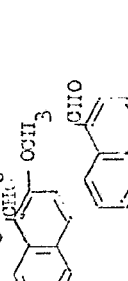
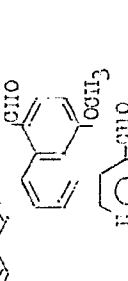
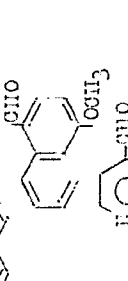
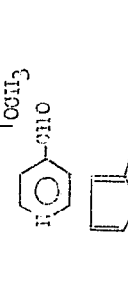
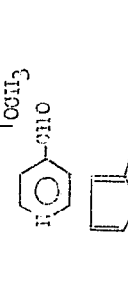
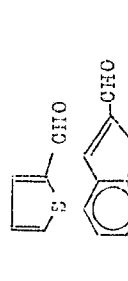
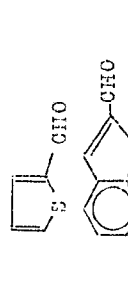
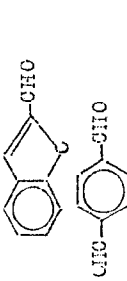
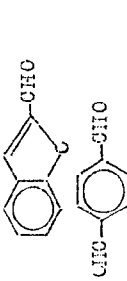
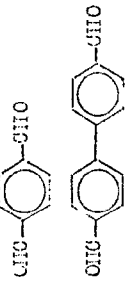
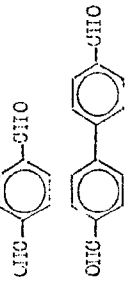
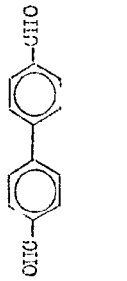
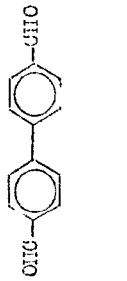
Ejem. plo nº	Aldehido A'-CHO dialdehido COH-A'-CHO empleado	Fenilsulfoniletleno		p.f. /
		p.f. [°C]	Rendimien- to [%] de la teoría	
10	2 <chem>CC1=CC=C(C=O)C=C1</chem>	174-6	58	204-5
	3 <chem>COc1ccc(C=O)cc1</chem>	176-8	77	217-8
	4 <chem>CC(=O)c1ccc(C=O)cc1OC</chem>	167-9	85	237-4
15	5 <chem>Clc1ccc(C=O)cc1</chem>	181-3	77	241-4
	6 <chem>Clc1ccccc1C=O</chem>	248-51	82	235-7
20	7 <chem>CC(=O)Oc1ccc(C=O)cc1</chem>	232-3	78	227-3
	8 <chem>N#Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	210-30	86	275-8
25	9 <chem>CN(C)c1ccc(C=O)cc1</chem>	90-5	97	95-1

(etapa 5) preparados análogamente al ejemplo 1.

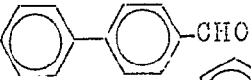
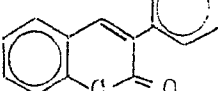
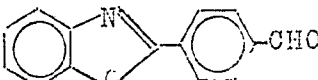
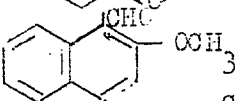
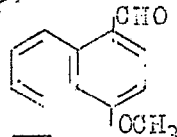
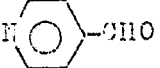
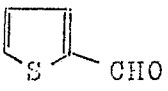
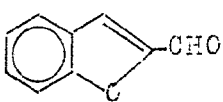

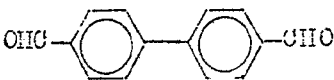
len- / de ría	Triazol		
	p.f. [°C]	Rendimiento [%] de la teoría	Absorción en DMF λ max/nm
	204-5	100	378
	217-8	100	347
	237-40	99	349
	241-4	100	344
	235-7	72	346
	227-30	81	358
	275-8	78	358
	95-127	97	370

(Continúa Tabla I...)

(Continuación Tabla I)

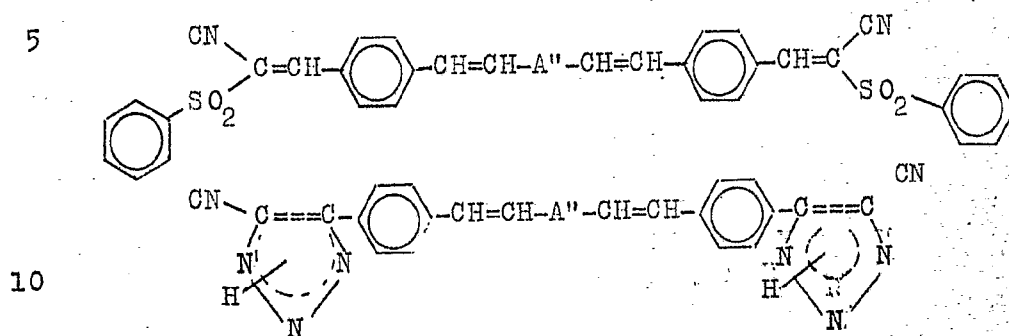
Ejemplo n.º	Aldehído A'-CHO empleado	Penilsulfonilileno p.f. $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$	Rendimiento $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$ de la teoría	Aldehído A'-CHO empleado	Penilsulfonilileno p.f. $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$	Rendimiento $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$ de la teoría	p.f. $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$	Triazol Rendimiento $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$ de la teoría	Absorción en DIF $\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$ /nm
5		196-200	79		196-200	79	264-6	66	353
10		290-2	51		290-2	51	305-9	100	368
15		287-3	86		287-3	86	289-91	80	372
15		158-60	16		158-60	16	79-91	100	359
20		176-80	87		176-80	87	80-114	92	359
25		218-20	81		218-20	81	> 300	77	343
25		163-5	78		163-5	78	198-200	76	354
25		222-4	76		222-4	76	231-3	97	364
25		92-105	62		92-105	62	> 300	21	326
25		245-70	100		245-70	100	238-70	87	367

(Continuación Tabla I)

Ejemplo n°	Aldehído A'-CHO dialdehído (CH-A'-CHO empleado)	Fenilsulfoniletileno p.f. [°C]	Rendimiento [%] de la teoría	p.f. /
5	10 	196-200	79	264-6
	11 	290-2	51	305-9
	12 	287-8	86	289-9
10	13 	158-60	16	79-9
	14 	176-80	87	80-1
	15 	218-20	81	>300
	16 	163-5	78	198-2
	17 	222-4	76	231-3
20	18 	92-105	62	>300
	19 	245-70	100	238-7
25				

leno ento e la a	Triazol		
	p.f. [°C]	Rendimiento [%] de la teoría	Absorción en DMF λ max/nm
	264-6	66	353
	305-9	100	368
	289-91	83	372
	79-91	100	359
	80-114	92	359
	>300	77	343
	193-200	76	354
	231-3	97	364
	>300	21	336
	238-70	87	367

En este caso, a los compuestos "bis" obtenidos según los ejemplos (18) y (19) corresponden las fórmulas



Ejemplo 20

15. 4-(estilben-4-il)-5-ciano-N-metil-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol

0,68 g (2,5 milimoles) de 4-(estilben-4-il)-5-ciano-
 -1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol del ejemplo 1 e son disueltos en 20 ml
 de lejía de sosa 1N con adición de 5 ml de acetona. Se
 añaden a esto 750 mg (6 milimoles) de sulfato de dimetilo
 20 y se agita durante 5 horas a la temperatura ambiente. Lue
 go se filtran con succión los cristales separados y tras
 secar se obtienen 520 mg de 4-(estilben-4-il)-5-ciano-N-
 -metil-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol de punto de fusión 99-106°C, co
 rrespondientes a 73% de la teoría. Absorción en DMF:
 25 λ max 331 nm. El producto es una mezcla de los tres isó

meros posibles.

