



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	452.734		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			26.10.76		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		28.10.1975		suiza
	13938/75				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D;D06L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ESTIL- PENO

71	SOLICITANTE (S)
	SANDOZ AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	CH-4002, Basle, Suiza

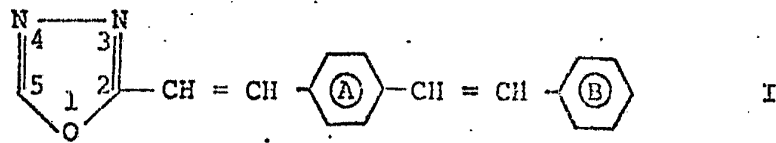
72	INVENTOR (ES)
	Salvatore Valenti. Italiano

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON
COMPUESTOS ORGANICOS

La presente invención se refiere a derivados del estilbena.
La invención proporciona blanqueadores ópticos que tienen
la estructura básica de fórmula I,

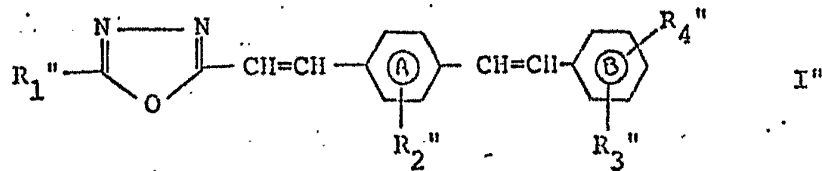


5 El grupo oxadiazol puede ser sin sustituir o estar susti-
tuido en la posición 5 por un sustituyente habitual en blanqueadores
ópticos de la serie del 1,3,4-oxadiazolil-(2)-vinilo, y los ciclos
A y B pueden estar sustituidos por sustituyentes no-cromofóricos;
conviene que el ciclo A sea sin sustituir o esté sustituido, por
ejemplo, por un solo o por más sustituyentes usuales en grupos
10 fenileno en blanqueadores ópticos; de modo similar, el ciclo B es
convenientemente sin sustituir o está sustituido, por ejemplo, por
uno o dos sustituyentes convencionales en blanqueadores ópticos de
la serie del estililo, y que tienen, eventualmente, un ciclo conden-
sado de 5 ó 6 miembros, por ejemplo un ciclo metilenodioxi o un ciclo
15 bencénico.

Como puede apreciarse, la presente invención se basa en el
descubrimiento de la estructura de fórmula I arriba indicada que es
eminentemente apropiada para la formación de la estructura básica
de agentes blanqueadores ópticos. Es en el alcance de los expertos
20 en la materia de seleccionar los sustituyentes apropiados conforme
con los efectos generalmente conocidos de éstos y según la utiliza-
ción particular para la cual estén destinados los blanqueadores ópti-
cos.

De interés particular son los compuestos que tienen la estructura básica de fórmula I, en la que uno de los sustituyentes en el ciclo A y/o B es de segundo orden, o sea un sustituyente aceptor de electrones (que no sea el fenilo), por ejemplo un sustituyente según se describe más adelante. Resulta particularmente conveniente tener uno de tales sustituyentes en el ciclo B donde ejerce un efecto hipso-crómico y, dependiendo de la posición, un efecto intensificador más o menos pronunciado sobre la fluorescencia de los compuestos.

Los compuestos preferidos de la invención son los compuestos de fórmula I'',



en la que R₁^{''} significa un radical difenililo o fenoxifenilo, cada uno sin sustituir o estando mono-sustituido por -SO₃M; o fenilo, sin sustituir o estando sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, cloro, ciano, -COOR', -CONR''R''', -SO₃M y -SO₂R^{iv}, con el requisito de que no más de un solo sustituyente sean seleccionado del grupo de ciano, -COOR', -CONR''R''', -SO₃M y -SO₂R^{iv}, R₂^{''} significa hidrógeno, ciano, -COOR', -CONR''R''', -SO₂R^{iv} o -SO₃M, o bien R₃^{''} y R₄^{''}, independientemente la una de la otra y también independientemente de R₂^{''}, tienen, cada una, uno de los significados de R₂^{''},

o bien R_3'' y R_4'' se hallan en las posiciones orto la una con relación a la otra, y forman un ciclo bencénico condensado,

5

R'' significa hidrógeno o alquilo C_{1-4} , preferentemente hidrógeno,

10

R^{iv} significa alquilo C_{1-4} ; o fenilo, sin sustituir o estando sustituido por un máximo de tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} , cloro y $-SO_3M$, con el requisito de que dicho radical fenilo no lleve más de un solo grupo $-SO_3M$, pero, de preferencia, está sustituido por alquilo C_{1-4} ; o bien significa fenilo, sin sustituir o estando mono-sustituido por metilo; de mayor preferencia, R^{iv} significa alquilo C_{1-4} ,

15

R^i , independientemente de R^{iv} , significa M, o bien tiene uno de los significados de R^{iv} , de preferencia significa hidrógeno o alquilo C_{1-4} ,

20

R''' , independientemente de R^{iv} , significa hidrógeno o bien tiene uno de los significados de R^{iv} , de preferencia significa hidrógeno, y

25

M significa hidrógeno o un catión no-cromofórico, con el requisito de que, a lo máximo, dos de los sustituyentes R_2'' , R_3'' y R_4'' signifiquen sustituyentes seleccionados entre ciano, $-COOR^i$, $-CONR''R'''$, $-SO_2R^{iv}$ y $-SO_3M$.

30

Se prefiere que en los compuestos de fórmula I'' no haya más de dos sustituyentes presentes, representados por R_2'' , R_3'' o R_4'' , o bien contenidos en R_1'' , siendo dichos sustituyentes seleccionados entre ciano, $-COOR^i$, $-CONR''R'''$, $-SO_2R^{iv}$ y $-SO_3M$ (es decir sustituyentes llamados de "segundo orden"). De preferencia, el ciclo B está sustituido por no más de uno solo de los mencionados sustituyentes de segundo orden y, cuando uno de dichos sustituyentes está presente,

éste se halla preferentemente en la posición orto con relación al grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$.

5 Se prefieren particularmente los compuestos de fórmula I" en los que uno, como máximo, de los símbolos R_2'' , R_3'' y R_4'' significa un sustituyente de segundo orden, mientras que los otros dos sustituyentes significan preferentemente hidrógeno.

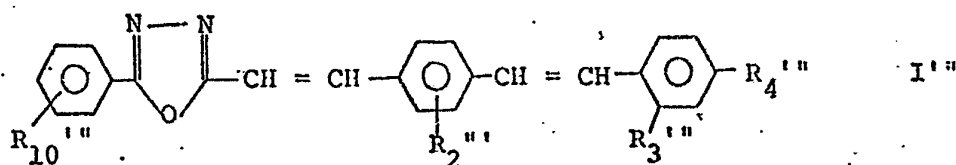
10 Cuando R_1'' significa fenilo sustituido (que no sea difenilo ni fenoxifenilo), los sustituyentes preferidos son: cloro, alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} , $-\text{COOR}'$, (entre los cuales se prefieren el alcoxi (C_{1-4})carbonilo y el $-\text{COOM}$), ciano y $-\text{SO}_3\text{M}$, en especial, cloro, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4} , prefiriéndose que dicho fenilo sustituido esté mono-sustituido.

15 Cuando R_1'' significa difenililo o fenoxifenilo, mono-sustituidos por $-\text{SO}_3\text{M}$, el grupo $-\text{SO}_3\text{M}$ está preferentemente en el ciclo remoto del ciclo oxadiazol.

