

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



19 ES	11 21	NUMERO <b>480216</b>	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>04. MAY 1979</b>	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO  P 28 20 322.7	32 FECHA <b>CADUCADO</b> 10-5-1978	33 PAIS <b>R.F.A.</b>
---	--	--------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C07D</b>	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS DE ESTILBENO"
--

71 SOLICITANTE (S)  HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  (HOE 78/F 089)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-6230 Frankfurt/Main 80, R.F.A.
---

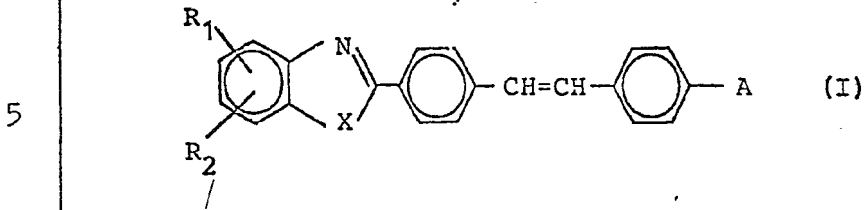
72 INVENTOR (ES) Dr. Rüdiger Erckel y Günter Rösch
---

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

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P-71.432)
---

jga

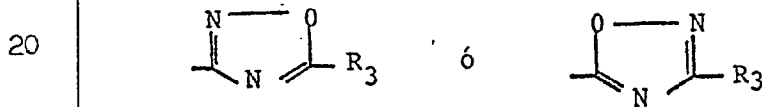
Objeto de la invención son compuestos de la fórmula general I



donde X significa O ó S,  $R_1$  y  $R_2$  significan radicales iguales o diferentes de entre el grupo de átomos de hidrógeno, flúor o cloro, grupos fenilo, alcoholo inferiores, alcoxi inferiores, dialcoholamino inferiores, trialcoholamónio inferiores, acilamino, o grupos carboxi o sulfo eventualmente modificados funcionalmente, pudiendo representar dos radicales  $R_1$  y  $R_2$  contiguos conjuntamente también un grupo fenileno, un grupo alcoholeno inferior o un grupo 1,3-dioxapropileno, y A significa un grupo de la fórmula

10

15



representando  $R_3$  un grupo  $\alpha$ -,  $\beta$ - ó  $\gamma$ -piridilo, piridilmetileno, tiofenilo, furanilo, benzofuranilo, pirazinilo, pirimidinilo o piridazinilo.

25

Tienen especial interés los compuestos de la fórmula I, en donde A, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> poseen los significados mencionados anteriormente, X significa un átomo de oxígeno y R<sub>3</sub> un grupo  $\alpha$ - ,  $\beta$ - o  $\gamma$ -piridilo, piridilmetileno, tiofenilo, 5 pirazinilo, pirimidinilo o piridazinilo.

Son preferidos también los compuestos de la fórmula general I, en donde X significa oxígeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan en posiciones 5, 6 y 7 átomos de hidrógeno o de cloro, alcohilo-(C<sub>1</sub> -C<sub>4</sub>), fenilo o conjuntamente un anillo fenilo 10 condensado y R<sub>3</sub> en el grupo A significa un grupo  $\alpha$ - ó  $\beta$ -piridilo, tiofenilo, furanilo, benzofuranilo o piridilmetileno.

Como otro subgrupo adicional tienen interés especial los compuestos de la fórmula general I, en donde X significa 15 un átomo de oxígeno, R<sub>1</sub> significa en posición 5 un átomo de hidrógeno o de cloro, un grupo metilo o fenilo, R<sub>2</sub> significa un átomo de hidrógeno, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan ambos un grupo metilo en posiciones 5,6 ó 5,7, y R<sub>3</sub> significa en el grupo A un grupo  $\alpha$ - o  $\beta$ -piridilo, tiofenilo, furanilo, 20 benzofuranilo o piridilmetileno.

