



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.05.75 (P. 180593)

Pierwszeństwo: 23.05.74 dla zastrz. 6
17.12.74 dla zastrz. 5
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

Int. Cl.² D06L 3/12

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Sandoz Aktiengesellschaft, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób optycznego wybielania

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób optycznego wybielania przy zastosowaniu jako wybielaczy optycznych pochodnych furanu, a mianowicie 2-(2)-benzimidazoliofuranów podstawionych w pozycji 5 pierścienia furanowego rodnikiem 1-arylopirazoliowym-3 lub -4 lub -5, rodnikiem pirazoliowym-1 albo rodnikiem 2-arylo-vic-triazoliowym-4, występujących w postaci wolnej zasady, soli addycyjnej z kwasami lub czwartorzędowej soli amoniowej.

Związki będące wybielaczami optycznymi mogą zawierać różne podstawniki, które dobiera się tak, aby nie wpływały ujemnie na wybielające właściwości tych związków ani materiałów poddawanych wybielaniu, przy czym odpowiednie przykłady podano w dalszej części opisu.

Przedstawicielami takich związków są związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, chlor, fluor lub grupę alkoksykarbonylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, R_4 oznacza wodór, rodnik fenyłowy, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla niepodstawiony lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla zawierający podstawnik taki, jak grupa hydroksylowa, cyjanowa, aminokarbonylowa, rodnik fenyłowy, rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla, grupa karboksylowa, grupa alkoksykarbonylowa o 1—4 atomach węgla w grupie alkoksylowej, grupa alkoksylalkoksykarbonylowa o 1—4 atomach węgla w każdej z

2

grup alkoksylowych, grupa o wzorze $-\text{CONHR}_{18}$, w którym R_{18} oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla niepodstawiony lub podstawiony grupą dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w rodnikach alkilowych, albo podstawnik taki jak grupa o wzorze $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, w którym R_{19} i R_{20} niezależnie od siebie mają znaczenie podane dla R_{18} , albo oba razem z atomem azotu tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny nasycony lub nienasycony, który ewentualnie zawiera dodatkowy heteroatom, taki jak tlen lub azot i który ewentualnie jest podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, a Y oznacza grupę o ogólnym wzorze 15, 16 lub 18, przy czym we wzorze 15 R_9 i R_{10} niezależnie od siebie oznaczają wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, ale oba równocześnie nie oznaczają rodników fenyłowych, albo jeden z symboli R_9 i R_{10} oznacza atom bromu lub chloru w pozycji 4, a drugi ma wyżej podane znaczenie, zaś R_{11} i R_{12} niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, atom chloru lub fluoru, grupę cyjanową, grupę alkoksykarbonylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę o wzorze $-\text{CONR}_{14}\text{R}_{15}$ lub $-\text{SO}_2\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, w których to wzorach R_{14} i R_{15} niezależnie od siebie oznaczają wodór, niepodstawiony rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla podstawiony grupą hydroksylową,

cyjanową lub aminokarbonylową, albo też R_{14} i R_{15} razem z atomem azotu, z którym są połączone, oznaczają pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny nasycony lub nienasycony, który może zawierać dodatkowy heteroatom, taki jak atom tlenu lub azotu i który ewentualnie jest podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, albo też R_{11} i R_{12} niezależnie od siebie oznaczają grupę o wzorze $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$, w którym R_{16} oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, lub oznaczają grupę o wzorze $-\text{SO}_2\text{M}$, w którym M oznacza atom wodoru lub kation nie będący chromoforem, przy czym R_{11} i R_{12} równocześnie nie oznaczają grup cyjanowych, grup alkoksykarbonylowych o 1—4 atomach węgla w rodniku alkoksylowym, ani grup o wzorach $-\text{CONR}_{14}\text{R}_{15}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ i $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$, we wzorze 16 symbole R_6 , R_7 i R_8 niezależnie od siebie oznaczają wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, albo jeden z symboli R_6 , R_7 i R_8 oznacza grupę o wzorze 17, w którym R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, zaś pozostałe dwa niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a we wzorze 18 R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, a R_{13} oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, chlor lub brom, przy czym związki te wytwarzają się w postaci wolnych zasad, soli addycyjnych z kwasami lub czwartorzędowych soli amoniowych.

W związkach o wzorze 1 R_1 i R_2 niezależnie od siebie korzystnie oznaczają wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, zaś szczególnie korzystnie oba oznaczają wodór, R_4 korzystnie oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik β -cyanoetylowy, rodnik fenyłowy lub grupę alkoksykarbonyloalkilową, w której rodniki alkilowe zawierają po 1—4 atomów węgla, a zwłaszcza atom wodoru, rodnik metylowy lub grupę alkoksykarbonyloalkilową, w której oba rodniki alkilowe zawierają po 1—4 atomów węgla, przy czym szczególnie korzystnie grupa ta jest grupą metoksy- lub etoksykarbonylometylową, R_9 i R_{10} niezależnie od siebie oznaczają korzystnie wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub jeden z symboli R_9 i R_{10} oznacza atom chloru w pozycji 4, zaś drugi oznacza wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla. Szczególnie korzystnie oba symbole R_9 i R_{10} oznaczają atomy wodoru.