Ejemplos 21-31

De manera análoga a como se describe en el ejemplo
5 20 se obtienen otros N-metil-triazoles mediante metila-
ción de los triazoles preparados como ejemplos 2-19. Los
puntos de fusión de los productos brutos no son nítidos
en la mayor parte de los casos ya que se trata de mezclas
de los tres isómeros posibles, lo cual se desprende tam-
10 bién de los espectros de resonancia magnética nuclear de
las sustancias. Los N-metil-triazoles preparados de es-
te modo están recopilados en la Tabla II. En ella se es-
pecifican las propiedades de los isómeros individuales
(I, II, III), si éstos hubieron sido separados mediante
15 cromatografía en columna. Los rendimientos de producto
bruto se encuentran en general entre 80 y 100% de la teo-
ría.

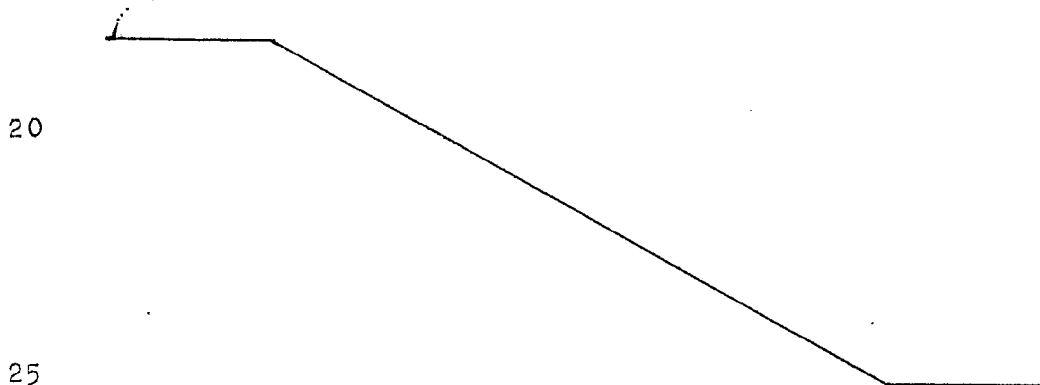


Tabla II. N-metil-triazoles a partir de triazoles de la Tabla I mediante metilación.

Ejem plo nº	Triazol de partida: Ejemplo nº de la Tabla I	Isómero a partir del producto bruto.			Absorción λ max en DMF [nm]	
		Tipo	p.f. [°C]	Rendimiento [%] de la teoría		
5	21	2	I	151-3	18	336
	22	5	I	144-6	38	336
10	23	6	II	200-4	13	338
	24	8	I+II+III	145-63	43	331
15	25	9	I	192-3	12	342
	26	10	II	260-2	6	343
	27	11	I+II+III	115-30	15	383
	28	12	I	206-9	32	347
20	29	14	II	269-73	3	352
	30	16	III	179-87	1	342
	31	17	I	193-203	5	358
	32	17	I	272-5	47	363
25	33	17	I+II+III	282-95	7	363
	34	17	I	161-5	14	366
	35	17	II	232-5	5	369
	36	17	I	140-1	28	348
25	37	17	II	204-8	4	352
	38	17	I	200-1	13	358
	39	17	II	242-3	5	360

Ejemplo 32

4-(4'-(benzoxazol-2-il)-estilben-4-il)-5-ciano-N-etil-
-1,2,3-H-triazol.

5 3,9 g (10 milimoles) de 4-(4'-(benzoxazol-2-il)-es-
tilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-H-triazol son disueltos en
75 ml de lejía de sosa 0,4 N con adición de 180 ml de
acetona. Tras añadir 4,6 g (30 milimoles) de sulfato de
dietilo y de agitar a la temperatura ambiente se separa,
10 después de aproximadamente 30 minutos, un precipitado
cristalino de color amarillo claro. Se agita posterior-
mente durante 24 horas, se filtra con succión y se seca.
Se obtienen 3,4 g de producto bruto (82% de la teoría),
que funde a 216-218°C después de recristalización en dio-
15 xano. Absorción en DMF: λ max 363 nm.

Ejemplo 33

a) 4,4'-bis-(2-ciano-2-fenilsulfonil)-eten-1-il)-etil
beno (VIII)

20 1,18 g (5 milimoles) de estilbendialdehído, 1,81 g
(10 milimoles) de fenilsulfonilacetonitrilo, 0,7 ml de
ácido acético glacial y 0,25 g de acetato de amonio son
calentados a reflujo hasta ebullición durante 3 horas en
25 el aparato separador de agua conjuntamente en 100 ml de

benceno; de este modo se separan 0,35 ml de agua. Tras enfriar se filtran con succión los cristales separados; a partir del producto filtrado se obtiene por concentración una segunda fracción. Conjuntamente se aíslan 2,81 g de 4,4'-bis-(2-ciano-2-fenilsulfonil)-eten-1-il)-estilb

5 beno de punto de fusión 306-310°C, correspondientes a un rendimiento de 100%.

b) 4,4'-bis-(5-ciano-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-estilb (IX)

10 2,81 g (5 milimoles) de 4,4'-bis-(2-ciano-2-fenilsulfonil)-eten-1-il)-estilb

15 de punto de fusión 306-310°C, correspondientes a un rendimiento de 100%.

20 1,4 g de punto de fusión 320°C, correspondientes a 77% de la teoría.

Máximo de absorción en DMF: 341 nm.

Ejemplo 34

25 4,4'-bis-(5-ciano-N-metil-1,2,3- $\overline{\text{H}}$ -triazol-4-il)-estilb
no (X)

1,0 g (2,75 milimoles) de 4,4'-bis-(5-ciano-1,2,3-
- \overline{H} -triazol-4-il)-estilbeno son disueltos en 25 ml de
lejía de sosa 1,6 N. Se añaden a esto 1,3 g (10 milimo-
les) de sulfato de dimetilo y se agita durante 2 horas a
5 la temperatura ambiente, y a continuación durante una ho-
ra más a 70°C. Después de enfriar se filtra con succión
el producto precipitado; se obtienen 0,7 g de 4,4'-bis-
-(5-ciano-N-metil-1,2,3- \overline{H} -triazol 4-il)-estilbeno de
10 punto de fusión 125°C (con descomposición), correspondien-
tes a 65% de la teoría.

Máximo de absorción en DMF: 363 nm.

Ejemplo 35

15 Un tejido a base de poli(tereftalato de etileno) fue
impregnado con un baño de tratamiento que contenía en for-
ma dispersada 1 g/l del agente aclarador óptico del ejem-
plo (28). El material textil tratado de este modo fue
exprimido entre rodillos, hasta que sólo contenía 60% de
líquido con respecto a su peso en seco, y a continuación
20 se le sometió a un tratamiento con aire caliente a 180°C
durante 30 segundos. El tejido mostró después de este
tratamiento un grado de blancura, de acuerdo con Berger,
de 139% (GB = Y + 3 (Rz-Rx)).