Además de estos subgrupos pueden formarse a partir de los significados individuales para los símbolos X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, A y R<sub>3</sub> cualesquiera otros subgrupos. Se entiende que median 25 te la formación de tales nuevos subgrupos no se pretende

la inserción de nuevo material en el sentido de 35 U.S.C. 132.

Por el concepto "grupos carboxi o sulfo funcionalmente modificados" han de entenderse los siguientes:

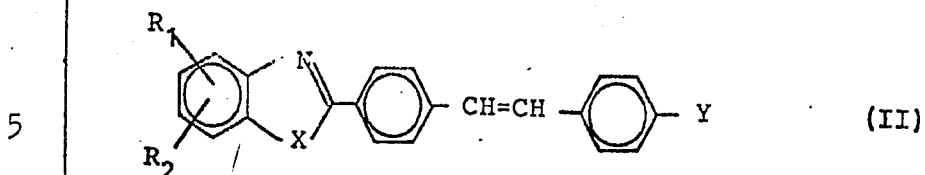
5 Grupos ciano, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, monoalcoholcarboxamida y dialcoholcarboxamida, éster de ácido sulfónico y monoalcoholulfonamida o dialcoholulfonamida.

En particular entran en consideración, por ejemplo, para 10  $R_1$  y  $R_2$  los siguientes radicales: metilo, etilo, n- o iso-propilo, n- o iso-butilo, pentilo, hexilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi, dimetilamino, dietilamino, trimetilamonio, trietilamonio, acetilamino, ciano,  $-SO_3H$ , carboxilo, carbo-metoxi, -etoxi, -propoxi, 15 -butoxi y los correspondientes grupos en la serie de los grupos éster alcohólico de ácido sulfónico, metil-, etil-, propil-, butil-carboxamida y los correspondientes grupos en la serie de las alcoholulfonamidas y los correspondientes grupos dialcoholcarbonamida o dialcoholulfonamida.

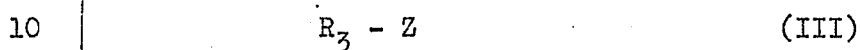
20 Dos grupos  $R_1$  y  $R_2$  contiguos pueden formar conjuntamente también un anillo fenilo o ciclohexilo condensado. Dentro del significado de X son preferidos todos los compuestos que contienen el grupo benzoxazolilo ( $X=O$ ).

Objeto de la invención es además un procedimiento para la 25 preparación de los compuestos de la fórmula I, que se ca-

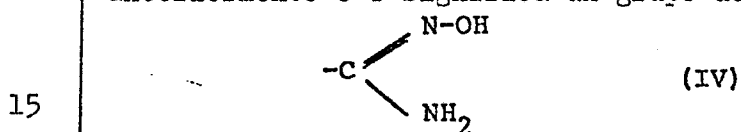
racteriza porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general II



con un compuesto de la fórmula general III



en donde  $R_1$ ,  $R_2$ , X y  $R_3$  tienen los significados indicados anteriormente e Y significa un grupo de la fórmula IV



representando Z al mismo tiempo un grupo de la fórmula V



20 o Y significa un grupo de la fórmula V, y Z es al mismo tiempo un grupo de la fórmula IV.

En el primer caso se obtienen los compuestos de la fórmula I que contienen un grupo 1,2,4-dioxazolilo-3, y en el segundo caso los compuestos contienen el grupo 1,2,4-dioxazolilo-5. La reacción se efectúa preferentemente en pre-

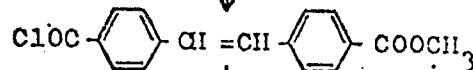
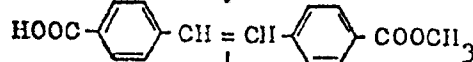
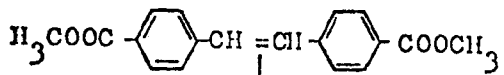
25

sencia de un agente fijador de ácidos en un disolvente inerte a temperaturas de 20<sup>o</sup>-200<sup>o</sup>C. Como disolventes para la reacción son adecuados por ejemplo clorobenceno, di-  
o triclorobenceno y especialmente dimetilformamida, N-me-  
5 tilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o nitrobenzoceno. Como agentes fijadores de ácidos pueden emplearse por ejemplo carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, trietilamina o etildiisopropilamina.