Podstawnik R_{11} korzystnie oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, chlor, grupę cyjanową, grupę alkoksykarbonylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkoksylowym, grupę o wzorze $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$, $-\text{CONR}_{14}\text{R}'_{15}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{14}\text{R}'_{15}$ lub $-\text{SO}_2\text{M}$, w których to wzorach R'_{14} i R'_{15} niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, albo oba te podstawniki razem z atomem azotu tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny nasycony lub nienasycony, który może zawierać dodatkowy heteroatom, taki jak atom tlenu lub azotu i który ewentualnie może być podstawiony rodnikiem metylowym. Korzystnie grupy o wzorach $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, $-\text{NR}_{14}\text{R}'_{15}$ i $-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$ jako pierścienie heterocy-

kliczne oznaczają grupy morfolinowe, piperydynowe lub N-metylopiperazynowe, M korzystnie oznacza wodór lub kation metalu alkalicznego albo metalu ziem alkalicznych lub też kation o wzorze $\text{R}_{21}\text{R}_{22}\text{R}_{23}-\text{NH}^+$ w którym R_{21} , R_{22} i R_{23} niezależnie od siebie oznaczają wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla niepodstawiony lub podstawiony jedną lub dwiema, korzystnie jedną grupą hydroksylową. Przykładami podstawnika M są kationy litu, sodu, potasu, wapnia, magnezu, amonu lub kationy mono-, dwu- i trójetanolamoniowe albo trójizopropanolamoniowe. Korzystnymi kationami są kationy metali alkalicznych, zwłaszcza sodu.

Szczególnie korzystnie R_{11} oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, chlor, grupę cyjanową, grupę o wzorze $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, a zwłaszcza wodór lub chlor, R_{12} korzystnie oznacza wodór, a R_{13} wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

Y korzystnie oznacza grupę o wzorze 16, w którym R_6 , R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie, albo grupę o wzorze 15a', w którym R_9 i R_{10} niezależnie od siebie oznaczają wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R_{11}' oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, chlor, grupę cyjanową, grupę alkoksykarbonylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkoksylowym, albo grupę o wzorze $-\text{CONR}_{14}\text{R}'_{15}$, $-\text{SONR}_{14}\text{R}'_{15}$, SO_2R_{16} lub $-\text{SO}_2\text{M}$, w których to wzorach R'_{14} , R'_{15} , R_{16} i M mają wyżej podane znaczenie, albo Y korzystnie oznacza grupę o wzorze 18a', w którym R'_{11} ma wyżej podane znaczenie, a R'_{13} oznacza wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla. Gdy Y oznacza grupę o wzorze 15 lub 15a', to korzystnie oznacza grupę 3- lub 5-pirazolilową, zwłaszcza 3-pirazolilową. Korzystnie również Y oznacza grupę o wzorze 15a'' lub 18a'', w których R'_9 , R'_{10} i R'_{13} mają wyżej podane znaczenie, a R''_{11} oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, chlor, grupę cyjanową lub grupę o wzorze $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}_3$. Najkorzystniej Y oznacza grupy o wzorze 15a'', zwłaszcza takie, w których oba podstawniki R'_9 i R'_{10} oznaczają wodór, a R''_{11} oznacza wodór lub chlor, korzystnie chlor w pozycji para.

Korzystną grupę związków o wzorze 1 stanowią związki o wzorze 1', w którym R'_4 oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla podstawiony grupą alkoksykarbonylową, która w rodniku alkoksylowym zawiera 1—4 atomów węgla, a korzystnie wodór, rodnik metylowy, grupę etoksykarbonylometylową lub metoksykarbonylometylową, zwłaszcza rodnik metylowy lub grupę metoksykarbonylometylową lub etoksykarbonylometylową, a Y' oznacza grupę o wzorze 15a', 16 lub 18a', korzystnie grupę o wzorze 15a'', lub 18a'', zwłaszcza o wzorze 15a'', a najkorzystniej o wzorze 15a'', w którym oba podstawniki R'_9 i R'_{10} oznaczają wodór, a R''_{11} oznacza wodór lub chlor, przy czym atom chloru jako podstawnik R'_{11} korzystnie znajduje się w

pozycji para. Związki te występują w postaci wolnej zasady, soli addycyjnej z kwasem lub czwartorzędowej soli amoniowej.

