

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 474.133	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 11 OCT. 1978	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO P 27 46 000.0	13 de Octubre de 1977	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE BIS-TRIAZOLILESTILBEND
--

(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
--

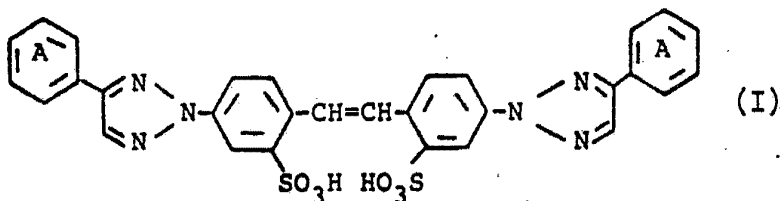
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES) Dr. Alfons Dorlars Dr. Otto Neuner
--

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE Gomez-Acebo

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de bis-triazolilestilbenos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula



5 donde los restos fenilo A pueden estar sustituidos por halógeno, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi.

Halógeno adecuado es bromo y, especialmente, cloro.

Preferentemente se emplea el procedimiento para la obtención del compuesto en el que los restos fenilo A no están ulteriormente sustituidos.

10 Los compuestos de fórmula (I) se conocen por la patente alemana 1 279 636 (patente US 3 485 831) como blanqueadores ópticos. Se obtienen por condensación de ácido 4,4'-dihidrazinoestilben-2,2'-disulfónico con α -oximinometilcetonas, aislamiento y secado de los

15 ácidos bis-(oximinohidrazono)-estilbendisulfónicos formados y ulterior ciclización bajo disociación de agua. En la patente alemana arriba mencionada se efectúa la ciclización con un exceso 30 hasta 40 veces molar (referido al ácido bis-(oximinohidrazono)-estilbendisulfónico) de anhídrido acético como medio de suspensión en presencia de acetato

20 sódico y reducidas cantidades de dimetilformamida, calentando durante unas 8 horas a 105°C. Los rendimientos del procedimiento se encuentran en un 30 hasta 40 % de la teoría.

No han faltado ensayos para obtener los ácidos bis-triazolil-estilbendisulfónicos de fórmula (I) en mayores rendimientos

25 y pureza satisfactoria de las bis-oximinohidrazonas mencionadas. Los procedimientos descritos a continuación presentaron sin embargo al

aplicarlos a escala industrial siempre dificultades, lo que impedia considerablemente el aprovechamiento económico de los compuestos de fórmula (I).

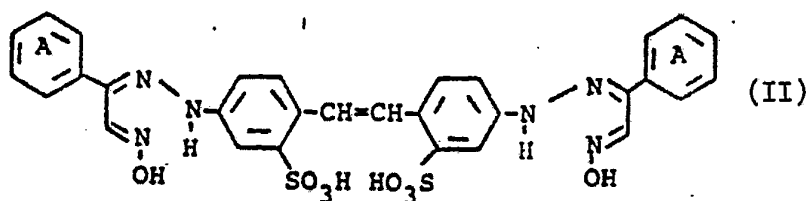
5 Según el procedimiento de la publicación alemana DAS 1 670 914 (Patente US 3 666 758) se calientan las oximinohidrazonas en úrea fundida durante 1,5 hasta 2 horas a 130 hasta 165°C. Los rendimientos en el caso de los compuestos de mono-triazolilo, que por lo general buenos, no se alcanzan con los ácidos bis-triazolil-estilben-disulfónicos de fórmula (I). En este procedimiento también es desven-
10 tajoso que de las oximinohidrazonas se formen cantidades considerables de productos secundarios amarillos que impurifican la sustancia activa y cuya eliminación exige costosas operaciones de purificación, y que el procedimiento libere grandes cantidades de amoníaco de la úrea fundida, que se han de recoger por lavadores de gases de salida adi-
15 cionales.

Este procedimiento se pudo mejorar mediante la variante de la publicación alemana DCS 2 242 784 efectuando la reacción con una cantidad mas reducida de úrea en agua o metanol acuoso. Si bien el procedimiento es de realización más sencilla y suministra mayores
20 rendimientos que la fusión de úrea, sin embargo tampoco en este caso se pueden aplicar a la producción industrial los buenos resultados logrados en escala de laboratorio.

La sustitución de la úrea por otros medios de acilación tal y como se propone en la publicación alemana DCS 2 210 261 (patente US 3 965 094) por isocianatos y pirocarbonatos, da de hecho par-
25 cialmente mejores rendimientos, pero el ahorro así logrado queda mas que compensado por los costes mas elevados para la obtención de estos medios de acilación o bien para la eliminación de los productos secundarios que se forman de estos medios de acilación.