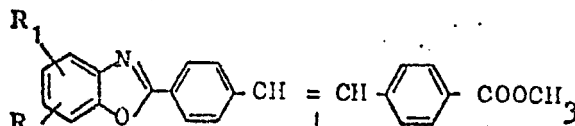
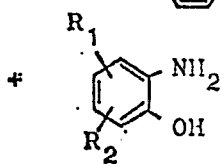
Los compuestos de la fórmula II, en donde Y significa un  
10 grupo de la fórmula IV, se obtienen a partir de los correspondientes nitrilos mediante reacción con hidroxilamina, preferentemente en alcoholes o N-metilpirrolidona. Los correspondientes nitrilos son conocidos de la bibliografía o pueden ser preparados según procedimientos conocidos de  
15 la bibliografía (solicitud japonesa Sho 42-21013, patente de los Estados Unidos 3.577.411, DE-OS 20 00 027). Por ejemplo el ácido benzoxazolilestilbencarboxílico correspondientemente sustituido puede ser transformado en la amida según procedimientos en sí conocidos de la bibliografía  
20 pasando por el cloruro de ácido y esta amida puede hacerse reaccionar igualmente según procedimientos en sí conocidos de la bibliografía, mediante reacción con un agente separador de agua, para formar el nitrilo. Los compuestos de partida de la fórmula II, donde Y significa un grupo de  
25 la fórmula IV, pueden prepararse también según el procedi-

miento indicado en Chem. Rev. 62 (1962), páginas 155 y si-  
 guientes. Según este procedimiento pueden prepararse tam-  
 bién de manera análoga los compuestos de partida de la  
 fórmula III, en los que Z representa un grupo de la fór-  
 mula IV. Los compuestos de partida de la fórmula II, don-  
 5 de Y es un grupo de la fórmula V, se obtienen por medio  
 de las siguientes etapas de reacción, conocidas en sí pa-  
 ra un experto:

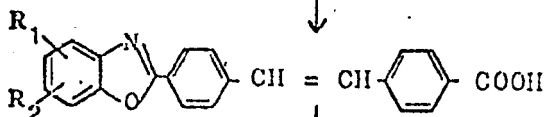
10



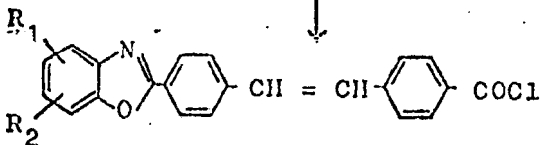
15



20



25



- Con los productos de reacción de los procedimientos precedentes pueden efectuarse otras transformaciones conocidas en sí, por ejemplo las transformaciones que, partiendo de moléculas que contienen grupos sulfo o carboxi, llevan a
- 5 compuestos con grupos sulfo o carboxi modificados funcionalmente, o las transformaciones de tales grupos en otros grupos de este tipo o en los ácidos libres. Además de ello, se pueden introducir por ejemplo también de manera conocida grupos clorometilo o se pueden oxidar grupos metilo.
- 10 Igualmente se hacen posibles halogenaciones y otras reacciones de los átomos de halógeno introducidos, por ejemplo el intercambio de cloro o de bromo por la función amina. Los nuevos compuestos de la fórmula I son sustancias casi
- 15 incoloras, fluorescentes, que son adecuadas como aclaradores ópticos.
- Como sustratos a aclarar se mencionarán por ejemplo los siguientes materiales: barnices, fibras naturales o sintéticas, 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, cintas o cuerpos moldeados a base de tales materiales.
- 20
- 25 Los compuestos conformes a la invención, insolubles en

agua, pueden pasar a utilizarse disueltos en disolventes orgánicos o pueden ser utilizados en dispersión acuosa, ventajosamente con ayuda de un agente dispersante. Como agentes dispersantes entran en consideración por ejemplo jabones, poliglicoléteres, que se derivan de alcoholes grasos, de aminas grasas o de alcohilfenoles, lejías residuales del procedimiento al sulfito de obtención de celulosa o productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos, eventualmente alcohilados, con formaldehido.