Związki te mogą występować w postaci czwartorzędowych soli amoniowych ze względu na charakter atomów azotu w pierścieniach benzimidazolu, pirazolu i triazolu, przy czym atomy azotu w pierścieniach pirazolu i triazolu są mniej zasadowe niż atom azotu w pierścieniu benzimidazolu, ale w odpowiednich warunkach mogą dawać sole addycyjne z kwasami i czwartorzędowe sole amoniowe. Jednakże korzystnie jest, jeżeli sól addycyjna z kwasem lub czwartorzędowa sól amoniowa powstaje w wyniku protonowania lub czwartorzędowania jedynie tylko atomu azotu w pierścieniu benzimidazolowym, to jest jeżeli nie stwarza się przymusowych warunków, w których następuje protonowanie lub czwartorzędowanie pierścienia pirazolowego lub triazolowego. Poza tym, jeżeli związki te zawierają jako podstawnik grupę dwualkiloaminową, to oczywiście podstawnik taki może być protonowany lub czwartorzędowany. Faktycznie podstawnik taki jest zwykle bardziej zasadowy niż atomy azotu w pierścieniu benzimidazolowym, toteż czwartorzędowanie lub protonowanie zachodzi najpierw w tym podstawniku. W takim przypadku stosuje się korzystnie takie warunki, aby tylko grupa dwualkiloaminowa uległa protonowaniu lub czwartorzędowaniu, ponieważ korzystniejsze właściwości mają związki czwartorzędowane lub protonowane w jednej tylko pozycji.

Anionami w addycyjnych solach z kwasem i w czwartorzędowych solach amoniowych mogą być dowolne aniony występujące w znanych wybielaczach optycznych i rodzaj ich nie ma decydującego znaczenia, pod warunkiem, że nie stanowią one chromoforów. Przykładami odpowiednich anionów są aniony kwasów karboksylowych, np. kwasu mrówkowego, octowego, propionowego, szczawowego, aniony alkilosiarczanowe np. jony metylosiarczanowe, etylo- lub propylosiarczanowe, aniony kwasów nieorganicznych, np. kwasu solnego, bromowodorowego, siarkowego, aniony wodorosiarczanu, kwasu jodowowodorowego, fluoroborowego, nadchlorowego i aniony kwasów sulfonowych, np. kwasu p-toluenosulfonowego lub benzenosulfonowego, a także aniony kompleksowe, np. anion chlorocynkowy. Korzystnymi anionami są aniony metylosiarczanowe, etylosiarczanowe, aniony chlorku, siarczanu, chlorocynkanu, mrówczanu, octanu i p-toluenosulfonianu.

Przykładami grup czwartorzędujących są grupy takie, jak rodnik benzylowy, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla niepodstawiony lub zawierający jako podstawnik grupę alkoksycarbonylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę karboksylową, grupę alkoksylalkoksycarbonylową, w której oba rodniki alkilowe mają po 1—4 atomów węgla, rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla, np. $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ lub $-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, grupę cyjanową, aminokarbonylową lub mono- albo dwualkiloaminokarbonylową o 1—4 atomach węgla w rodnikach alkilowych. Korzystnymi grupami czwartorzędującymi są grupy takie,

jak rodnik benzylowy, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy, albo grupa alkoksycarbonyloalkilowa o 1—4 atomach węgla w każdym z rodników alkilowych, zwłaszcza grupa metoksy- lub etoksykarbonyloalkilowa.

Jeżeli nie zaznaczono inaczej, to rodnik alkilowy występujący w związkach o wzorze 1 lub 1' stanowi korzystnie rodnik metylowy.

Związki będące wybielaczami optycznymi można wytwarzać np. przez reakcję o-fenilenodwuaminy z 2-formylofuranem podstawionym w pozycji 5 rodnikiem 1-arylopirazolilowym-3, lub -4 lub -5, albo rodnikiem pirazolilowym-1 albo rodnikiem 2-arylo-wic-triazolilowym-4.

Związki o wzorze 1 wytwarza się na przykład w ten sposób, że ai) związek o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się w obecności pirosiarczynu metalu alkalicznego reakcji ze związkiem o wzorze 3, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, albo aii) utlenia się związek o wzorze 4, w którym R_1 , R_2 , R_4 i Y mają wyżej podane znaczenie, albo aiii) związek o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 5, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, a R_{17} oznacza grupę cyjanową lub grupę o wzorze $-\text{COR}_x$, w którym R_x oznacza grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę aminową, grupę mono- lub dwualkiloaminową, w której rodniki alkilowe mają 1—4 atomów węgla, albo chlor, albo b) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 15 lub 16, przy czym oba symbole R_9 i R_{10} oznaczają podstawniki inne niż atomy chloru lub bromu w pozycji 4, wytwarza się utleniając związek o wzorze 6, w którym R_1 , R_2 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza grupę o wzorze 19, 20, 21 lub 22, w których to wzorach R_6 , R_7 i R_8 mają znaczenie wyżej podane, a R_9 , R_{10} , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, ale żaden z symboli R_9 i R_{10} nie oznacza atomu chloru lub bromu w pozycji 4, albo c) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 15, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, ale żaden z symboli R_9 i R_{10} nie oznacza atomu chloru lub bromu w pozycji 4, wytwarza się przez reakcję związku o wzorze 7, w którym R_1 , R_2 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, a B oznacza grupę o wzorze 23 lub 24, w których to wzorach R_9 i R_{10} mają wyżej podane znaczenie, ale żaden z tych symboli nie oznacza atomu chloru lub bromu, z pochodną hydrazyny o wzorze 8, w którym R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, albo d) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 16, wytwarza się przez reakcję związku o wzorze 9, w którym R_1 , R_2 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, a D oznacza chlor, brom, jod lub grupę alkilosulfonylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, ze związkiem o wzorze 10, w którym R_6 , R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie, albo e) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 18, wytwarza się w ten sposób, że ei) cyklizuje się związek o wzorze 11, w którym R_1 , R_2 , R_4 , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, a E oznacza grupę o wzorze 25 lub 26, w których