30 Seguía por lo tanto existiendo la necesidad hacia un

procedimiento económico para la obtención de los blanqueadores ópticos de la fórmula (I). Se ha descubierto, ahora que los compuestos de bis-triazolil-estilbeno de fórmula (I) se pueden obtener en alta pureza, con buenos rendimientos y en forma industrial económica si oximinohidrazonas de fórmula



donde A puede estar sustituido como más arriba indicado, se hacen reaccionar en presencia de úrea y disolventes polares a temperaturas de 10 hasta 60°C, preferentemente 25 hasta 45°C, con anhídridos de ácidos carboxílicos inferiores y la mezcla de reacción, en caso dado, se calienta a continuación a 70 hasta 90°C.

Las oximinohidrazonas de fórmula (II) son conocidas. Se obtienen fácilmente por condensación de ácido 4,4'-dihidrazino-estilben-2,2'-disulfónico con las correspondientes oximinometilarilcetonas. Según el procedimiento de la presente invención no es necesario un aislamiento intermedio de las oximinohidrazonas así obtenidas, más bien se puede realizar la ciclización una vez terminada la condensación sin interrupción del proceso de fabricación.

Como anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores entran en consideración los anhídridos de ácidos carboxílicos sencillos como también mixtos con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, anhídrido de ácido fórmico-ácido acético, anhídrido de ácido propiónico y, preferentemente, anhídrido acético.

Los disolventes polares pueden ser alcoholes, éteres, ésteres, amidas de ácido carboxílico, sulfóxidos, sulfonas y fosforoamidas, por ejemplo, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, acetato

de glicolmetiléter, glicoldimetiléter, metanol, etanol, n- e i-propa-
nol, butanol, glicol, glicolmonometiléter, glicolmonoetiléter, digli-
col, diglicolmonometil- y -etiléter, tri- y tetraglicol, así como
sus monoalquiléteres.

5 La úrea a emplear según la presente invención no actúa
bajo las presentes condiciones de reacción como agente de acilación,
contrario a los procedimientos de las publicaciones alemanas DAS 1670
914 y DCS 2 242 784.

10 Para la ciclización de un mol de compuesto de fórmula
(II) se emplean 2 moles de anhídrido; convenientemente se trabaja
sin embargo con un exceso de anhídrido, es decir, por 1 mol de compues-
to a ciclizar (II) se emplean 2 hasta 4 moles de anhídrido. Excesos
mayores no molestan, pero por razones económicas no son de recomendar.

15 Referido a la cantidad de oximinohidrazona se emplea
1 hasta 4 veces la cantidad de mezcla de úrea y disolvente polar, que
se compone de un 10 hasta 90 % en peso de úrea y 90 hasta 10 % en peso
de disolvente polar. La mezcla de reacción puede contener además hasta
un 50 % de agua, referido a la cantidad de oximinohidrazona. Se debie-
ran evitar mayores cantidades de agua en la mezcla de reacción para
20 no impedir sensiblemente los rendimientos en triazol. Por otra parte
tampoco es imprescindible trabajar sin agua, pudiéndose emplear los
productos previos, el ácido dihidrazinoestilbendisulfónico y la oximi-
nocetona en cada caso empleada, necesarios para la obtención de la o-
ximinhidrazona sin secar, como pastas de prensado aún húmedas, conte-
25 niendo un 20 hasta 30 % de agua. En los productos de partida contien-
do mayores cantidades de agua se extrae como mínimo una parte del
agua bajo presión más reducida. La concentración de la oximinohidrazo-
na en el preparado de ciclización se seleccionará lo mas alta posi-
ble; quedará solamente limitada por la exigencia hacia una buena mez-
30 cla y agitabilidad del preparado de reacción durante la adición del

anhídrido de ácido carboxílico. El empleo de un mecanismo agitador eficaz adecuado es por lo tanto de especial importancia. Naturalmente se puede trabajar también bajo condiciones de mayor dilución elevando la proporción de producto/disolvente/úrea sin que por ello se obtengan peores rendimientos o productos menos puros. Sin embargo esto no es recomendable por razones económicas. Por el contrario, la adición de emulsionantes eficaces, por ejemplo, del tipo fenolpoliglicoléter, fenolpoliglicoléter alquilado y de sus semiésteres de ácido sulfúrico, puede ser de utilidad.