5

10 Compuestos de la fórmula general I pueden ser añadidos también a agentes de lavado. Estos pueden contener los materiales de carga y 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, estabilizadores de espuma, tales como alcanolamidas de ácidos grasos superiores o formadores de complejos, tales como sales solubles de ácido etilendiaminotetraacético o de ácido dietilentriaminopentaacético, así como agentes blanqueadores químicos, tales como perboratos o percarbonatos.

15

20 El aclaramiento del material fibroso con el baño acuoso o eventualmente orgánico de agente aclarador se efectúa según el procedimiento de impregnación con agotamiento del agente a temperaturas con preferencia de aproximadamente

25 20° hasta aproximadamente 150°C o en condiciones del pro-

cedimiento Thermosol, siendo impregnado o rociado el material textil con la solución o dispersión de agente aclarador, y exprimido entre rodillos hasta un contenido de humedad residual de aproximadamente 50 hasta 120 %.

5 A continuación el material textil es sometido durante aproximadamente 10 hasta aproximadamente 300 segundos a un tratamiento de temperatura, preferentemente por medio de calor seco a aproximadamente 120° hasta aproximadamente 240°C. Este proceso de tratamiento Thermosol puede combinarse también con otras operaciones de aprestamiento, por ejemplo con el aprestamiento con resinas artificiales con el fin de obtener la facilidad de cuidado.

10 Además, los compuestos conformes a la invención pueden añadirse a materiales orgánicos de alto peso molecular antes o durante su conformación. Así, pueden añadirse a las masas de moldeo por compresión por ejemplo en la fabricación de películas, láminas, bandas, cintas o cuerpos moldeados, o pueden disolverse en la masa para hilatura antes de hilar. Compuestos adecuados pueden añadirse también a los materiales de partida de bajo peso molecular antes de la policondensación o polimerización, tal como en el caso de poliamida-6, poliamida-6,6 o de ésteres lineales del tipo de poli(tereftalato de etilenglicol).

20 Compuestos conformes a la invención, que están sustituidos con uno o preferentemente dos grupos carboxi o carbalcoxi,

25

5 pueden ser unidos a moléculas de poliésteres lineales y a poliamidas sintéticas por medio de un enlace de éster o de amida, si son añadidos en condiciones adecuadas a estos materiales o preferentemente a sus sustancias de partida. Los aclaradores anclados de esta manera por medio de un enlace químico en el sustrato se distinguen por una solidez extraordinariamente elevada frente a la sublimación y a los disolventes.

10 La cantidad de los compuestos de la fórmula general I a emplear conforme a la invención, referida al material que ha de ser aclarado ópticamente, puede oscilar dentro de amplios límites, según el sector de utilización y el efecto deseado. Puede ser determinada fácilmente por medio de ensayos y se encuentra por lo general entre aproximadamente 15 te 0,01 y aproximadamente 2 %.

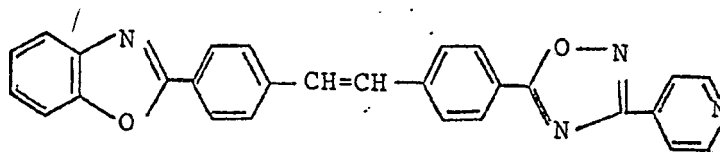
Los datos sobre partes y porcentajes se refieren a continuación al peso, si no se menciona lo contrario.