25 Además de ello, el tejido tenía una excelente soli-
dez frente a la luz, de 6-7 (según la norma DIN 54 004).

Ejemplo 36

Un hilo hilado de poli(tereftalato de etileno) fue incorporado en la proporción 1:25 en un baño de tratamiento que contenía 0,088% del agente aclarador óptico del ejemplo (28). El baño de tratamiento frío fue calentado a 120°C en la espacio de 30 minutos y fue mantenido a esta temperatura durante 30 minutos más. Después de enjuagar y secar, el hilo tenía un excelente grado de blancura con matiz violeta, de 132% (de acuerdo con Berger). La solidez frente a la luz fue determinada con una calificación de 6-7.

Ejemplo 37

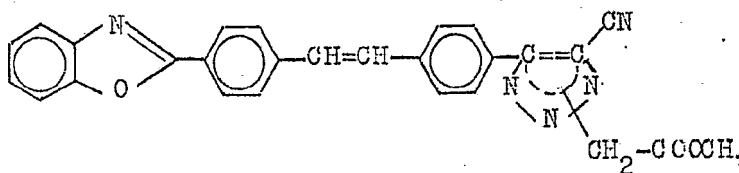
Ester metílico de ácido 2-(4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-triazol-N-il)-acético

3,9 g (10 milimoles) de 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-(H)-triazol, obtenido de acuerdo con el ejemplo (12), y 1,9 g (10 milimoles) de tris-isopropanolamina, son disueltos en 250 ml de dimetilformamida absoluta bajo atmósfera de nitrógeno, son mezclados con 2,2 g (20 milimoles) de éster metílico de ácido cloroacético y agitados durante 4 horas a 100°C. Después del enfriamiento se añaden 600 ml de hielo/agua, se acidifica con ácido acético 2N, se filtra con succión, se lava con metanol y se seca. Se obtienen 3,9 g (85% de

la teoría) de un polvo incoloro de éster metílico de ácido 2-[4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-triazol-N-il]-acético, que después de recristalizar dos veces en dioxano/tierra de blanqueo tierra de batán muestra un punto de fusión de 248-249°C.

Absorción: $\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$

$$\epsilon = 7,14 \times 10^4$$



Análogamente, se prepararon los compuestos de la Tabla III

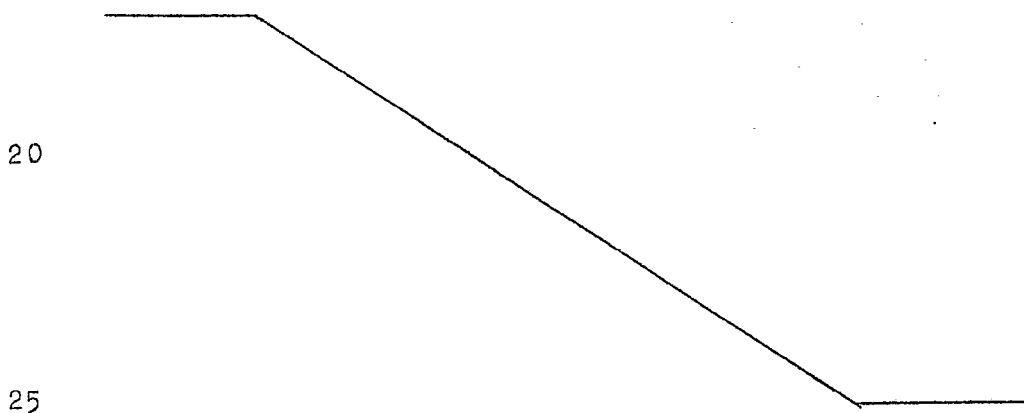
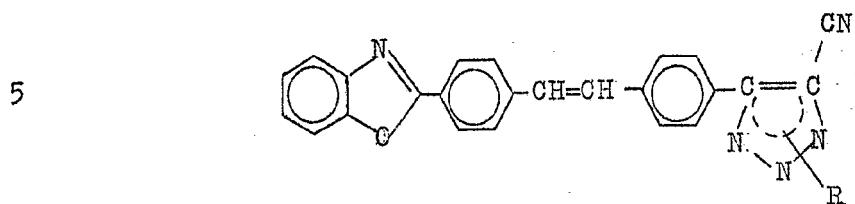



TABLA III

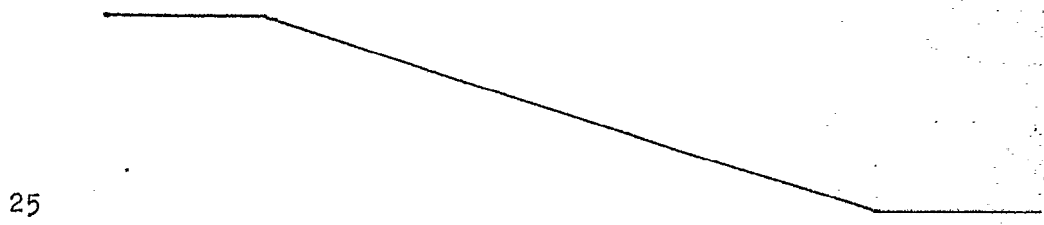


10

R	p.f. (°C)	Rendimiento %	Absorción en DMF, max (nm)
-CH ₂ - 	244-245	55	363
-CH ₂ CN	257-258	42	364

15

20



Ejemplo 38

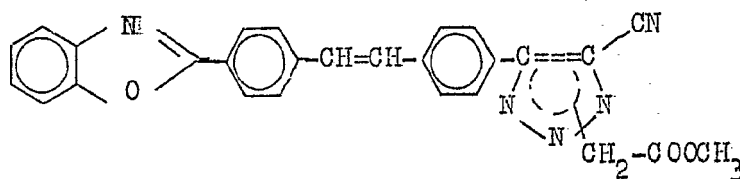
Ester metílico de ácido 2-(4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-
-4-il)-5-ciano-1,2,3-triazol-N-il)-acético

3,9 g (10 milimoles) de 4-(4'-benzoxazol-2-il-estil
5 ben-4-il)-5-ciano-1,2,3-(H)-triazol, obtenido de acuerdo
con el ejemplo (12), y 1,9 g (10 milimoles) de tris-iso
propanolamina son disueltos bajo atmósfera de nitrógeno
en 250 ml de dimetilformamida absoluta, son mezclados con
2,2 g (20 milimoles) de éster metílico de ácido cloroacé
10 tico, y son agitados a 100°C durante 4 horas. Después
del enfriamiento se añaden a 600 ml de hielo/agua, se aci
difica con ácido acético 2N, se filtra con succión, se la
va con metanol y se seca.

Se obtienen 3,9 g (85% de la teoría) de un polvo in
15 coloro de éster metílico de ácido 2-(4-(4'-benzoxazol-2-
-il-estilben-4-il)-5-ciano-1,2,3-triazol-N-il)-acético,
que después de recrystalizar dos veces en dioxano/tierra
de blanqueo tiene un punto de fusión de 248-249°C.