Para la realización práctica del procedimiento se procede, por ejemplo, introduciendo y agitando ácido dihidrazinoestilben-disulfónico como pasta húmeda en una mezcla de alcohol-úrea presentada y después de la determinación de contenido analítica, agregando la cantidad calculada de oximinocetona. Tan pronto como esté terminada la condensación se enfría bajo agitación a 20 hasta 35°C y mediante goteado de lejía alcalina se ajusta el pH a un valor entre 7 y 10, preferentemente entre aproximadamente 8,0 y 8,5 (determinado con el electrodo de vidrio). Bajo mantenimiento de este valor y de la temperatura se gotea un ligero exceso sobre la cantidad molar correspondiente a la oximinocetona de anhídrido de ácido carboxílico bajo agitación. Se cicliza así la parte principal de los grupos oximino a triazol; para ciclizar también las últimas partes y para alcanzar además una forma cristalina favorable, fácilmente filtrable, se calienta la mezcla, después de un breve tiempo de agitación ulterior, a 70 hasta 90°C, en caso deseado, después de agregar agua. Al emplear un alcohol de bajo punto de ebullición, tal como metanol o etanol, éste se puede separar por destilación, en caso dado a través de una columna de separación, y volver a ser empleado. El producto de reacción de fórmula (I), presente como suspensión naranja-amarillo, se puede aislar entonces fácilmente a través de una prensa de filtro. A continuación se purifica en

forma en si conocida. A continuación se puede transformar, según la finalidad de empleo, en el ácido libre o en otra sal.

Los compuestos de fórmula (I), así como sus sales alcalinas, representan valiosos blanqueadores para textiles y agentes de lavado.

Ejemplo 1

En una caldera de acero VA de 1 m³ de capacidad, calentable se agregan a 82 kg de diglicolmetiléter, bajo agitación, 80 kg de ácido 4,4'-dihidrazinoestilben-2,2'-disulfónico al 70 % (pasta de prensado húmeda). Después se agregan 82 kg de urea y 29 kg de acetato potásico anhidro. Tan pronto como se haya formado una suspensión homogénea se agregan, continuando la agitación, 56,5 kg de oximinacetofenona al 75 % (material húmedo del filtro). El contenido de la caldera se calienta a 50°C; se ajusta lentamente un pH de 4,8 hasta 5,0. La mayor parte del agua arrastrada se separa por destilación después de aplicar un vacío de unos 25 mbar. Esta temperatura se mantiene hasta terminar la condensación (aproximadamente 1 hora); finalmente se agrega 1 kg de un sulfonato de aralquil-fenolpoliglicoléter, disuelto en 1,5 litros de agua, la suspensión de color naranja de la oximinohidrazona se enfría a 28 hasta 32° y el pH se ajusta a 7,8 - 8,2 mediante goteado de lejía potásica al 50 %. Bajo mantenimiento de esta temperatura (enfriamiento) y de este pH (goteado de lejía potásica) se vierten lentamente 32 kg de anhídrido acético en el transcurso de 1 1/2 horas y se sigue agitando aún durante 1/2 hora. Después de agregar 500 litros de agua se calienta la mezcla a 80 hasta 90°C y se sigue agitando durante 1 hasta 2 horas a esta temperatura. Después se deja enfriar a 75°C, el contenido de la caldera se pasa a través de una prensa de filtro, se lava con 300 litros de solución al 3 % de cloruro potásico y finalmente con 140 litros de agua. Se obtienen unos 300 kg de

una pasta de prensado amarillenta que se purifica en forma conocida disolviendo y precipitando en lejía potásica diluida, acuosa, caliente. Después de secar se obtienen así 87,5 kg de la sal di-potásica de fórmula (I) (Anillo A sin sustituir) como producto al 93,5 %.

5 Rendimiento: 83 % de la teoría.

Rendimientos similarmente buenos se obtienen si el diglicolmetiléter se sustituye por la misma cantidad de glicoldimetiléter, acetato de glicolmetiléter o dimetilformamida.

Ejemplo 2

10 En un matrás de vidrio, de 10 litros de capacidad, dotado de un agitador eficaz bueno, se introducen en una mezcla presentada de 1 kg de úrea y 1 litro de metanol, bajo agitación, 400 g de ácido 4,4'-dihidrazinoestilben-2,2'-disulfónico (ql 100 %) como pasta aproximadamente al 75 %. Se introducen primeramente 135 g de acetato

15 sódico y después 304 g de oximinoacetofenona (al 100 %) como producto húmedo, aproximadamente al 80 %. Después de agitar durante unas 2 horas a 50°C y un pH de 4,7 hasta 5,0 (medido con el electrodo de vidrio) ha terminado la condensación. Se enfría a unos 30°C y a esta temperatura se ajusta el pH con lejía potásica al 50 % a 7,6 hasta 8,0. Man-