#### Ejemplo 1

20 En 100 ml de dimetilformamida se disponen previamente 3,4 g ( 0,024 moles) de piridin-4-amidoxima y se incorporan 7,2 g ( 0,02 moles) de cloruro de ácido 4'-benzoxazolil-2-estilben-4-carboxílico. A continuación se agita durante 25 te 1 hora a temperatura ambiente y durante 2 horas a re-

flujo. Se filtra con succión a temperatura ambiente y el residuo de filtración es lavado posteriormente con dimetilformamida y metanol. Después de secar se obtienen 7,8 g ( 87,6 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

5



10 en forma de un polvo de color amarillo claro, el cual después de recristalizarse en N-metilpirrolidina con clarificación con carbón animal manifiesta una transición de líquido a cristalino a 274-275°C y se fundiría a 281°C.

Calculado C 76,0 %, H 4,1 %, N 12,7 %

15 Hallado C 75,8 %, H 4,2 %, N 12,8 %

Absorción máxima = 367 nm

(en dimetilformamida) = 74.500

Fluorescencia: máxima = 432 nm

(en dimetilformamida)

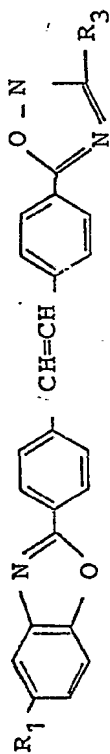
20 La piridin-4-amidoxima utilizada se obtiene de la siguiente manera:

70 g ( 1 mol) de cloruro de hidroxilamonio se disponen previamente en 500 ml de metanol y se añade una solución de 54 g ( 1 mol) de metilato de sodio en 500 ml de metanol.

25 Después de aproximadamente 30 minutos se separa por filtra

- ción del cloruro de sodio, se añaden al filtrado 41,6 g ( 0,4 moles) de nitrilo de ácido piridin-4-carboxílico y se agitan a reflujo durante 24 horas. A continuación se separa el metanol por destilación y el residuo, con clarificación con tierra de blanqueo es recristalizado en 2.000 ml de isopropanol. Se obtienen 49,1 g ( 89,5 % de la teoría o respecto a nitrilo utilizado) de piridin-4-amidoxima con un punto de fusión de 207-208°C, la cual se hace reaccionar sin purificación adicional.
- 5
- 10 De manera análoga se obtienen los compuestos expuestos en la tabla siguiente.



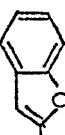
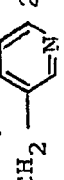
26039



Nº. de orden	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	P. de fusión* (°C)	Absorción (medida en DMF)		Fluorescencia (medida en DMF) max (nm)
				max (nm)	ε	
2	CH <sub>3</sub>		261-263	368	75200	442
3	H		260-262	367	-	431
4	CH <sub>3</sub>		270-273	369	76700	483
5	H		261-262	367	74200	431
6	CH <sub>3</sub>		251-260	368	76100	436
7	H		297-298	368	74700	429

26039

(Continuación)

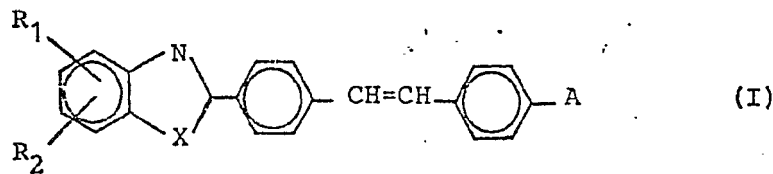
Nº. de orden	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	P. de fusión* (°C)	Absorción max (nm)	(medida en DMF) ε	Fluorescencia (medida en DMF) max (nm)
8	CH <sub>3</sub>		299-300	369	76300	435
9	H		267-268	367	74700	431
10	H		273-274	367	-	433
11	H		260-267	366	72300	428