Absorción: $\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$

20 $\epsilon = 7,14 \times 10^4$

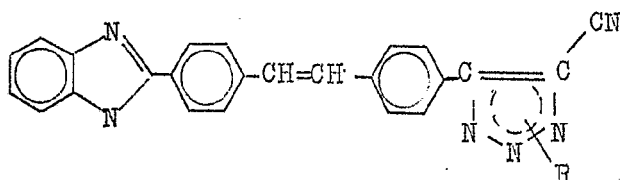


Análogamente, se prepararon los compuestos de la
Tabla IV

5

Tabla IV

10



15

R	p.f. (°C)	Rendimiento %	Absorción en DMF, max (nm)
$-(C_6H_5)_3$	248-249	64,8	364
$-CH_2-C(=O)NH_2$	300	62,7	363
$-CH_2-COOH$	299-300	55,9	364
$-CH_2-C(=O)-C_6H_5$	263-264	67,8	363

25

Ejemplo 39

4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-N-acetamido-
-1,2,3-triazol

5 4,9 g (10 milimoles) de 1-(4'-benzoxazol-2-il-estil
ben-4-il)-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno son suspendidos
bajo atmósfera de nitrógeno en 80 ml de dimetilformamida
absoluta y son mezclados a 40°C con 0,78 g (12 milimoles)
de azida de sodio. A continuación se agita posteriormente
a 100°C durante 5 horas, se enfría a 60°C, se mezcla con
10 1 g (11 milimoles) de cloroacetamida en 20 ml de dimetil
formamida y se agita posteriormente durante 5 horas a 60°C.
Después de enfriar a la temperatura ambiente se mezcla con
200 ml de metanol, se filtra con succión y se lava poste
riormente con agua y con metanol. Después del secado se
15 obtienen 2,8 g de 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-
-ciano-N-acetamido-1,2,3-triazol, que después de recrista
lizar en dimetilformamida posee un punto de fusión mayor
de 300°C.

Absorción: $\lambda_{\text{max}} = 363 \text{ nm}$; $\epsilon = 7,11 \times 10^4$

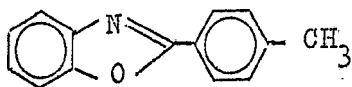
20

Ejemplo 40

a) 2-para-tolil-benzoxazol

68 g (0,5 moles) de ácido para-tolílico son calenta-
dos con 54,5 g (0,5 moles) de para-amino-fenól y 2 g de
25 ácido bórico en 750 ml de 1,2-metilnaftaleno y el agua for

mada es separada lentamente por destilación azeótropa. Después de calentar durante seis horas se añade 1 g más de ácido bórico. Después de 12 horas han pasado por destilación 16 ml de H₂O (89 %). Entonces el disolvente es separado por destilación hasta sequedad, el residuo es recogido en 750 ml de etanol, es clarificado en caliente con Tonsil, tras filtrar en caliente es mezclado con 500 ml de H₂O. Después de enfriar y filtrar con succión a la temperatura ambiente así como lavar con etanol acuoso, se obtienen 89,4 g (85,6% de la teoría) de 2-para-tolil-benzoxazol de punto de fusión 113-114°C.

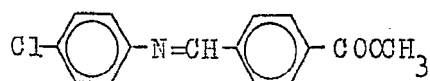


15

b) Ester metílico de ácido 4-(para-clorofenilimino-metil)-benzoico

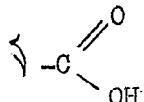
165 g (1 mol) de 4-carbometoxibenzaldehido y 128 g (1 mol) de 4-cloro-anilina son agitados con débil reflujo durante 3 horas en 2.500 ml de etanol, son enfriados a -10°C, filtrados con succión y lavados posteriormente con etanol a -10°C. Después del secado se obtienen 227 g (83% de la teoría) de éster metílico de ácido 4-(para-clorofenilimino-metil)-benzoico.

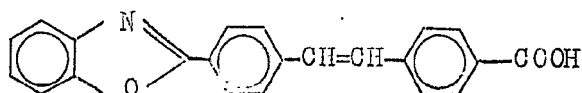
25



5 c) Acido 4-(4'-benzoxazol-2-il)-estilben-carboxílico

20,9 g (0,1 moles) de 2-para-tolilbenzoxazol y 27,3 g (0,1 moles) de éster metílico de ácido 4-(para-clorofenilimino-metil)-benzoico son agitados bajo atmósfera de nitrógeno a la temperatura ambiente durante 1 hora con 56 g (0,5 moles) de butilato terciario de potasio en 750 ml de dimetilformamida anhidra, son mezclados con 60 ml de ácido clorhídrico concentrado, puestos en ebullición y separados por filtración en caliente en el embudo con vapor. El producto filtrado es enfriado a 0°C, filtrado con succión y lavado posteriormente con metanol. Se obtienen 23,6 g (69% de la teoría) de ácido 4-(4'-benzoxazol-2-il)-estilben-carboxílico con un punto de fusión mayor de 310°C, que puede ser hecho reaccionar con succión adicional.

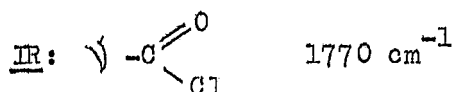
20 IR:  1690 cm⁻¹



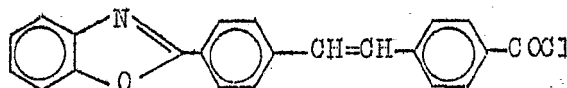
25

d) Cloruro de ácido 4-(4'-benzoxazol-2-il)-estilben-carboxílico

3,4 g (10 milimoles) de ácido 4-(4'-benzoxazol-2-il)-
-estilben-carboxílico son calentados a reflujo durante 5
5 horas en 50 ml de xileno con 3,6 g (30 milimoles) de clo-
ruro de tionilo y 0,1 ml de dimetilformamida. Después
del enfriamiento se filtra con succión bajo N₂ y se lava
posteriormente con xileno. Después del secado se obtie-
nen 3,3 g (92% de la teoría) de cloruro de ácido 4-(4'-
10 -benzoxazol-2-il)-estilben-carboxílico.



15

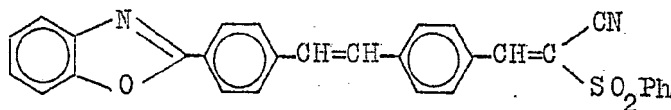


Dado que el cloruro de ácido es muy sensible frente
20 a la hidrólisis, se le somete a tratamiento ulterior en
estado húmedo con xileno, ventajosamente sin purifica-
ción adicional.

25 e) 1-(estilben-4-il-4'-benzoxazol-2-il)-2-ciano-2-fenil
sulfoniletileno

3,3 g (9,2 milimoles) del cloruro de ácido carboxílico del ejemplo d son calentados en 200 ml de xileno con 0,7 g de un catalizador de hidrogenación (5% de Pd sobre BaSO₄) y con 7 mg de quinoleína-S (para contaminar el catalizador). A 120°C se introduce hidrógeno en vigorosa corriente con intensa agitación, y se valora constantemente el ácido clorhídrico que se forma. Después de haber consumido la cantidad teórica de 9,2 ml de NaOH 1 N se reemplaza el hidrógeno por nitrógeno y se separa del catalizador por filtración en caliente.

El producto filtrado es mezclado sin aislamiento del aldehído con 1,8 g (10 milimoles) de fenilsulfonil-acetonitrilo, 0,1 ml de piperidina y 0,05 ml de ácido acético glacial, es puesto en ebullición durante 1 hora en el aparato separador de agua, se separan por destilación 80 ml de xileno y se filtra con succión en caliente a 80°C. Después del secado se obtienen 3,7 g (75,7% de la teoría) de 1-(estilben-4-il-4'-benzoxazol-2-il)-2-ciano-2-fenilsulfoniletieno de punto de fusión 277-278°C



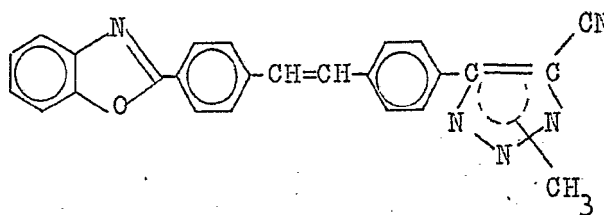
que puede ser hecho reaccionar sin purificación, de modo análogo al ejemplo 12, con azida de sodio para formar el triazol.