to wzorach R_{13} ma wyżej podane znaczenie, a R_z oznacza wodór lub grupę acylową, albo eii) redukuje się N-tlenek o wzorze 12, w którym R_1 , R_2 , R_4 , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, a F oznacza grupę o wzorze 27 lub 28, w których to wzorach R_{13} ma wyżej podane znaczenie, albo f) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 15aa, w którym R_9 , R_{10} , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez reakcją związku o wzorze 13, w którym R_1 , R_2 , R_4 , R_9 i R_{10} mają wyżej podane znaczenie, jeden z symboli G_1 i G_2 oznacza wodór, a drugi oznacza chlorowec, grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1–4 atomach węgla w każdym z rodników alkilowych lub grupę dwuaryloaminową, np. grupę dwufenyloaminową, a W oznacza chlorowec, grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1–4 atomach węgla w każdym z rodników alkilowych lub grupę dwuaryloaminową, np. dwufenyloaminową, ze związkiem o wzorze 8, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, albo g) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 15aa, w którym R_9 oznacza wodór, wytwarza się przez reakcję związku o wzorze 14, w którym R_1 , R_2 , R_4 i R_{10} mają wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze 8, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, albo h) związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 15, w którym R_9 lub R_{10} oznacza atom bromu lub chloru w pozycji 4, wytwarza się przez chlorowanie lub bromowanie związku o wzorze 1 w postaci wolnej zasady, przy czym Y oznacza grupę o wzorze 15, w którym pierścień pirazolowy nie jest podstawiony w pozycji 4, po czym związek o wzorze 1 wytworzony w postaci wolnej zasady którymkolwiek sposobem a)–h) ewentualnie przeprowadza się w sól addycyjną z kwasem lub w czwartorzędową sól amoniową.

Reakcję o-fenylenodwuamin z 2-formylofurana-
mi według wariantu ai) korzystnie prowadzi się w wodnym rozpuszczalniku polarnym, takim jak wodny roztwór metanolu, etanolu, izopropanolu, 2-etoksyetanolu (cellosolve) lub dwumetyloformamidu, w temperaturze 20–150°C, zwłaszcza 70–150°C. Korzystnie stosuje się co najmniej 1 równoważnik, a zwłaszcza 2–3 równoważniki pirosiarczyny metalu alkalicznego. Jako pirosiarczyn korzystnie stosuje się pirosiarczyn sodowy.

W procesie aii) odpowiednimi środkami utleniającymi są: powietrze, dwutlenek manganu, cztero-octan ołowiu i podchloryn sodowy. Reakcję korzystnie prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak etanol, wodny roztwór etanolu, aceton, lodowaty kwas octowy, dwumetyloformamid, ksylen, chlorobenzen, czterochlorok węgla lub pirydyna. Odpowiednia temperatura reakcji wynosi 0°–200°C, korzystnie 20–200°C.

Proces aiii) można prowadzić w obecności rozpuszczalnika lub bez niego. Jeżeli stosuje się rozpuszczalnik, to odpowiednie do tego celu są rozpuszczalniki, takie jak o-dwuchlorobenzen, sulfolan, ksylen, lub dwumetyloformamid. Reakcję korzystnie prowadzi się w obecności katalizatora, takiego jak kwas borowy, chlorek cynku, kwas poli-

fosforowy lub kwas p-toluenosulfonowy. Odpowiednia dla reakcji jest temperatura 90–260°C, korzystnie 130–240°C.

Proces b) może być prowadzony bez rozpuszczalnika, ale korzystnie stosuje się rozpuszczalnik, taki jak toluen, chlorobenzen, trójkloroetylen, etanol, 2-etoksyetanol, dwumetyloformamid, sulfolan, lodowaty kwas octowy lub kwas siarkowy. Odpowiednimi środkami utleniającymi są: siarka, chlor, trójtlenek chromu, dwuchromian sodu, nadmanganian potasu, kwas azotowy, dwutlenek manganu, żelazocyjanek potasu, chloryn, sodowy i jako katalizator odwodornienia pallad osadzony na węglu drzewnym. Odpowiednią temperaturą reakcji jest 0°–300°C, zwłaszcza 20–200°C.

Proces c) korzystnie prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku takim jak woda, lodowaty kwas octowy, metanol, 2-etoksyetanol, dwumetyloformamid, toluen i o-dwuchlorobenzen. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w temperaturze 0°–150°C, zwłaszcza 20–100°C. Jeżeli stosuje się związek o wzorze 7, w którym B oznacza grupę o wzorze 23, wówczas otrzymuje się mieszaninę dwóch izomerów o wzorze 1, przy czym w jednym z nich Y oznacza grupę o wzorze 15aa, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, a w drugim Y oznacza grupę o wzorze 15ab, w którym R_9 , R_{10} , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, ale R_9 nie oznacza atomu chloru ani bromu. Mieszaninę tę można rozdzielać na izomery w zwykły sposób, ale można ją też stosować dalej bez rozdzielania, jak to opisano niżej.