20 Los significados preferidos de R_1'' son fenilo, sin sustituir o bien mono-sustituido por un sustituyente cloro, alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} , alcoxi (C_{1-4})carbonilo, $-\text{COOM}$, ciano, sulfo, fenilo, monosulfofenilo, fenoxi o monosulfofenoxi; los significados particularmente preferidos para R_1'' son fenilo, sin sustituir o estando mono-sustituido por cloro, por alquilo C_{1-4} o por alcoxi C_{1-4} , y, el significado más preferido es el fenilo sin sustituir.

25 Los significados preferidos de los símbolos R_2'' , R_3'' y R_4'' , independientemente los unos de los otros, son hidrógeno, ciano, alcoxi (C_{1-4})carbonilo, $-\text{COOM}$, $-\text{CONH}_2$, alquil (C_{1-4})sulfonilo y $-\text{SO}_3\text{M}$. Se prefiere particularmente que cualquiera de los símbolos R_2'' , R_3'' y R_4'' signifique ciano, alcoxi (C_{1-4})carbonilo, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOM}$, alquil (C_{1-4})sulfonilo o $-\text{SO}_3\text{M}$ y que los otros dos símbolos signifiquen hidrógeno. Se prefiere, en particular, que cualquiera de los
30 símbolos R_2'' , R_3'' y R_4'' signifique ciano, alcoxi (C_{1-4})carbonilo o $-\text{COOM}$, y que los otros dos símbolos sean hidrógeno, o bien que R_4'' signifique alquil (C_{1-4})sulfonilo y R_2'' y R_3'' sean, cada una, hidrógeno.

Como clase preferida de los compuestos de fórmula I'' pueden darse los compuestos de fórmula I''',



en la que uno de los símbolos R_2''' , R_3''' y R_4''' significa ciano, alcoxí (C_{1-4})carbonilo, $-CONH_2$, $-COOM$, alquil(C_{1-4})-sulfonilo o $-SO_3M$, y los otros dos símbolos significan hidrógeno, y

R_{10}''' significa hidrógeno; cloro; alquilo C_{1-4} ; alcoxí C_{1-4} ; alcoxí (C_{1-4})carbonilo; $-COOM$; ciano; sulfo; fenilo, sin sustituir o estando mono-sustituido por $-SO_3M$; o fenoxi, sin sustituir o estando mono-sustituido por $-SO_3M$.

Otra clase de compuestos preferidos de fórmula I''' son los compuestos, en los que R_{10}''' significa hidrógeno, cloro, alquilo C_{1-4} o alcoxí C_{1-4} , especialmente hidrógeno, y cualquiera de los símbolos R_2''' , R_3''' y R_4''' significa ciano, alcoxí (C_{1-4})carbonilo o $-COOM$, siendo los otros dos símbolos hidrógeno, o bien R_4''' significa alquil(C_{1-4})sulfonilo y cada una de R_2''' y R_3''' significa hidrógeno.

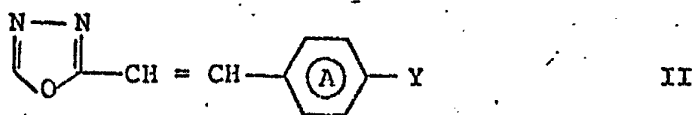
En cada grupo $-COOM$ en los compuestos de la invención, M significa preferentemente hidrógeno, particularmente cuando los compuestos están exentos de grupos $-SO_3M$.

Cuando en los compuestos de las fórmulas I'' y I''' el símbolo M significa un catión no-cromofórico, la naturaleza exacta del mismo no es crítica. Los cationes preferidos son aquellos utilizados habitualmente en blanqueadores ópticos aniónicos, tales como los cationes de metales alcalinos, por ejemplo los cationes litio, potasio y sodio, los cationes de metales alcalino-térreos, por ejemplo

magnesio, los cationes amonio, tales como los de la fórmula $N(R_4)$, en los que cada R significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_{1-4} o hidroxialquilo C_{2-3} ; con el requisito de que cuando una R significa hidroxialquilo C_{2-3} , por lo menos una de las demás R sea hidrógeno, por ejemplo los cationes mono-etanol-
5 amonio, di-etanolamonio o tri-etanolamonio y los cationes mono-isopropanolamonio, di-isopropanolamonio y tri-isopropanolamonio, y el catión piridinio. El catión el más preferido es el catión sodio.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento
10 para la producción de los compuestos que tienen la estructura básica de fórmula I, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que

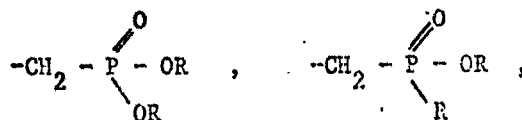
a) se hace reaccionar un correspondiente compuesto de fórmula II,

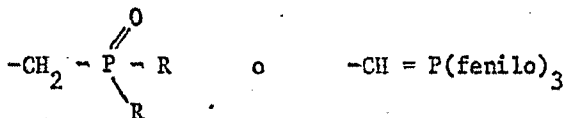


con un correspondiente compuesto de fórmula III,

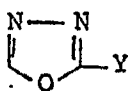


15 en las que una de Y e Y_2 significa un grupo aldehído o bien un derivado funcional de éste, mientras que el otro símbolo significa metilo, carboximetilo o un derivado funcional de carboximetilo, o significa un grupo de
20 fórmula,



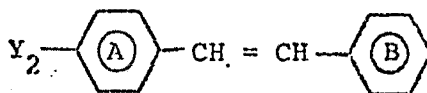


en las que R significa alquilo C₁₋₅ o fenilo,
o b) se hace reaccionar un correspondiente compuesto de fórmula IV,



IV

con un correspondiente compuesto de fórmula V,



V

en las que Y e Y₂ son tales como definidas más arriba.

5

Las reacciones arriba mencionadas pueden llevarse a cabo de manera convencionalmente adoptada para los tipos de reacción involucrados.

Como puede apreciarse, los compuestos de las fórmulas II, III, IV y V pueden estar sustituidos según la sustitución deseada en los compuestos finales. Dichos compuestos o son conocidos o pueden obtenerse mediante procedimientos análogos a los utilizados para la obtención de compuestos conocidos.

10

Los compuestos de la invención resultantes pueden aislarse y purificarse de manera convencional. Como puede apreciarse, la interconversión de un compuesto de la invención en otro puede realizarse según se desee, por ejemplo mediante conversión de los grupos carboxi o sulfo en amidas y ésteres correspondientes, mediante sulfonación con el fin de introducir grupos sulfo, mediante reemplazamiento de los sustituyentes bromo por ciano, utilizando, por ejemplo, cianuro de cobre (I), y, finalmente, mediante hidrólisis de los grupos ciano a grupos amida.