5 f) 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-N-metil-
-1,2,3-triazol

4,9 g (10 milimoles) de 1-(estilben-4-il-4'-benzoxazol-2-il)-2-ciano-2-fenilsulfonil-etileno son suspendidos bajo atmósfera de nitrógeno en 100 ml de dimetilformamida
10 absoluta, son mezclados en porciones a 40°C con 0,7 g (11 milimoles) de azida de sodio, y la solución es agitada posteriormente a 100°C durante 4 horas. Se enfría a 32°C, se añaden 2,5 g (20 milimoles) de sulfato de dimetilo y se agita durante 3 horas más. A continuación se clarifi
15 ca con carbón activo a la temperatura de ebullición, se filtra en caliente y el producto filtrado se mezcla con 200 ml de acetonitrilo. Tras enfriar a la temperatura ambiente se filtra con succión, se lava posteriormente con metanol y con agua, y se seca.

20 Se obtienen 1,9 g (47%) de 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-ciano-N-metil-1,2,3-triazol, que después de recristalización en dioxano/tierra de blanqueo manifiesta un punto de fusión de 264-266°C.

25

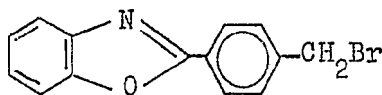


5 Ejemplo 41

a) 2-(para-bromometil)-fenil-benzoxazol

21 g (0,1 moles) de 2-para-tolil-benzoxazol son disueltos en 200 ml de clorobenceno. Se calienta a reflujo, se irradia el recipiente de reaccion con una lampara de 500 watos y se añade gota a gota una solución de 5,2 ml (0,2 moles) de bromo disueltos en 80 ml de clorobenceno. La velocidad de adición gota a gota se regula de manera tal que en el recipiente de reaccion no aparezca nada de vapores de bromo. Después de 4 horas se ha añadido gota a gota la totalidad. Se agita posteriormente durante 1 1/2 horas y se filtra con succión en estado enfriado con hielo. Después del secado se obtienen 17,3 g (60%) de 2-(para-bromometil)-fenil-benzoxazol de punto de ebullición 164-165°C.

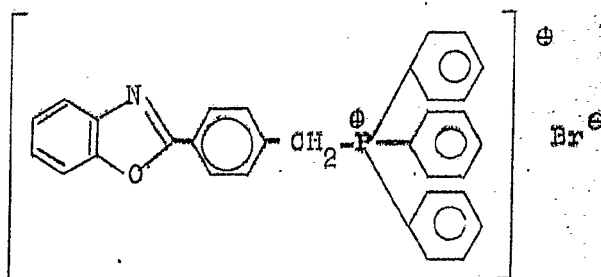
20



25

b) Bromuro de 2-(4-trifenilfosfoniometilenfenil)-benzoxazol

17,3 g (60 milimoles) de 2-para-bromometil-fenil-benzoxazol son mezclados en 100 ml de trifenilfosfina, disueltos en 35 ml de benceno. Se agita durante 24 horas a la temperatura ambiente y durante 8 horas a 50°C, se filtra con succión a la temperatura ambiente, se lava posteriormente con algo de benceno y se seca. Se obtienen 28 g (85% de la teoría) de bromuro de 2-(4-trifenilfosfoniometilenfenil)-benzoxazol



c) 4-(4'-benzoxazol-2-il)-estilben-aldehido

77 g (140 milimoles) de bromuro de 2-(4-trifenilfosfoniometilenfenil)-benzoxazol y 94 g (700 milimoles) de tereftalaldehído son disueltos en 1.800 ml de dimetilformamida absoluta bajo atmósfera de N₂ y son calentados. A una temperatura interior de 40°C se incorporan en porción

nes 15,7 g (140 milimoles) de butilato terciario de potasio. Se calienta a 100°C y se agita posteriormente durante 5 horas a esta temperatura. Se separan por destilación 1.200 ml de dimetilformamida y el resto remanente es filtrado con succión a 0°C. El residuo de filtración es extraído por agitación con 400 ml de agua caliente, es filtrado con succión, lavado con metanol y secado. Se obtienen 23 g (50,6% de la teoría) de 4-(4'-benzoxazol-2-il)-trans-estilben-aldehído bruto. Tras recristalización en tolueno con tierra de blanqueo se obtienen cristales de color amarillo de punto de fusión 228-230°C.

IR: $\text{-C} \begin{array}{c} \text{=} \\ \text{O} \end{array} \quad 1710 \text{ cm}^{-1} \quad \text{UV: } \lambda_{\text{max}} \text{ [nm]} = 364$

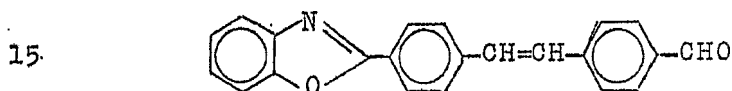
$$\epsilon = 5,82 \times 10^4$$

El producto filtrado en dimetilformamida es llevado hasta sequedad en el evaporador rotatorio y el residuo es agitado a 80°C durante 1 hora con 400 ml de agua y 80 ml de solución de bisulfito, y a continuación es filtrado con succión. En el producto filtrado, tras desdoblamiento del compuesto bisulfítico con lejía de sosa 2N, se aísla por precipitación el tereftalaldehído empleado en exceso. Después de filtrar con succión, lavar con agua y secar, se obtienen 57 g de tereftalaldehído de punto de fusión 112-114°C como residuo. A partir del residuo, después de

recristalizar dos veces en etanol/carbón animal, se obtienen 8 g (18%) de 4-(4'-benzoxazol-2-il)-cis-estilben-aldehído de punto de fusión 116-117°C

5 IR: $\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \end{matrix}$ 1710 cm^{-1} UV: $\lambda_{\text{max}} \sqrt{\text{nm}} = 346$
 $\epsilon = 3,2 \times 10^4$

10 El compuesto cis puede ser convertido por transposición en el correspondiente compuesto trans por calentamiento en nitrobenceno con 1% en peso de yodo como catalizador

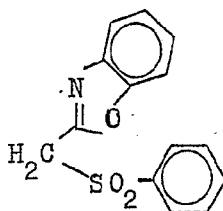


d) 2-(fenilsulfonil)-metil-benzoxazol

20 33 g (0,2 moles) de 2-clorometilbenzoxazol y 32,8 g de bencenosulfonato de sodio son disueltos en 200 ml de dimetilformamida, calentados a 70°C en el espacio de 1/2 hora, agitados durante 1 hora a 70°C, durante 1 hora a 80°C y durante 1 hora a 90°C, y después del enfriamiento se deja afluir con buena agitación en 300 ml de H₂O. Se
25 filtra con succión, se lava bien con H₂O y se seca. Se

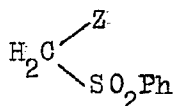
obtienen 48,8 g (89,4% de la teoría). Después de la re-
 cristalización en etanol se obtienen 41 g de cristales
 incoloros de punto de fusión 108-109°C.