\* está indicado el margen de la transición de líquido a cristalino

REIVINDICACIONES

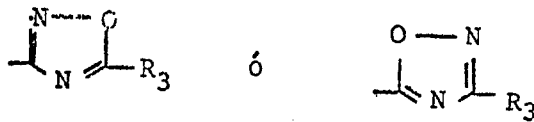
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevo compuesto de estilbeno de la fórmula general I

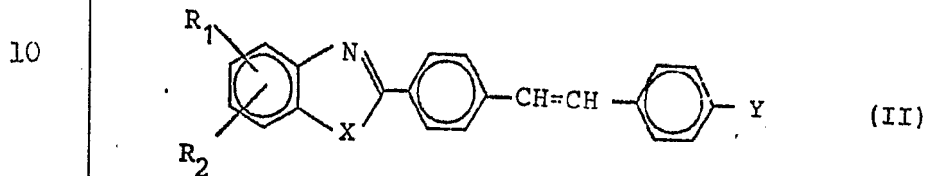


15 donde X significa O ó S,  $R_1$  y  $R_2$  significan radicales iguales o diferentes de entre el grupo de átomos de hidrógeno, flúor o cloro, grupos fenilo, alcoholo inferiores, alcoxi inferiores, dialcoholamino inferiores, trialcoholamónio inferiores, grupos acilamino o grupos carboxi o

20 sulfo eventualmente modificados funcionalmente, pudiendo representar dos radicales  $R_1$  y  $R_2$  contiguos conjuntamente también un grupo fenileno, un grupo alcoholeno inferior o un grupo 1,3-dioxapropileno, y A significa un grupo de la fórmula



5 representando  $R_3$  un grupo  $\alpha$ - ,  $\beta$ - ó  $\gamma$ -piridilo, piridilmetileno, tiofenilo, furanilo, benzofuranilo, pirazinilo, pirimidinilo o piridazinilo, que se caracteriza porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general II



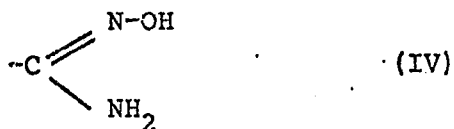
con un compuesto de la fórmula general III

15



teniendo  $R_1$ ,  $R_2$ , X y  $R_3$  los significados arriba indicados, y significando Y un grupo de la fórmula IV

20



25

representando Z al mismo tiempo un grupo de la fórmula V

-COCl

( V )

5 o significando Y un grupo de la fórmula V y siendo Z al mismo tiempo un grupo de la fórmula IV.

2a.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1a, que se caracteriza porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula III, en donde A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Y y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1a, X significa un átomo de oxígeno y R<sub>3</sub> un grupo  $\alpha$ - ,  $\beta$ - ó  $\gamma$ -piridilo, piridilmetileno, tiofenilo, pirazinilo, pirimidinilo o piridazinilo.

3a.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1a, que se caracteriza porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula III, en donde A, Y y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1a, en donde X significa oxígeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan en posiciones 5 y 7 átomos de hidrógeno o de cloro, alcoholo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo o conjuntamente un anillo fenilo no condensado y R<sub>3</sub> significa un grupo  $\alpha$ - ó  $\beta$ -piridilo, tiofenilo, furanilo, benzofuranilo o piridilmetileno.

4a.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1a, que se caracteriza porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula

5 III, en donde A, Y y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª, en donde X significa un átomo de oxígeno, R<sub>1</sub> significa en posición 5 un átomo de hidrógeno o cloro, un grupo metilo o fenilo, R<sub>2</sub> significa un átomo de hidrógeno o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan ambos un grupo metilo en posiciones 5,6 ó 5,7 y R<sub>3</sub> significa en el grupo A un grupo  $\alpha$  - ó  $\beta$  -piridilo, tiofenilo, furanilo, benzofuranilo o piridilmetileno.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque la reacción se realiza en presencia de un agente fijador de ácidos en un disolvente inerte a temperaturas de 20° hasta 200°C.

15 6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS DE ESTILBENO".

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

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

Madrid, 04. MAY 1979

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poder.