15
20

Los compuestos preparados de acuerdo con la invención puede utilizarse para el blanqueo óptico de una gran variedad de sustratos textiles y no-textiles, por ejemplo sustratos de celulosa natural o regenerada, de poliamidas naturales o sintéticas, de poliolefinas modificadas o sin modificar, de poliuretanos, de cloruro de polivinilo y de poliéster. Los compuestos que contienen grupos sulfo son particularmente idóneos para el blanqueo de sustratos hidrofílicos, por ejemplo sustratos de celulosa natural o regenerada, de poliamidas naturales o sintéticas, de polipropileno modificado por bases y de poliuretanos. Los compuestos exentos de grupos sulfo son más bien apropiados para el blanqueo de poliamidas sintéticas, de poliolefina, de cloruro de polivinilo y, en especial, de poliéster; para el blanqueo de sustratos de poliéster conviene particularmente utilizar los compuestos de fórmula I''', en los que R_{10}''' significa hidrógeno, cloro, alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4} , y en los que cualquiera de los símbolos R_2''' , R_3''' y R_4''' significa ciano, alcoxi(C_{1-4})carbonilo o carboxi, mientras que los otros dos símbolos son hidrógeno, o bien R_4''' significa alquil(C_{1-4})sulfonilo y cada una de R_2''' y R_3''' significa hidrógeno. En el caso de que los sustratos se constituyen tanto de materia hidrofóbica como de materia hidrofílica, por ejemplo sustratos mixtos, se les puede aplicar una mezcla de un blanqueador que contiene grupos sulfo y de un blanqueador que esté exento de grupos sulfo, pudiéndose elegir bien uno solo bien ambos blanqueadores entre los blanqueadores preparados de acuerdo con la invención. En este caso, al utilizar únicamente un solo blanqueador de la presente invención, éste es preferentemente un blanqueador exento de grupos sulfo.

Los sustratos a blanquear pueden estar presentes en cualquier forma deseada, por ejemplo en forma de fibras sueltas, de filamentos, de hilados, de tejidos, de géneros de punto, de géneros no tejidos, de artículos totalmente o semi-confeccionados, de artículos moldeados (por ejemplo películas), de artículos no-moldeados (por ejemplo astillas), o bien en la forma de fusiones (por ejemplo poli-

éster en la masa de hilados). El blanqueador puede asimismo añadirse a los prepolímeros, etc.

La aplicación de los blanqueadores ópticos puede realizarse según métodos convencionales, por ejemplo mediante el procedimiento por agotamiento, por fulardado (por ejemplo el procedimiento termosol, el procedimiento por choque ácido y el procedimiento a alta temperatura), mediante el estampado, mediante la adición del compuesto a la masa, así como mediante un tratamiento de la superficie, por ejemplo en el encolado del papel y en los procedimientos de acabado de resinas sintéticas. El blanqueador se utiliza convenientemente en cantidades, por ejemplo entre un 0,001% y un 1,0%, preferentemente entre un 0,005% y un 0,5% y, en especial, entre un 0,02% y un 0,05%, calculado sobre el peso del sustrato. Como puede apreciarse, el método de aplicación dependerá de la naturaleza del sustrato y del tipo de blanqueador utilizado, por ejemplo un blanqueador conteniendo grupos sulfo o exento de tales grupos.

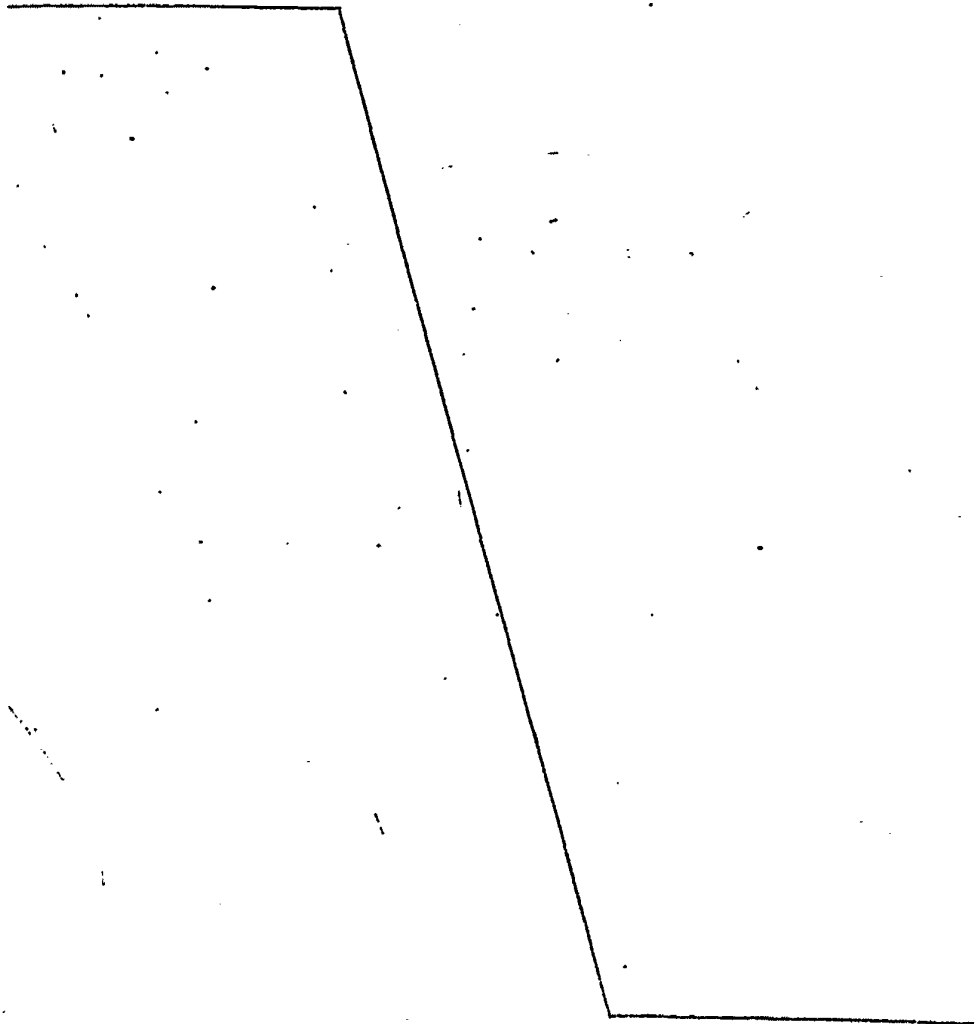
De interés particular es el blanqueo de fibras de poliéster utilizando blanqueadores exentos de grupos sulfo y realizando el blanqueo en dispersión acuosa. Los citados compuestos pueden utilizarse, sin embargo, también en soluciones de disolventes orgánicos.

El blanqueador puede utilizarse por sí solo o bien juntamente con agentes auxiliares y aditivos convencionales, tales como agentes blanqueadores, detergentes, suavizantes, carriers y auxiliares de la dispersión.

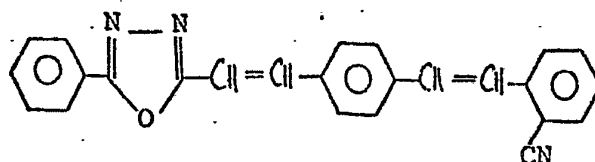
Los blanqueadores de la invención pueden aplicarse en mezcla los unos con los otros o bien en mezclas con otros agentes blanqueadores. De particular interés es la aplicación de los compuestos de la presente invención que tienen una fluorescencia entre azul neutro y azul verdoso, en especial los compuestos de fórmula I", en los que hasta un máximo de un sustituyente de segundo orden está presente en el ciclo B, juntamente con blanqueadores que presentan una fluorescencia entre verdosa y azul violeta. Estos blanqueadores últimamente mencionados pueden ser preparados de acuerdo con la pre-

5 sente invención o bien puede tratarse de otros blanqueadores, por
ejemplo de blanqueadores descritos en las Patentes francesas No.
1.322.849 o No. 1.266.688, en la Patente suiza No. 333.183 o en la
Patente japonesa publicada No. 71-13953. Las citadas combinaciones
permiten conseguir efectos de blanqueo más brillantes, especialmen-
te utilizando compuestos exentos de grupos sulfo.