Jeżeli stosuje się związek o wzorze 7, w którym B oznacza grupę o wzorze 24, wówczas otrzymuje się związek o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 15ac, w którym R_9 , R_{10} , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie.

Proces d) można prowadzić bez rozpuszczalnika, ale korzystnie stosuje się rozpuszczalnik, taki jak pirydyna, dwumetyloformamid, sulfolan, o-dwuchlorobenzen lub nitrobenzen. Reakcję tę korzystnie prowadzi się w obecności związku miedzi, takiego jak tlenek miedziowy, bromek miedziawy, lub chlorek miedziawy i w obecności środka wiążącego kwas, np. takiego jak węglan potasu, tlenek magnezu lub tlenek wapnia. Odpowiednią temperaturą reakcji jest 80–250°C, zwłaszcza 100–200°C. Jeżeli stosuje się związek o wzorze 10, w którym R_6 i R_8 są różne, wówczas może powstawać mieszanina dwóch izomerów o wzorze 1. Mieszaninę tę można stosować bez rozdzielania, jak opisano niżej, albo w razie potrzeby można rozdzielać izomery znanymi sposobami.

Proces ei) można prowadzić drogą zwykłej pirolizy związku o wzorze 11, ogrzewając go w temperaturze powyżej 200°C, ale można też prowadzić reakcję w rozpuszczalniku, takim jak tris-dwumetyloamid kwasu fosforowego, sulfonian lub dwumetyloformamid, w temperaturze 20–150°C, korzystnie 80–150°C, a gdy R_z oznacza wodór, wówczas korzystnie jest prowadzić reakcję w obecności środka odwadniającego, takiego jak bezwodnik kwasu octowego, fosgen lub chlorek acetylu. Reakcję można też prowadzić w stopionym mocz-

niku, w temperaturze 140–200°C, korzystnie 150–180°C.

Reakcję eii) dogodnie prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak woda, aromatyczne węglowodory lub dwumetyloformamid, a korzystnie w organicznym kwasie, takim jak kwas mrówkowy, kwas octowy lub wodny roztwór kwasu octowego. Odpowiednimi środkami redukującymi są sole cynawe, sole żelazawe, sproszkowane żelazo lub cynk. Reakcję prowadzi się w temperaturze 20–150°C, korzystnie 80–120°C. Związki o wzorze 12, w którym R_{13} oznacza wodór, można też przeprowadzać w związki o wzorze 1, w którym R_{13} oznacza chlor lub brom. Reakcję tę prowadzi się działając chlorowodorem lub bromowodorem, korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak uwodniony lub bezwodny glikol etylenowy albo dioksan, lub też w uwodnionym eterze dwumetylowym, dwuetylenoglikolu. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 70–250°C, zwłaszcza 70–150°C.

Proces f) korzystnie prowadzi się w rozpuszczalniku, takim jak lodowaty kwas octowy, izopropanol, 2-etoksyetanol lub dwumetyloformamid, ewentualnie w obecności wody. Odpowiednia temperatura reakcji wynosi 0°–150°C, zwłaszcza 20–150°C.

Proces g) również korzystnie jest prowadzić w rozpuszczalniku, takim jak lodowaty kwas octowy, metanol, 2-etoksyetanol, dwumetyloformamid, toluen, chlorobenzen, i tróchloroetylen, w temperaturze 0°–200°C, zwłaszcza 20–150°C.

Proces h) korzystnie przebiega w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak woda, czterochlorek węgla lub stężony kwas solny. Odpowiednimi środkami chlorowującymi są środki takie jak chlor, brom lub chlorek siarczyny. Środek chlorowujący może być wytwarzany in situ, np. przez dodawanie wodnego roztworu chloranu metalu alkalicznego do roztworu lub zawiesiny pirazolu w stężonym kwasie solnym. Korzystnie prowadzi się reakcję w temperaturze 0°–100°C, zwłaszcza 20–80°C.

Sole addycyjne związków o wzorze 1 z kwasami lub czwartorzędowe sole amoniowe wytwarza się w znany sposób, korzystnie w rozpuszczalniku, stosując co najmniej jeden równoważnik środka protonującego lub czwartorzędującego. W celu otrzymania związku o wzorze 1 czwartorzędujanego rodnikiem alkilowym, jako środki alkilujące korzystnie stosuje się siarczany dwualkilowe, takie jak siarczan dwumetylu lub dwuetylu, halogenki alkilowe, takie jak jodek metylu, etylu, propylu lub butylu, bromek butylu lub toluenosulfoniany alkilowe, np. p-toluenosulfonian metylu. W celu otrzymania związku o wzorze 1 czwartorzędujanego rodnikiem benzylovym, jako środki benzylujące korzystnie stosuje się halogenki benzylu, np. chlorek benzylu. Przykładami innych środków czwartorzędujących są związki takie jak $ClCH_2CO_2CH_2CH_3$, $BrCH_2CH=CH_2$, $BrCH_2COOH$, $ClCH_2CONHCH_3$ i $ClCH_2CON(CH_3)_2$.