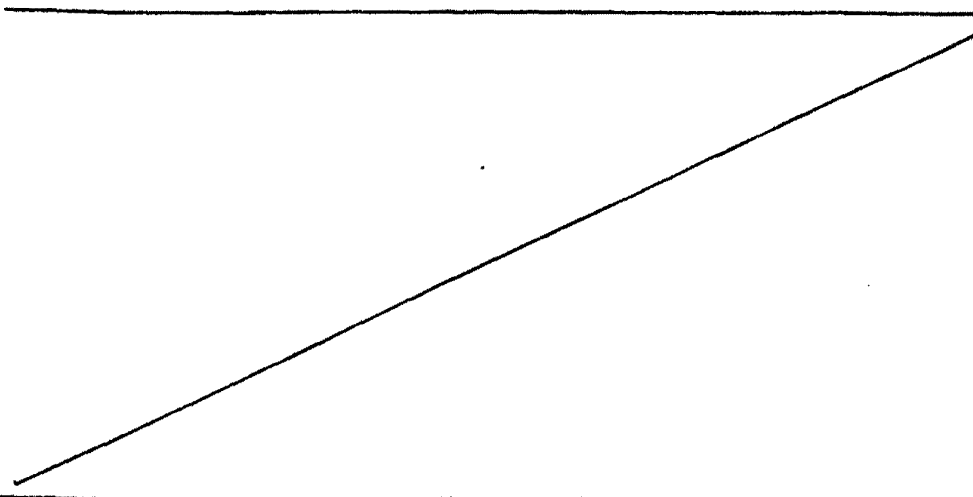
20 teniendo estas condiciones (enfriamiento exterior, goteado de lejía potásica) se gotean en el transcurso de una hora, bajo buena agitación, 240 g de anhídrido acético. Se sigue agitando durante unos 15 minutos, manteniéndose la mezcla de reacción de color naranja muy bien agitable. Después se vierten 3 litros de agua ajustándose con lejía potásica un pH de 7,5, y la mezcla se calienta, bajo ulterior agi-

25 tación, lentamente hasta 90 - 98°C, separándose por destilación metanol acuoso y amoniacal, que se puede volver a emplear después de una rectificación. Finalmente se deja enfriar a 80 hasta 85°C, el producto naranja-amarillo se separa por succión, selava con 3 litros de so-

lución al 2 % de sal común y se agregan 1,5 litros de agua fría. Se obtienen 2,4 kg de una pasta acuosa que para su ulterior purificación se disuelve hirviendo en 8 litros de agua bajo adición de 20 cc de lejía sódica al 40 %. Se hierve durante 2 horas bajo refrigeración por reflujo y después se agregan 500 g de cloruro sódico. A continuación se deja enfriar a 85°C, los cristales amarillos precipitados se separan por succión y se lavan con 3 litros de solución de sal común al 1 %. Después de secar se obtienen 590 g de sal disódica al 91 % de fórmula (I) (A no ulteriormente sustituido), lo que corresponde a un rendimiento del 80 % de la teoría.

Resultados similares se obtienen si aproximadamente la mitad de la lejía potásica se sustituye por lejía sódica. Si en lugar de la oximinoacetofenona se emplean 336 g de p-metiloximinoacetofenona, 370 g de p-cloroximinoacetofenona o 365 g de p-metoximinoacetofenona se obtienen los compuestos de fórmula (I) sustituidos en la posición p de A por metilo, cloro o metoxi, en rendimientos comparables.

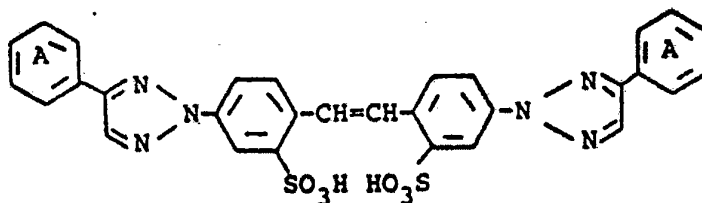
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no afecten su principio fundamental.



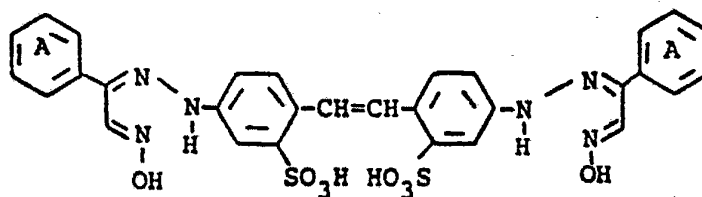
Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de compuestos de bis-triazolilestilbena, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula

5



donde los restos fenilo A pueden estar sustituidos por halógeno, C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxi, a partir de compuestos de bis-oximinohidrazonoestilbena de fórmula



10

caracterizado porque los compuestos de bis-oximinohidrazonoestilbena se hacen reaccionar en presencia de úrea y disolventes polares a temperaturas de 10 hasta $60^{\circ}C$ con anhídridos de ácidos carboxílicos inferiores.

15

2. Procedimiento para la obtención de compuestos de bis-triazolilestilbena, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 11 OCT. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACESS Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