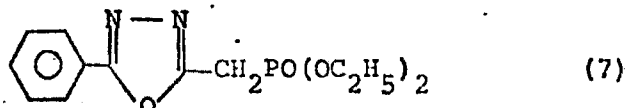
10 Los siguientes Ejemplos tienen el objeto de ilustrar la
invención más detalladamente; todas las partes y todos los porcenta-
jes se entienden en peso, a menos que se den otras indicaciones, y
todas las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



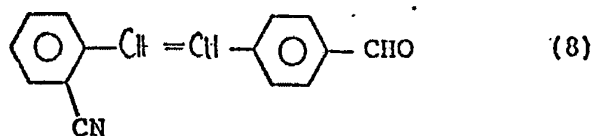
E J E M P L O 1



Se suspenden, con agitación y pasando nitrógeno a través de la suspensión, 16,7 partes del compuesto de fórmula,



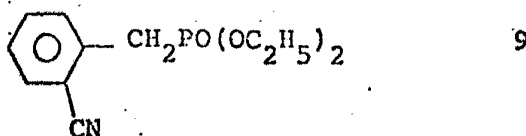
y 10,7 partes del compuesto de fórmula,



- 5 en 47 partes de dimetilformamida; a la suspensión se le añade lentamente, a temperatura ambiente, una solución recientemente preparada a partir de 2 partes de sodio en 32,5 partes en volumen de metanol. La suspensión parda resultante se agita a continuación durante 4 horas a 40° - 45°, luego se la enfría y se la vierte en agua helada.
- 10 El depósito se filtra con succión, se lava, primeramente con agua, y luego con metanol y se seca. Después de la recrystalización en una alinación de terpeno, se obtiene el compuesto de fórmula (6) en forma de un polvo amarillo reluciente con un punto de fusión de 200° - 201°. Las soluciones del producto de fórmula 6 presentan,
- 15 en clorobenceno, una fluorescencia de color azul intenso. El producto

de fórmula 7 requerido para la síntesis se obtiene haciendo reaccionar 2-fenil-5-clorometil-1,3,4-oxadiazol (Patente belga 773,033) con trietil-fosfito en exceso, a una temperatura comprendida entre 140° y 150° durante 3 a 4 horas. Después de eliminar el exceso de trietil-fosfito mediante destilación en vacío, el residuo resultante se continúa reaccionando tal cual.

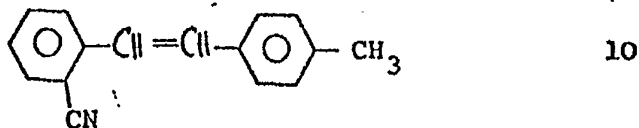
El compuesto de fórmula 8 puede obtenerse tal como sigue: se disuelven 70 partes del compuesto de fórmula,



(forma deseada: bromuro de o-cianobenceno y trietil-fosfito según arriba descrito) en 440 partes en volumen de dimetilformamida, y a la mezcla se le añade, por espacio de 15 minutos con agitación y mientras se le pasa nitrógeno, una solución recientemente preparada a partir de 6,9 partes de sodio en 110 partes en volumen de metanol. A continuación se añaden, por gotas, 33,2 partes de p-toluil-aldehído, y la mezcla se agita, primeramente a temperatura ambiente durante 1 hora, y luego a 40° - 45° durante 4 horas.

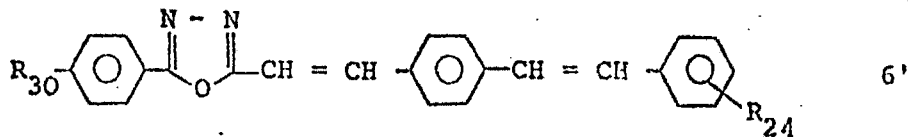
A continuación se enfría la mezcla de la reacción y se la vierte en agua helada. El depósito se separa con succión, se lava con agua y se seca.

Se obtiene el compuesto de fórmula,





el que puede continuarse reaccionando sin ulterior purificación.
Punto de fusión: 60° - 61° (en etanoi). Se calientan, agitando, durante 12 horas bajo reflujo, 80 partes del compuesto de fórmula 10, 65 partes de N-bromosuccinimida y 0,7 parte de peróxido de dibenzoilo
5 en 750 partes en volumen de tetracloruro de carbono. Luego se filtra la mezcla de la reacción en caliente, y el producto de la filtración se purifica mediante una solución de 75 partes de hexametileno-tetra-amina en 420 partes en volumen de cloroformo, y luego se la hierve durante corto tiempo (15 a 30 minutos aproximadamente) a temperatura de ebullición. Seguidamente se enfría la mezcla de la
10 reacción, y el depósito se filtra con succión, se lo absorbe en 720 partes de agua, luego se le añaden 720 partes en volumen de ácido acético glacial y 21,7 partes de hexametileno-tetra-amina, y se lo hierve bajo reflujo durante 2 horas. Después de enfriar, la suspensión se filtra con succión, y el depósito se lava con agua y se
15 seca. Después de la recristalización en una alinación de terpeno (White Spirit), se obtiene el compuesto de fórmula 8 con un punto de fusión de 151° - 152°.

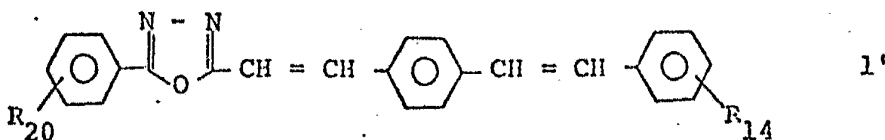
Los compuestos de fórmula 6',



20 pueden producirse en analogía al compuesto de fórmula 6; los símbolos R₃₀ y R₂₄ tienen los significados indicados en la Tabla siguiente.

Ejemplo	R ₃₀	R ₂₄	Color de la fluorescencia en clorobenceno
la	-CH ₃	o-CN	azul
lb	-CH ₃	-CN	do.
lc	-CH ₃	p-CN	do.
ld	-H	m-CN	do.
le	-H	p-CN	do.
lf	-OCH ₃	o-CN	do.
lg	-OCH ₃	m-CN	do.
lh	-C(CH ₃) ₃	o-CN	do.
li	-C(CH ₃) ₃	p-CN	do.
lj		H	do.
lk	-CN	H	do.
ll	-H	p-SO ₂ CH ₃	do.
lm	-H	p-SO ₂ - 	do.

Además, los compuestos de fórmula 1',

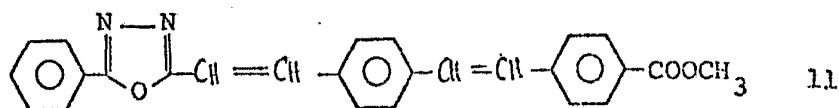


también pueden producirse en analogía al compuesto de fórmula 6;

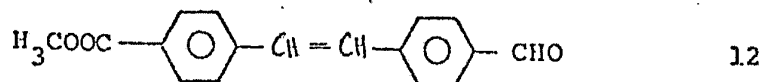
los símbolos R₂₀ y R₁₄ tienen los significados indicados en la Tabla siguiente.