W celu otrzymania addycyjnych soli związków o wzorze 1 z kwasami jako środki protonujące korzystnie stosuje się kwasy mineralne lub organiczne. Oczywiście, korzystnie stosuje się takie środki

czwartorzędujące lub protonujące, które dają wymienione wyżej, pożądane aniony, ale w otrzymanych solach można też wymieniać aniony znanymi sposobami.

Reakcje czwartorzęduwania lub protonowania prowadzi się korzystnie w takich rozpuszczalnikach jak tróchloroetylen, toluen, chlorobenzen, dioksan, dwumetyloformamid, metanol, etanol i woda. Jeżeli reakcji poddaje się związki, w których R_4 oznacza wodór, to proces prowadzi się korzystnie w obecności nieorganicznej zasady, takiej jak węglan potasowy, sodowy lub wapniowy, albo wodorotlenek sodowy, potasowy lub magnezowy, albo w obecności organicznej zasady, takiej jak trójetyloamina lub wodorotlenek benzylotrójmetyloamoniowy. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 0°–150°C, zwłaszcza 20–100°C.

Jeżeli związek poddawany czwartorzęduwaniu zawiera grupę sulfonylową lub karboksylową, wówczas przeważnie grupa taka ulega estryfikowaniu przez środek czwartorzędujący, ale otrzymany ester może być łatwo drogą hydrolizy przeprowadzony w kwas.

Związki o wzorze 1 wycosobnia się i oczyszcza znanymi sposobami. Otrzymane związki o wzorze 1 można oczywiście przeprowadzać w inne związki o wzorze 1, np. związki w postaci wolnej zasady, gdy R_4 oznacza atom wodoru, można łatwo przeprowadzać w inne związki o wzorze 1, w którym R_4 oznacza podstawnik inny niż wodór, np. przez alkilowanie itp. Przemiany takie można prowadzić znanymi sposobami, np. stosując odpowiednie środki alkilujące. W celu otrzymania związku o wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę hydroksyalkilową, stosuje się odpowiednie składniki reakcji, takie jak tlenki alkilenowe, np. tlenek etylenu lub tlenek propylenu, a w celu otrzymania związku o wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę cyanoalkilową lub aminokarbonyloalkilową, stosuje się takie składniki reakcji, jak nityl lub amid kwasu akrylowego. W celu otrzymania związku o wzorze 1, w którym R_4 oznacza rodnik fenylový, korzystnie stosuje się bromobenzen lub jodobenzen.

Rozpuszczalnikami odpowiednimi do prowadzenia takich reakcji przeprowadzania jednego związku o wzorze 1 w inny związek o tym wzorze są rozpuszczalniki takie, jak chloroform, tróchloroetylen, benzen, toluen, chlorobenzen, dioksan, dwumetyloformamid, metanol, etanol, izopropanol, 2-etoksyetanol i woda. Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności zasady, np. zasady nieorganicznej, takiej jak węglan potasowy lub sodowy, wodorotlenek sodowy, potasowy lub wapniowy albo tlenek magnezowy, lub też organicznej zasady, takiej jak trójetyloamina lub wodorotlenek benzylotrójmetyloamoniowy.

Przy wytwarzaniu związków o wzorze 1, w którym R_4 oznacza rodnik fenylový, reakcję prowadzi się korzystnie w obecności katalitycznej ilości soli miedziawej, np. bromku miedziawego. Temperatura reakcji wynosi 0°–200°C, korzystnie 0°–150°C.

Związki o wzorach 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13 i 14 są związkami znanymi lub można je wytwarzać w zwykły sposób ze znanych produktów wyjściowych.

Związki o wzorze 6, w którym Z oznacza grupę o wzorze 20, to jest związki o wzorze 6e, w którym R_1 , R_2 , R_4 , R_9 , R_{10} , R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, ale R_9 nie oznacza chloru ani bromu, są związkami nowymi i stanowią szczególnie cenne produkty przejściowe do wytwarzania odpowiadających im związków o wzorze 1. Wytwarza się je w ten sposób, że związek o wzorze 14a, w którym R_1 , R_2 , R_4 , R_9 i R_{10} mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o opisanym wyżej wzorze 8. Reakcję tę prowadzi się w zwykły sposób, np. w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak niższy alkohol o 1—4 atomach węgla, dwumetyloformamid, kwas octowy, woda, benzen lub chlorobenzen. Odpowiednia dla reakcji temperatura wynosi 0° — 150°C , korzystnie 20 — 100°C . Reakcję można prowadzić przy różnych wartościach pH, np. 1—12, korzystnie 2—10. Otrzymane związki o wzorze 6e wyosobnia się i oczyszcza w znany sposób. Związki o wzorze 14a można wytwarzać zwykłymi sposobami, ze znanych produktów wyjściowych.