5

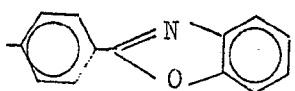
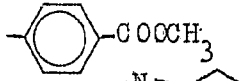
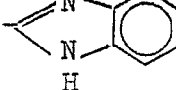


10

De igual manera se obtiene:



15

Z	p.f./p. eb. (°C)	Rendimiento (% de la teoría)	RMN C-H (ppm)
-COOCH ₃	p. eb. 0, 01: 160	79	4,15
-COOC ₂ H ₅	p. eb. 0, 01: 150	83	4,1
-CONH ₂	147-148	64	4,56
	215	68	4,4
	168-169	63	4,7
	209-210	75	4,98

20

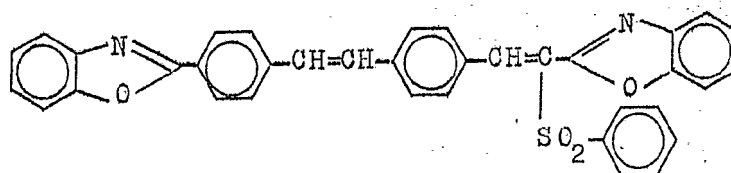
25

e) 1-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-2-benzoxazol-2-il-2-fenilsulfonil-etileno

16,5 g (50 milimoles) de 4-(4'-benzoxazol-2-il)-
-estilben-aldehído y 14 g (50 milimoles) de 2-(fenilsul
5 fonil)-metil-benzoxazol son puestos en ebullición en el
aparato separador de agua durante 1 1/2 horas en 300 ml
de tolueno con 1 ml de piperidina y 0,5 ml de ácido acé
tico glacial. Después de la filtración con succión a la
temperatura ambiente, del lavado con metanol y del seca
10 do se obtienen 25 g (86% de la teoría) de 1-(4'-benzoxa
zol-2-il-estilben-4-il)-2-benzoxazol-2-il-2-fenil-sulfo
niletileno en forma de un polvo de color amarillo de pun
to de fusión 280-281°C.

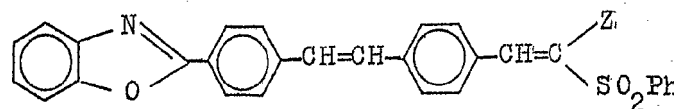
UV: $\lambda_{\text{max}} \text{ [nm]} = 383$ $\epsilon = 6,3 \times 10^4$

15

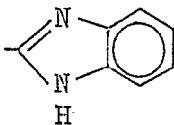


20

De igual manera se obtiene:



25

Z	p.f. (°C)	Rendimiento %	Absorción		
			en DMF λ_{max} [nm]	Coefficiente $\epsilon \times 10^{-4}$	
5	-COOCH ₃	205-206	69	363	5,57
	-COOC ₂ H ₅	230-231	56,5	377	6,74
	-CONH ₂	278-280	94,7	374	7,60
10		285-286	87,3	380	6,58

15

f) 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-benzoxazol-2-il-1,2,3-(H)-triazol

11,6 g (20 milimoles) de 1-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-2-benzoxazol-2-il-2-fenilsulfonil-etileno son suspendidos en 150 ml de dimetilformamida absoluta bajo atmósfera de nitrógeno y son mezclados a 40°C en porciones con 1,6 g (24 milimoles) de azida de sodio. A continuación se agita posteriormente a 100°C durante 3 horas, tras enfriar se deja afluir en 400 ml de agua y se acidifica con ácido acético 2 N. El residuo es filtrado con

20

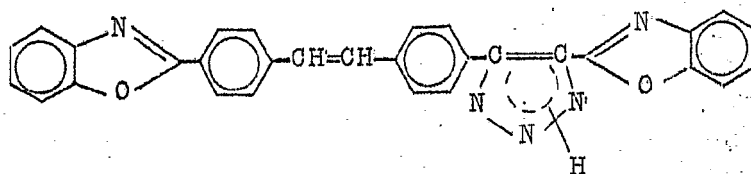
25

succión, secado y puesto en ebullición a reflujo durante
1/2 hora en 100 ml de orto-diclorobenceno. Después del
enfriamiento se filtra con succión, se lava con metanol
y se seca. Se obtienen 9 g (94% de la teoría) de 4-(4'-
benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-benzoxazol-2-il-1,2,3-
5 -(H)-triazol con un punto de fusión mayor de 300°C.

IR: \checkmark NH 3300 cm^{-1} , MS: M^+/e 481, UV (en DMF): λ_{max} = 368 nm

$$\epsilon = 4,42 \times 10^4$$

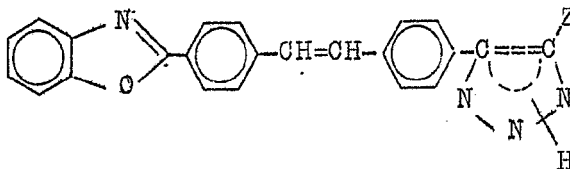
10



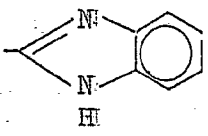
15

De igual modo se prepararon:

20



25

Z	p.f. (°C)	Rendimiento %	Absorción en DMF λ max $\frac{\text{nm}}{\text{nm}}$
-COOCH ₃	246-247	86,6	363
-COOC ₂ H ₅	250-251	80,0	363
-CONH ₂	> 300	82,3	366
	> 300	98	367

g) 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-benzoxazol-2-il-1,2,3-triazol-N-metil-1,2,3-triazol

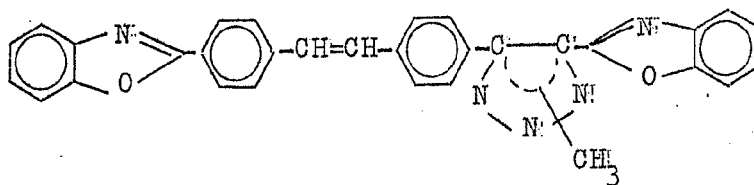
2,5 g (5 milimoles) de 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-benzoxazol-2-il-1,2,3-(H)-triazol son agitados a 60°C durante 8 horas con 1,3 g (12 milimoles) de carbonato de potasio anhidro y con 0,76 g de sulfato de dimetilo en 30 ml de dimetilformamida absoluta, son filtrados con succión en estado enfriado con hielo y el residuo es extraído por agitación dos veces, cada vez con 100 ml de agua, a 60°C. Después de la filtración con succión, del lavado con metanol y del secado se obtienen 2,3 g (92,8% de la teoría) de 4-(4'-benzoxazol-2-il-estilben-4-il)-5-

-benzoxazol-2-il-N-metil-1,2,3-triazol, que después de
recristalizar dos veces en dimetilformamida/tierra de
blanqueo manifiesta un punto de fusión de 246-249°C.

Absorción: $\lambda_{\text{max}} = 363 \text{ nm}$
 $\epsilon = 6,3 \times 10^4$

5

10



Análogamente, se obtienen los compuestos de la Ta-
bla V:

15

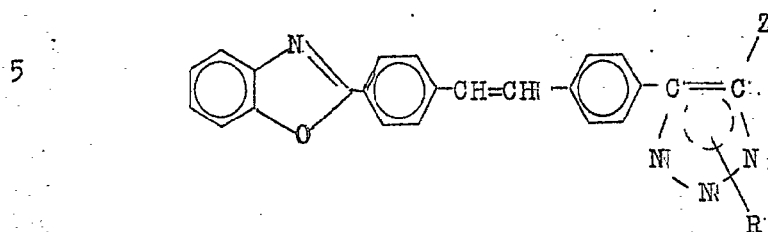
20

25

18-8-75

- 66 -

TABLA V



10

Z	R	p.f. (°C)	Rendimiento %	Absorción en DMF λ_{max} (nm)	
	-COOCH ₃	-CH ₃	198-199	75,6	359
15	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	258-259	53,2	360
	-CONH ₂	-C ₂ H ₅	270-271	67,4	363
	-CONH ₂	-CH ₃	297-298	58,2	363
20		-CH ₃	> 300	60,5	363
		-C ₂ H ₅	254-255	75,1	363
25		-CH ₃	> 300	43,3	366