Ejemplo	R ₂₀	R ₁₄	Color de la fluorescencia en clorobenceno.
ln	o-CH ₃	H	azul
lo	p-CH ₃	H	azul
lp	p-C(CH ₃) ₃	H	azul
lq	p-OCH ₃	H	azul-verdoso
lr	H	p-CH ₃	azul
ls	H	p-OCH ₃	azul-verdoso
lt	H	o-CH ₃	azul
lu	H	o-OCH ₃	azul-verdoso
lv	p-CH ₃	p-CH ₃	azul
lw	H	H	azul

EJEMPLO 2

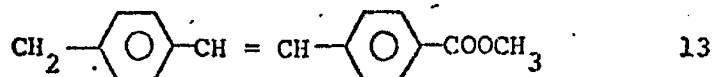


5 19,7 partes de 2-fenil-5-clorometil-1,3,4-oxadiazol y 27,6 partes de trifenilfosfina en 680 partes en volumen de dimetilformamida se calientan a 80° - 85° por espacio de 3 horas, mientras se agita y se pasa a través de la mezcla nitrógeno. Luego se suspende el calentamiento, y a la mezcla de la reacción se le añaden 27,6 partes del compuesto de fórmula



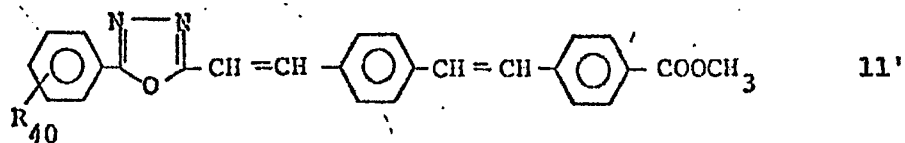
después de lo cual se enfría el conjunto a temperatura ambiente. A continuación se añade lentamente, por gotas, una solución recientemente producida a partir de 2,4 partes de sodio en 60 partes en volumen de metanol, después de lo cual se observa un depósito de color amarillo intenso. Se continúa agitando la mezcla de la reacción durante otras 4 horas a temperatura ambiente, luego se la filtra con succión, y el producto de la filtración se lava con agua y se seca. Después de la recrystalización en clorobenceno, se obtiene el compuesto de fórmula 11 en forma pura, como cristales amarillos argentarios con un punto de fusión de 232° a 233°. En clorobenceno, la solución presenta una fluorescencia en color violeta azul intenso.

El compuesto de fórmula 12 puede obtenerse a partir del compuesto de fórmula 13,



15 de manera análoga a la utilizada para la preparación del compuesto de fórmula 8 mediante bromación del grupo metilo con N-bromosuccinimida y subsiguiente reacción del derivado de bromometilo con hexametileno-tetra-amina, según el método de Sommelet.

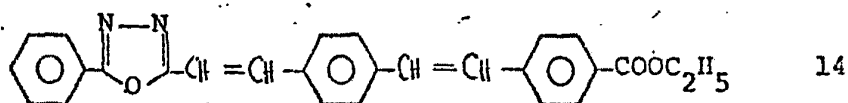
Los compuestos de fórmula



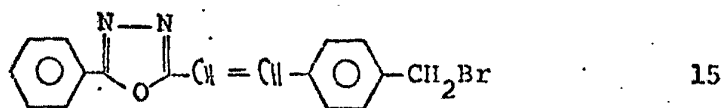
pueden obtenerse mediante un procedimiento análogo al utilizado para la obtención del compuesto de fórmula 11, en donde el símbolo R_{40} es tal como indicado en la siguiente Tabla.

Ejemplo	R_{40}	Color de la fluorescencia en clorobenceno
2a	o- CH_3	azul
2b	p- CH_3	do.
2c	p- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	do.
2d	p- OCH_3	azul-verdoso

EJEMPLO 3



5 Se calientan a $80^\circ - 85^\circ$ durante 3 horas, con agitación, 21 partes del compuesto de fórmula



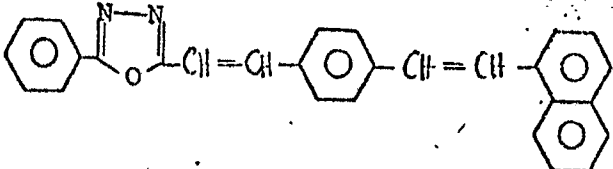
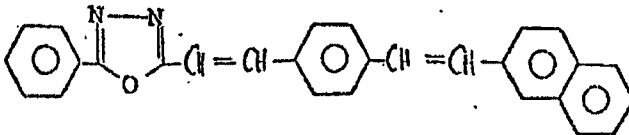
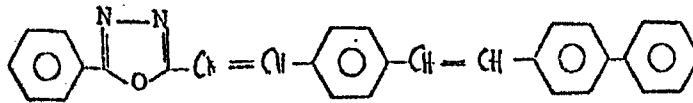
10 y 16,8 partes de trifenilfosfina en 400 partes en volumen de dimetilformamida. Luego se enfría la mezcla y se le añaden 10,7 partes de éster etílico del ácido p-formilbenzoico. A continuación se añade lentamente, por gotas, a temperatura ambiente, una solución que consta de 1,5 parte de sodio en 60 partes en volumen de etanol, y

se continúa agitando durante otras 4 horas a temperatura ambiente.

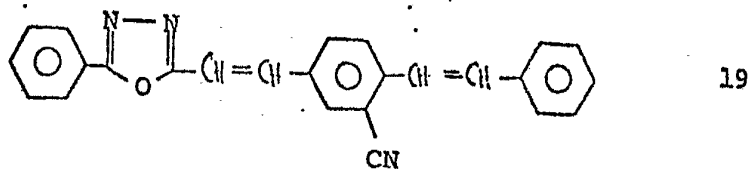
A continuación se vierte la mezcla de la reacción en agua helada con agitación, y el depósito se filtra con succión, se lava con agua y se seca.

5 E J E M P L O 4

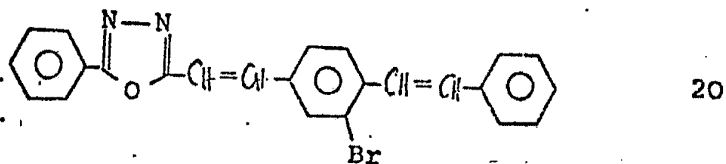
Si, en lugar del éster etílico del ácido p-formilbenzoico utilizado en el Ejemplo 3, se emplean cantidades equivalentes de α -naftil-aldehído, o de β -naftil-aldehído o bien de bi-fenil-aldehído, se pueden obtener los compuestos de fórmula siguiente:

	Color de la fluorescencia en clorobenceno
	16 azul verdoso
	17 azul verdoso
	18 azul verde

E J E M P L O 5

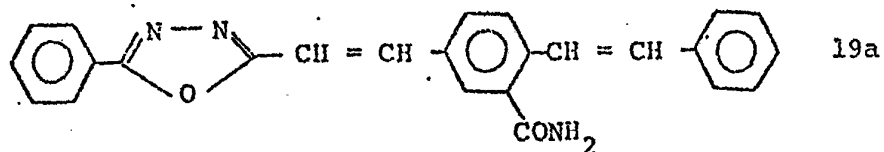


31,4 partes del compuesto de fórmula

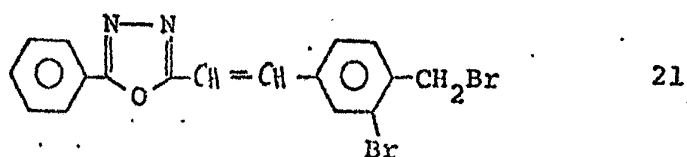


y 8,2 partes de cianuro de cobre I en 150 partes en volumen de quinolina se hierven bajo reflujo durante 2 horas y con agitación. A continuación se vierte, agitando, la mezcla de la reacción en una solución de cianuro de sodio y se la continúa agitando durante 20 minutos a 60° - 70°. Seguidamente se enfría la suspensión, y el depósito se filtra con succión, se lava con agua y se seca. Después de la recristalización en clorobenceno con ayuda de tierra blanqueadora, se obtiene el compuesto de fórmula 19 con un punto de fusión de 223° a 226°. En clorobenceno, el compuesto presenta una fluorescencia en un color azul intenso ligeramente verdoso.