Związki o wzorze 12 można dogodnie wytwarzać przez utleniającą cyklizację związków o wzorze 11, w którym R_2 oznacza wodór, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie. Utleniającą cyklizację korzystnie prowadzi się w środowisku alkalicznym i w rozpuszczalniku, takim jak uwodniona pirydyna, uwodniona pikolina lub uwodnione alkiłopirydyny. Proces ten można też prowadzić w kwaśnym środowisku wodnym, np. w wodnym roztworze kwasu siarkowego lub octowego. Jako środki utleniające stosuje się np. siarczan miedziowy, żelazocyjanek potasowy, dwuchromian sodowy lub podchloryn sodowy. Reakcja ta może być również prowadzona w chloroformie lub w lodowatym kwasie octowym, przy użyciu czteroocianu ołowiu, jako środka utleniającego. Proces utleniającej cyklizacji korzystnie prowadzi się w temperaturze 0° — 150°C , zwłaszcza 0° — 120°C .

Związki wytwarzane w wyżej opisany sposób, jak również ich mieszaniny, a zwłaszcza mieszaniny izomerów, otrzymane w sposób wyżej opisany, są użyteczne jako wybielacze optyczne. Są one szczególnie użyteczne jako wybielacze optyczne podkładów zawierających poliakrylonitryl lub poliamidy lub wykonanych z poliakrylonitrylu albo poliamidów. Mogą to być podkłady z tworzyw włókienniczych w postaci włókien, przędzy, nitki, tkanin, wyrobów metkowanych, dzianin, wyrobów dywanowych lub tkanych w sztukach.

Związki o wzorze 1 i ich mieszaniny stosuje się do wybielania materiałów zawierających poliakrylonitryl w znany sposób. Na przykład związki te można stosować znanymi sposobami polegającymi na wyczerpywaniu kąpieli, do której wprowadza się tkaninę poliakrylonitrylową, np. w temperaturze 40°C . Kąpiel taka zawiera np. 0,001—1,0%, korzystnie 0,05—0,5% wybielacza optycznego i 1,0—5,0%, korzystnie 2,0—4,0% kwasu octowego w stosunku wagowym do tkaniny. Stosunek cieczy do tkaniny wynosi korzystnie od 5:1 do 100:1, zwłaszcza od 15:1 do 50:1. Następnie kąpiel ogrzewa się w ciągu 15—60, korzystnie 20—40 minut do temperatury 90 — 95°C i utrzymuje w tej temperaturze

w ciągu 15—120, korzystnie 30—60 minut, po czym materiał wyjmuje się z kąpieli i płucze wodą, korzystnie najpierw ciepłą, a następnie zimną i suszy.

5 Związki wyżej opisane stosuje się jako wybielacze optyczne materiałów poliamidowych również znanymi sposobami. Korzystnie stosuje się metodę zwaną metodą termosolową, opisaną w Cotton and Man-Made Fibres Year Book, 1966—1967, str. 410.

10 Do wybielania materiałów poliamidowych korzystnie stosuje się związki o wzorze 1 zawierające grupę $-\text{SO}_3\text{M}$, zaś do wybielania tworzyw poliakrylonitrylowych korzystnie stosuje się związki o wzorze 1 nie zawierające grupy $-\text{SO}_3\text{M}$. Wybielacze optyczne według wynalazku są szczególnie odpowiednie do wybielania tworzyw poliakrylonitrylowych.

20 Wynalazek zilustrowano w niżej podanych przykładach. Wszystkie części i procenty podane w tych przykładach są częściami i procentami wagowymi.

Przykład I — proces d).

25 5,54 g 2-(2')-(1-metylobenzimidazoilo)-5-bromofuranu, 2,5 g 3,5-dwumetylopirazolu, 0,2 g bromku miedziowego i 2,6 g węglanu potasu miesza się z 15 ml sulfotlenku dwumetylu, ogrzewa mieszaninę do wrzenia i mieszając utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym 30 chłodzi do temperatury 20°C i wylewa do 100 ml wody. Wytrącony olej ekstrahuje się 3 porcjami po 20 ml wrzącego eteru naftowego, o temperaturze wrzenia 100 — 120°C i odparowuje wyciągi, otrzymując stały produkt. Produkt ten przekształca 35 wuje się z uwodnionego acetonu, otrzymując pochodną pirazolu o wzorze 29, w postaci stałego produktu o barwie białej.

Przykład II — proces b).

40 23,3 g 2-(2')-(1-metylobenzimidazoilo)-5-(3')-(1-fenylpirazolinyl)-furanu i 8,7 g dwutlenku manganu miesza się z 200 ml lodowatego kwasu octowego, ogrzewa mieszaninę do wrzenia i utrzymując w 45 stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną wkrapla się 15 ml 36% kwasu solnego o gęstości 1,18. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny, po czym przesącza na gorąco w celu usunięcia dwutlenku manganu i chłodzi do 50 temperatury 20°C . Następnie dodaje się 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego aż do uzyskania wartości pH 4—5, odsącza stały produkt, przemywa dokładnie wodą i suszy, otrzymując pochodną pirazolu o wzorze 30, w postaci stałego produktu o barwie białej.