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el día 13 de Septiembre de 1974, bajo el N° 12 469/74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

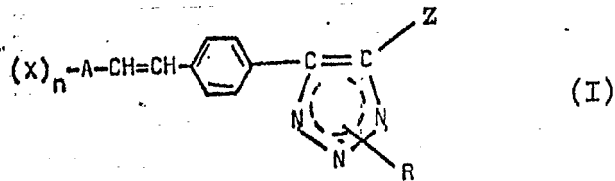
10

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

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de 4-estilbenil-1,2,3-triazoles de la fórmula general (I)

20

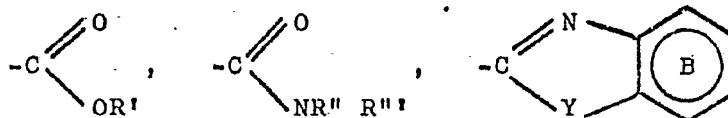


en la que R significa un átomo de hidrógeno, un grupo trifetilmetilo o un radical alcohilo inferior, que eventualmente está sustituido con un grupo fenilo, hidroxilo, carboxilo in

25

ferior, ciano, carboxamido, monoalcoholcarboxamido o dialcoholcarboxamido, carboxi o benzoílo; Z significa un grupo ciano o un grupo de las fórmulas

5



10

en donde R', R'' y R''' significan un átomo de hidrógeno, un radical alcoholo inferior o un radical fenilo, y en que los radicales alcoholo inferiores pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo, alcoxi inferiores, dialcoholamino inferiores o trialcoholamino inferiores, y el grupo fenilo puede estar sustituido con átomos de halógeno, grupos alcoholo inferiores o grupos alcoxi inferiores, y en la que R'' y R''' pueden formar también en común un radical divalente saturado, preferiblemente, junto con el átomo de nitrógeno con el que están unidos, el radical pirrolidino, piperidino, hexametiliminino, morfolino o piperazino; Y significa O, S, ó N-R⁴ con R⁴ = H o alcoholo (C₁-C₄), especialmente metilo; y el anillo fenilo B puede estar sustituido, preferiblemente sustituido 1 ó 2 veces, eventualmente de modo adicional con grupos alcoholo o alcoxi (C₁-C₄) o con halógeno, especialmente Cl ó F; A significa un radical carbocíclico aromático, que consiste en 1 a 4 anillos benceno condensados o unidos lineal

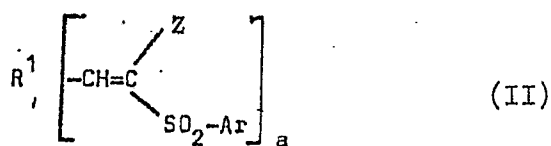
15

20

25

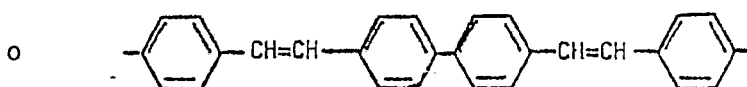
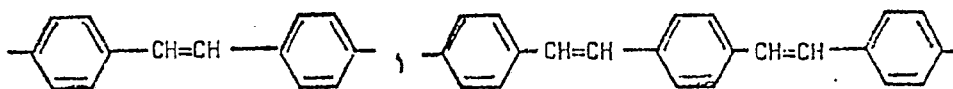
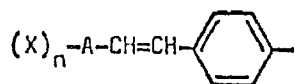
mente a través de un enlace directo o de un grupo etilideno,
 o un radical heterocíclico aromático de 5 ó 6 miembros, que
 contiene hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, nitró-
 geno y azufre y que puede estar condensado con un radical
 5 benceno o naftaleno y/o puede estar unido a través de un ra-
 dical fenileno; X representa átomos de hidrógeno o radicales
 no cromóforos iguales o diferentes tomados de la serie de
 átomos de flúor, cloro o bromo, de grupos alcoholo inferior-
 res, alcoxi inferiores, amino, monoalcoholamino o dialcohol-
 10 amino inferiores, trialcoholamino inferiores, acilamino, o
 grupos carboxi o sulfo eventualmente modificados de modo fun-
 cional, pudiendo dos radicales X contiguos representar con-
 juntamente también un grupo alcoholeno inferior o un grupo
 1,3-dioxapropileno; y n significa 1 a 3, mediante reacción
 15 por adición de azida de sodio con compuestos arilsulfonil-
 etilidénicos, caracterizado porque en calidad de compuesto
 arilsulfonílico se hace reaccionar un compuesto de la fórmu-
 la (II)

20



con a moles de azida de sodio, en donde a es 1 ó 2 y corres-
 pondientemente R^1 es

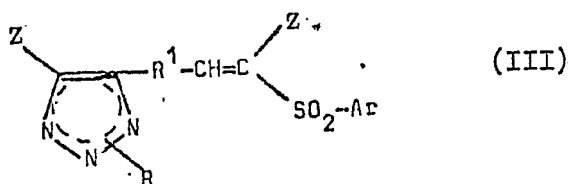
25



5

y Ar es un grupo fenilo eventualmente sustituido con átomos de flúor, cloro o bromo, con grupos alcoholo inferiores, alcoxí inferiores, nitro o alcancoilamino inferiores, o un compuesto de la fórmula (III)

10



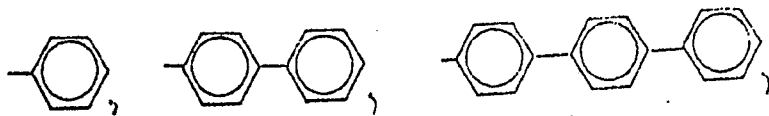
15

es hecho reaccionar con 1 mol de azida de sodio; y en que, en cualquier caso el radical R, si significa hidrógeno puede ser transformado de modo parcial o total en otro radical R mediante alcoholación.

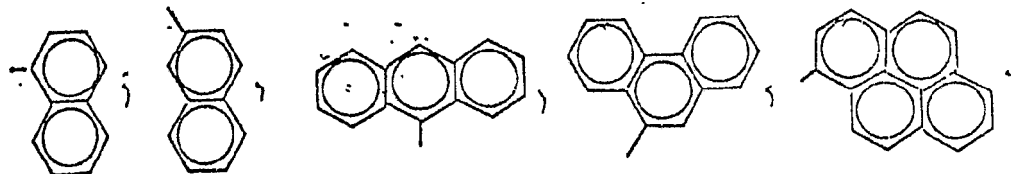
20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se preparan compuestos de la fórmula (I) en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; Z es un grupo ciano, carbalcoxi, carboxamido o imidazolilo; A es un radical de la fórmula