Sometiendo el compuesto ciano de fórmula 19 a una hidrólisis ácida según métodos usuales, se puede obtener el correspondiente compuesto amino-carbonilo de fórmula 19a,



El compuesto de fórmula 20 puede obtenerse mediante la reacción de Wittig a partir de benzaldehído y el compuesto de fórmula

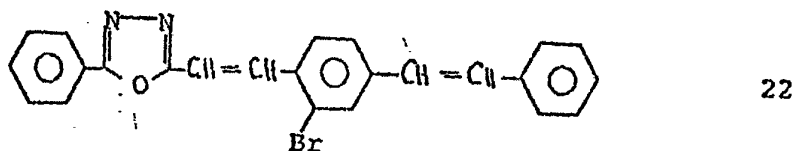


5 y operando en analogía al procedimiento utilizado para la obtención del compuesto de fórmula 14.

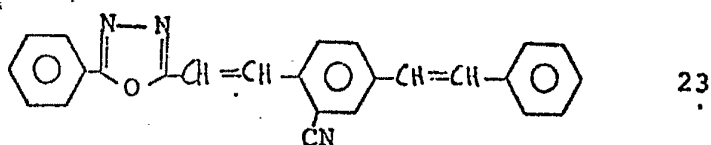
El compuesto de fórmula 21 puede producirse asimismo mediante la reacción de Wittig a partir de 2-fenil-5-clorometil-1,3,4-oxadiazol y de 3-bromo-4-metilbenzaldehído, y subsiguiente bromación con N-bromo-succinamida.

10 E J E M P L O 6

Siguiendo la reacción indicada para la obtención del compuesto de fórmula 19, se hacen reaccionar 31,4 partes del compuesto de fórmula

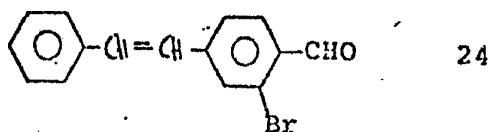


con 8,2 partes de cianuro de cobre I, obteniéndose el compuesto de fórmula



que, disuelto en clorobenceno, presenta una fluorescencia azul verdosa intensa.

5 El compuesto de fórmula 22 puede obtenerse mediante reacción de 16,7 partes del compuesto de fórmula 7 con 12,9 partes de compuesto de fórmula

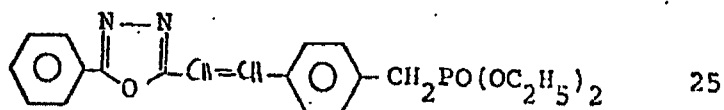


10 mediante un procedimiento según el descrito para la obtención del compuesto de fórmula 6. El compuesto de fórmula 24, por su parte, puede obtenerse de manera análoga a la descrita para la obtención del compuesto de fórmula 10, mediante reacción de 63,1 partes de dietilbenceno-fosfonato con 55,1 partes de 3-bromo-4-metilbenzalde-
15 hído y subsiguiente conversión del grupo metilo en el grupo aldehído mediante técnicas análogas a las descritas para el compuesto de fórmula 8.

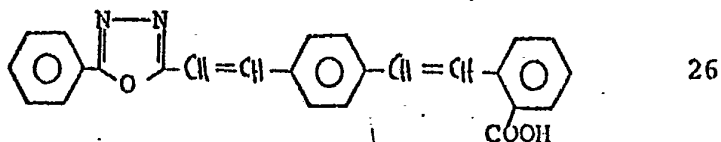
E J E M P L O 7

Una suspensión de 30 partes de metilato de sodio en 60 partes en volumen de dimetilformamida se añade lentamente, por gotas, por espacio de 15 a 20 minutos y a una temperatura de 35° a 40°,

a una solución que consta de 94,3 partes del compuesto de fórmula,



y de 38 partes de o-carboxibenzaldehído en 100 partes en volumen de dimetilformamida. Se continúa agitando durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego se enfría a 10° - 15°. Seguidamente se añaden, por gotas, durante 30 minutos y a la temperatura de 10° a 15°, 160 partes de agua helada, después de lo cual se vierte la mezcla de la reacción en 2000 partes de agua helada y se le añade, muy lentamente, ácido clorhídrico normal hasta alcanzarse un pH de 4, siempre manteniendo la temperatura inferior a 10°. Después de dejar reposar durante varias horas, el producto de la reacción se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtiene el compuesto de fórmula,

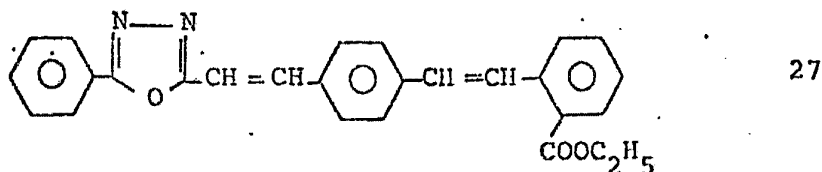


en gran cantidad. Después de la recristalización en clorobenceno, el compuesto de fórmula 26 funde a 225° - 226° y tiene, en solución clorobencénica, una fluorescencia azul.

El compuesto de fórmula 26 puede hacerse reaccionar asimismo, sin recristalización, para dar el éster etílico correspondiente mediante el método siguiente:

Se suspenden 20 partes del compuesto de fórmula 26 en 400 partes en volumen de o-xileno y se hace reaccionar con 209,3 partes de trietilfosfito con agitación durante 15 horas a la tem-

peratura de ebullición con reflujo. La solución resultante se reduce en vacío, y el residuo se purifica en una alinación de terpeno (white spirit). Se obtiene el compuesto de fórmula,

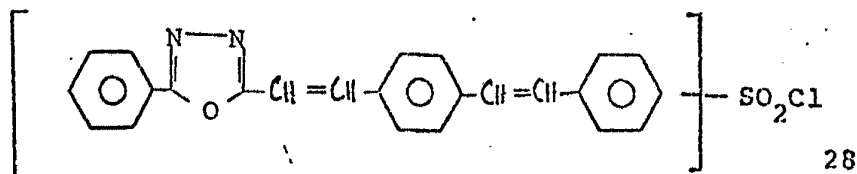


5 con un punto de fusión de 154° a 155°. Disuelto en clorobenceno, el compuesto de fórmula 27 tiene una fluorescencia azul violeta muy intensa.

El compuesto de fórmula 25 también puede obtenerse a partir del compuesto de fórmula 15 mediante reacción con trietilfosfito, según se describe en el Ejemplo 2.

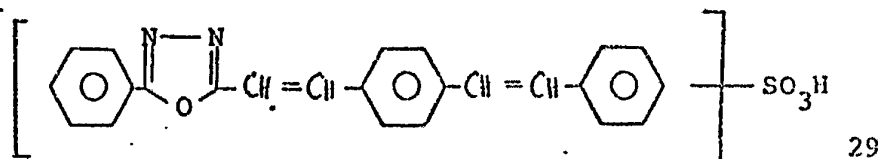
10 E J E M P L O 8

Se agita, durante 30 minutos a 70°, una solución de 17,6 partes del compuesto de fórmula 1 en 100 partes en volumen de ácido clorosulfónico, luego se la enfría y se la vierte sobre hielo, con lo cual precipita un producto amarillo. Este se filtra con succión,
15 se lava con agua helada y se seca. Se obtiene el compuesto de fórmula,



el cual se continúa reaccionando sin ulterior purificación.

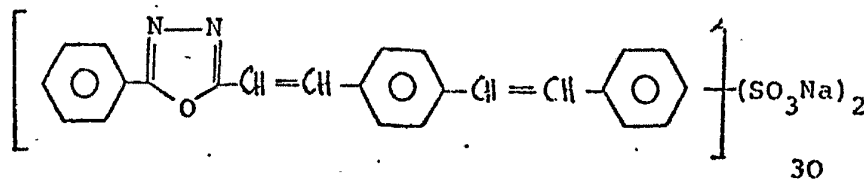
Se disuelven en caliente 5 partes del compuesto de fórmula 28 en 150 partes en volumen de piridina, luego se añaden, por gotas, 20 partes de agua y se calienta el conjunto bajo reflujo durante 15 minutos. Finalmente, la mezcla de la reacción se reduce en vacío, y el residuo se recrystaliza en n-butanol. Se obtiene el compuesto de fórmula,



en forma de una sal de piridinio.

EJEMPLO 9

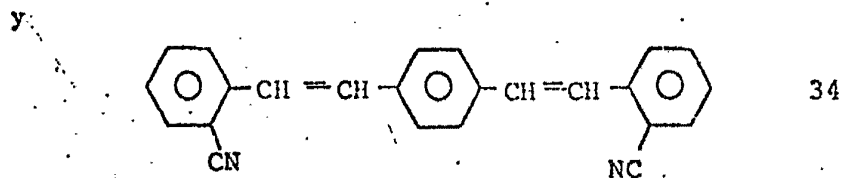
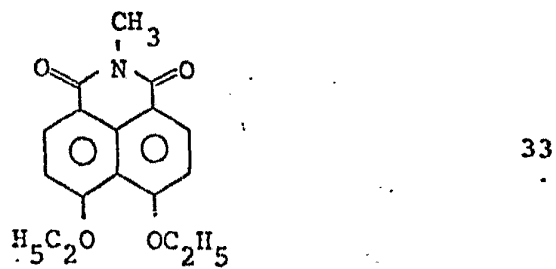
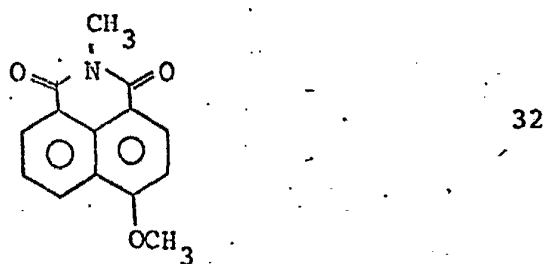
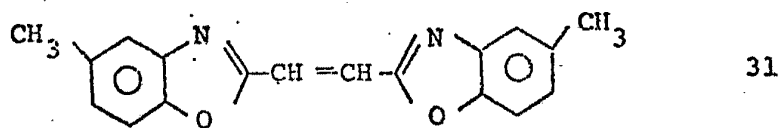
Se introducen, agitando, a temperatura ambiente, 39,3 partes del compuesto de fórmula 1w en 250 partes en volumen de oleum al 25%. Se agita la mezcla de la reacción durante 2 horas, luego se la vierte sobre 500 partes de hielo, con lo cual precipita un producto no sólido. Se neutraliza la mezcla en caliente con acetato de sodio a un pH de 6 a 7, luego se la enfría, las sales depositadas se filtran con succión y el producto de la filtración se evapora en vacío hasta sequedad. Se obtiene el compuesto de fórmula,



que todavía contiene sulfato de sodio y acetato de sodio.

El compuesto de fórmula 34 puede utilizarse, sin ulterior purificación, para el blanqueo de poliamida y de celulosa.

5 Los blanqueadores ópticos que figuran en los anteriores Ejemplos 1 a 7, en particular los blanqueadores ópticos de los Ejemplos 1, 2, 3 y 7, son particularmente apropiados para la combinación con blanqueadores rojizos, en especial con colorantes de las fórmulas



su aplicación es especialmente adecuada para el blanqueo óptico de poliéster.

EJEMPLO DE APLICACION A

Se mezclan juntamente 2 partes del compuesto de fórmula (6) con 2 partes de un aceite de ballena altamente sulfonado, 8 partes de dioctilfenilpolietilenooxi-hidroxi acetato de sodio, que
5 contiene 40 grupos etilenooxi en la molécula, y 80 partes de agua, y se somete la mezcla a molturación, por ejemplo en un molino de arena, hasta que las partículas tengan un tamaño de 0.5 a 2 μ .

100 partes de un tejido de poliéster (politereftalato de etileno) se introducen, a 50°, en un baño de la composición
10 siguiente:

3000 partes de agua

15 partes de un carrier comercial, por ejemplo orto-diclorobenceno,

2 partes de la dispersión arriba preparada.

15 Se lleva el baño hasta el punto de ebullición por espacio de 30 minutos, se deja hervir durante 45 minutos a temperatura de ebullición con reflujo, y luego se trata el tejido a 70° con un baño que tiene 1,5 g/l de éter octilfenil-decaglicólico (relación de baño 1:40; duración: 10 minutos). Después de recoger el tejido,
20 éste se aclara en caliente y se seca. El tejido de poliéster tratado de este modo es considerablemente más claro que el material de partida. Trabajando en un aparato cerrado a 120° - 130°, se consiguen efectos de blanqueo similares sin la adición de un carrier.

EJEMPLO DE APLICACION B

25 Se fularda a temperatura ambiente un tejido mixto de algodón/poliéster, por ejemplo algodón-politereftalato de etileno, con un licor de tratamiento que contiene 20 partes de la dispersión del blanqueador óptico preparado más arriba según el Ejemplo de aplicación A en 1000 partes de agua. Se exprime el tejido hasta
30 una absorción del 80%, se lo seca a 60° durante 30 minutos y luego se lo somete a un tratamiento termosol a 200° durante 1 minuto. El tejido tratado de este modo está considerablemente blanqueado,

presentando un efecto intenso, idéntico al descrito en el Ejemplo de aplicación A. Si, en lugar de un tejido mixto, se utiliza un tejido de poliéster puro ("Dacrón", "Terilén", "Diolén", etc.), el tratamiento termosol se realiza a temperaturas superiores a los 220°
5 consiguiendo con ello un blanqueo análogo al obtenido sobre el tejido mixto.

EJEMPLO DE APLICACION C

100 partes de un tejido de poliéster, por ejemplo politereftalato de etileno, se someten a un tratamiento durante 1 hora y media a 90° - 95° en un baño que contiene 3000 partes de agua,
10 6 partes de ácido fórmico al 85%, 6 partes de clorito de sodio al 80%, 5 partes de un carrier, por ejemplo una mezcla de triclorobenceno, y 2 partes de la dispersión descrita más arriba en el Ejemplo de aplicación A. Seguidamente se lava el tejido, se aclara
15 y se seca. El tejido tratado de este modo presenta un grado de blanco superior en comparación con un tejido blanqueado en condiciones similares pero sin la adición del compuesto de fórmula (6).