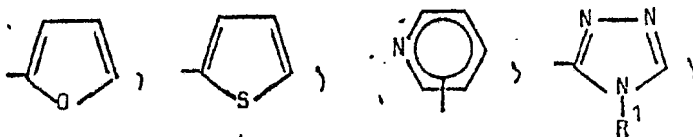
25



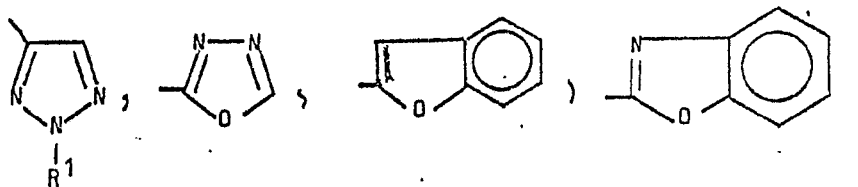
5



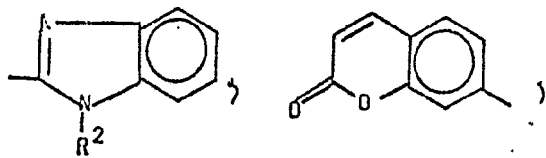
10



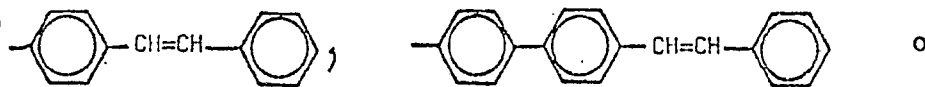
15



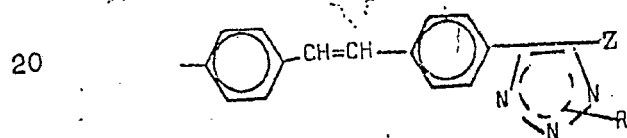
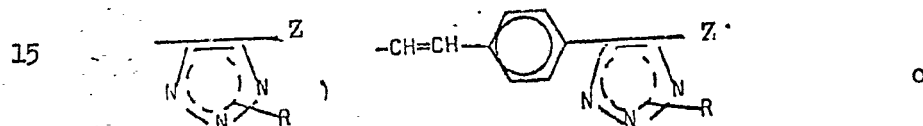
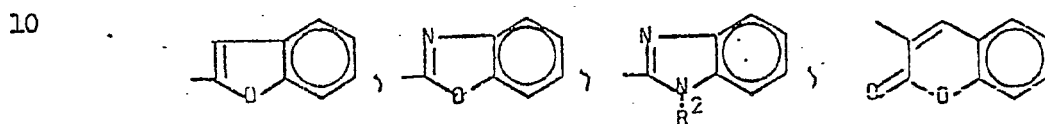
20



25



Het, en donde Het tiene los siguientes significados:

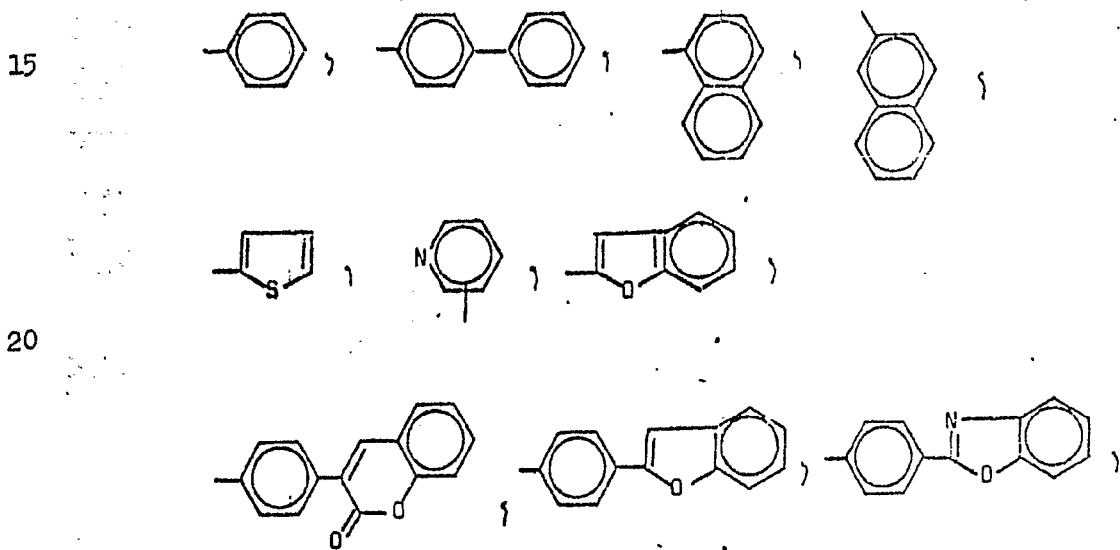


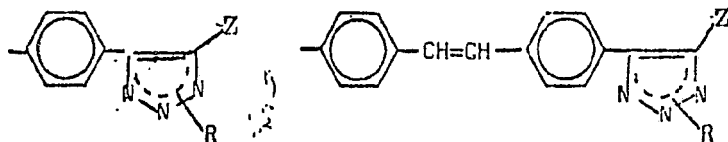
y R^1 significa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo inferior o fenilo; y R^2 es un átomo de hidrógeno o un radical

25

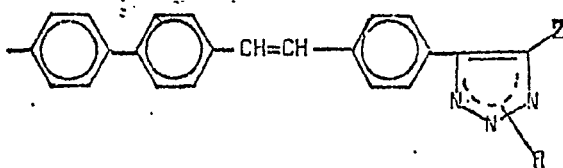
alcohilo inferior; X significa un átomo de hidrógeno, flúor, cloro o bromo, un grupo alcohilo inferior, alcoxi inferior, amino, monoalcoholamino o dialcoholamino inferior, trialcoholamónio inferior, alcancilamino inferior o benzoílamino o un grupo carboxi o sulfo eventualmente modificado de modo funcional; y n significa 1 a 3.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se preparan compuestos de la fórmula (I) en los cuales R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; Z es un grupo ciano, carbalcoxi, carboxamido o imidazolilo; A es un grupo de la fórmula





5

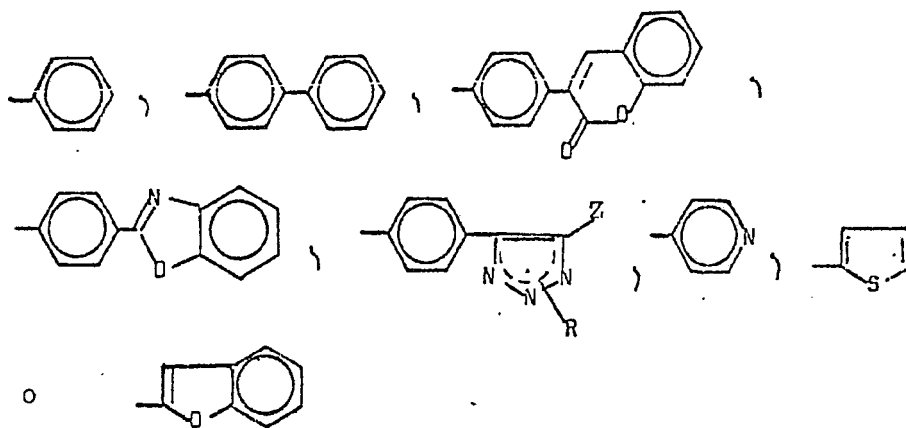


10

X significa átomos de hidrógeno o cloro, grupos metilo, metoxi, ciano, carboxi, carbalcoxi inferiores, amino, monoalcohilamino o dialcohilamino inferiores o alcancoilamino inferiores o benzoílamino; y n es 1 a 3.

15

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se preparan compuestos de la fórmula (I) en que A es un grupo de la fórmula



20

25

Z es un grupo ciano, carbalcoxi, carboxamido o imidazolilo;
X significa átomos de hidrógeno o cloro, grupos metilo, me-
toxi, ciano o carbalcoxi inferiores; n es 1 a 3; y R es un
átomo de hidrógeno, un grupo metilo o etilo.

5 5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4-ESTIL
BENIL-1,2,3-TRIAZOLES".

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

10 Esta Memoria consta de setenta y seis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 03 JUN 1976

P.A.

Alberto de Cárdenas
Por Fedatario