EJEMPLO DE APLICACION D

Se impregnan durante poco tiempo 50 partes de un tejido
20 de poliéster con una mezcla que consta de 250 partes en volumen de tricloroetileno y de 250 partes en volumen de clorobenceno en el cual había sido disuelto 0,2 parte del compuesto de fórmula (11). Se elimina el exceso de disolvente mediante centrifugación (absorción de disolvente de un 100% aproximadamente), y el tejido se seca
25 en vacío a 60°, y luego se lo trata con vapor a 120° - 130° durante 15 minutos. El tejido de poliéster tratado de este modo, presenta un grado de blanco superior en comparación a un tejido tratado en las mismas condiciones pero sin la adición de blanqueador.

Si, en lugar de un tejido de poliéster, se utiliza un tejido mixto de algodón/poliéster, por ejemplo algodón-diolen, se consigue un grado de blanco similar al antes mencionado.
30

EJEMPLO DE APLICACION E

En un autoclave agitador de acero inoxidable, provisto de enfriador descendiente, se calientan juntamente 1000 partes de dimetiltereftalato, 665 partes de etileno glicol, 0,55 parte de acetato de manganeso, 0,18 parte de trióxido de antimonio y 0,3 parte del compuesto de fórmula 18 o de fórmula 26. El metanol comienza a desdoblarse a 160° aproximadamente y este proceso dura 2 horas y media. Hacia el final, se incrementa la temperatura hasta 225° aproximadamente. A la fusión se le añaden a continuación 4 partes de dióxido de titanio y 0,3 parte de ácido fosfórico, se disminuye la presión en el contenedor de reacción hasta menos de 1 mm de Hg y se mantiene la temperatura a 290° hasta que se haya alcanzado el deseado grado de polimerización. El polímero obtenido de este modo se transforma en hilados según métodos conocidos, con una presión excesiva de 2 a 5 atmósferas (gas inerte). Los hilados de poliéster obtenidos tienen un elevado grado de blanco que es particularmente sólido al lavado y a la luz.

EJEMPLO DE APLICACION F

En un aparato mezclador se molturan 100 partes de granulado de poliéster juntamente con 0,02 parte del compuesto de fórmula 14 hasta obtenerse un polvo el cual se somete a un procedimiento de fundición por inyección. El material obtenido presenta una apariencia considerablemente mejorada en comparación con un material tratado sin la adición de blanqueador. Reemplazando el granulado de poliéster utilizado en este ejemplo por un granulado que se constituye de otras materias, por ejemplo de poliamida, de poliestireno, de polietileno o de acetato de celulosa, se obtienen productos blanqueados similarmente. Se consiguen resultados análogos si, en lugar del compuesto de fórmula 14, se utiliza el compuesto de fórmula 27.

EJEMPLO DE APLICACION G

Un tejido de fibra de poliamida (Perlón) se introduce en un baño a 60° (relación de baño 1:40), que contiene (en relación al peso del material) un 0,1% del blanqueador de fórmula 30, y, por
5 litro, 1 g de ácido acético al 80% y 0,25 g de un producto de adición de 30 a 35 moles de óxido de etileno y de 1 mol de alcohol de estearilo comercial. Se calienta el baño a temperatura de ebullición por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a punto de ebullición durante otros 30 minutos. Después de aclarar y de secar, el material presen-
10 ta un fuerte efecto de blanqueo con excelente solidez a la luz. Efectos de blanqueo similares se consiguen si, en lugar de un material de poliamida-6, se utiliza un tejido de poliamida-66 (nylon).

Finalmente, el procedimiento puede realizarse a alta temperatura, por ejemplo a 130° por espacio de 30 minutos. Para este
15 tipo de aplicación se recomienda añadir al licor 3 g/l de hidrosulfito.

Efectos similares se obtienen con el compuesto de fórmula 33 (sal de piridinio).

EJEMPLO DE APLICACION H

20 Un material de algodón blanqueado se introduce, a 20°, en un baño (relación de baño 1:25) que contiene (en relación al peso del material) 0,1 a 0,2% del blanqueador de fórmula 30. Se calienta el baño a 50° por espacio de 15 minutos, y luego se añaden,
25 por litro de licor, 5 g de sulfato de sodio cristalino. Al cabo de 15 minutos, el tejido se aclara durante corto tiempo y seguidamente se seca. El algodón tratado de este modo es más blanco que un tejido comparativo sin tratar.

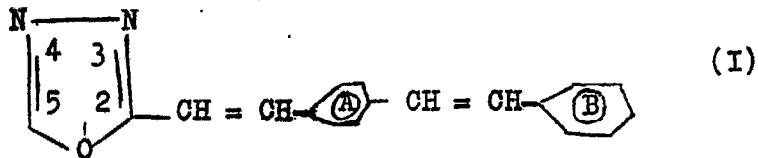
En resumen la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de estilbena de fórmula I:

5



10

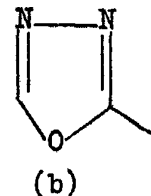
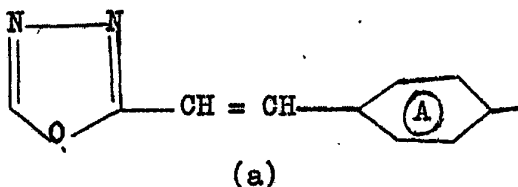
en la que el grupo oxadiazol puede ser sin sustituir o estar sustituido en la posición 5 por un sustituyente habitual en blanqueadores ópticos de la serie del 1,3,4-oxadiazolil-(2)-vinilo, y los ciclos A y B pueden estar sustituidos por sustituyentes no-cromafóricos, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

15



donde W_1 representa un radical seleccionado entre los de fórmula:

20



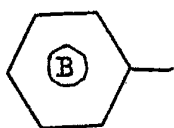
con un compuesto de fórmula:



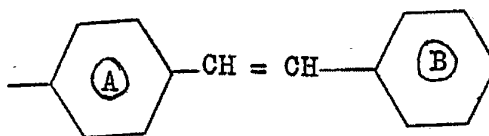
donde W_2 representa un radical seleccionado entre los de fórmula:

25

1



(c)

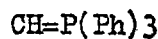
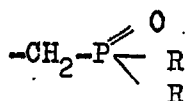
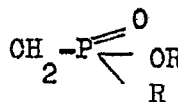
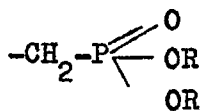


(d)

5

y donde una de Y e Y₂ significa un grupo aldehído o bien un derivado funcional de éste, mientras que el otro símbolo significa metilo, caboximetilo o un derivado funcional de carboximetilo, o significa un grupo de fórmula:

10



15

en las que R significa alquilo (C₁-5) o fenilo, con la condición de que cuando W₁ es un radical de fórmula (a), W₂ es un radical de fórmula (c) y cuando W₁ es un radical de fórmula (d).

20

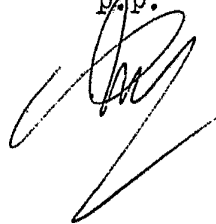
2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS DERIVADOS DE ESTILBENO.

25

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres
páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 octubre 1.976
BERNARDO UNGRIA

D.P.



5

10

15

20

25