55 Stosowany jako produkt wyjściowy 2-(2')-(1-metylobenzimidazoilo)-5-(3')-(1-fenylpirazolinyl)-furan wytwarza się przez reakcję równomolowych ilości 2-(2')-(1-metylobenzimidazoilo)-5-(2-chloroetylokarbonylo)-furanu i fenylohydrazyny w dwumetyloformamidzie. Reakcję tę prowadzi się w tempe- 60 raturze 90°C w ciągu 4 godzin, w obecności węglanu sodowego użytego w ilości równomolowej.

W sposób analogiczny do opisanego w przykładzie II wytwarza się pochodne pirazolu o wzorze 31, w którym Z, X, P i W mają znaczenie podane

w tablicy 1. Wszystkie produkty podane w tablicy 1 mają konsystencję ciała stałego o barwie białej.

Tablica 1

Numer przy- kładu	Z	X	P	W
III	H	H	Cl	CH ₃
IV	H	H	OCH ₃	CH ₃
V	H	H	SO ₂ NH ₂	CH ₃
VI	H	Cl	H	CH ₃
VII	H	Cl	Cl	CH ₃
VIIa	H	H	CH ₃	CH ₃
VIIb	Cl	H	H	H
VIIc	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CN
VIIId	H	H	H	H
VIIe	H	H	SO ₃ Na	CH ₃
VIIIf	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
VIIg	OCH ₃	H	CN	CH ₃
VIIh	H	H	CONH ₂	CH ₃
VIIi	F	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃
VIIj	H	H	COOCH ₃	CH ₃
VIIk	H	H	wzór 32	CH ₃
VIII	H	H	wzór 33	CH ₃

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie II i stosując odpowiednie produkty wyjściowe, wytwarza się związki o wzorze 34, w którym symbole A, B, C, D i E mają znaczenie podane w tablicy 2. Wszystkie związki podane w tablicy 2 mają konsystencję ciał stałych o barwie białej.

Tablica 2

Numer przy- kładu	A	B	C	D	E
VII m	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	wzór 35
VII n	OCH ₃	H	H	H	wzór 36
VII o	H	CH ₃	H	H	wzór 37
VII p	H	CH ₃	wzór 38	H	H

Przykład VIII — proces ai).
19,6 g 2-(5')-(1-fenilo-3-metylopirazolilo)-5-formylofuranu rozpuszcza się w 100 ml 2-etoksyetanolu i do otrzymanego roztworu dodaje roztwór 15 g pirosiarczyny sodowego w 25 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C i dodaje w jednej porcji roztwór 10,5 g o-fenilenodwuaminy w 25 ml 2-etoksyetanolu, po czym mieszając ogrzewa się mieszaninę do wrzenia i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym chłodzi do temperatury 0°C, miesza w ciągu 1 godziny i odsącza stały produkt, który przemycza się wodą i suszy. Otrzymuje się pochodną pirazolu o wzorze 39, w postaci stałego produktu o barwie białej.

Przykład IX — proces przemiany związku o wzorze 1.

16 g pochodnej pirazolu otrzymanej w sposób opi-

sany w przykładzie VIII rozpuszcza się w 250 ml metanolu zawierającego 2,7 g wodorotlenku potasowego, miesza roztwór w temperaturze 25°C i wkrapla 6,5 g siarcznanu dwumetylu, przy czym temperatura mieszaniny wzrasta do 25–30°C. Gdy temperatura mieszaniny zacznie ponownie opadać, mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 30 minut. Następnie chłodzi się mieszaninę do temperatury 20°C i dodaje 200 ml wody, wytrącając produkt o konsystencji zestalającego się oleju. Odsączony produkt przekrystalizowuje się z acetonu, otrzymując pochodną pirazolu o wzorze 40, w postaci ciała stałego o barwie białej.

Przykład X — proces ai)

5,1 g 2-(4')-(2-fenilo-5-metylo-vic-triazolilo)-5-formylofuranu rozpuszcza się w 25 ml 2-etoksyetanolu i do otrzymanego roztworu dodaje roztwór 5 g pirosiarczyny sodowego w 6,5 ml wody, ogrzewa mieszaninę do temperatury 100°C, dodaje 2,73 g o-fenilenodwuaminy i mieszając utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 17 godzin, po czym chłodzi się do temperatury 20°C i odsącza osad. Stały produkt płucze się wodą i suszy, otrzymując pochodną triazolu o wzorze 41, w postaci ciała stałego o barwie białej.

Przykład XI — czwartorzędowanie

10,0 g pirazolu opisanego w przykładzie II miesza się z 100 ml dioksanu i ogrzewa do wrzenia i utrzymując mieszaninę w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną oraz mieszając wkrapla się w ciągu 30 minut 3,89 g siarcznanu dwumetylu. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się następnie w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi do temperatury 20°C, odsącza stały produkt, przemycza go acetonem i suszy w temperaturze 80°, otrzymując czwartorzędową sól o wzorze 42, w postaci stałego produktu o barwie białej.

W analogiczny sposób wytwarza się czwartorzędowe sole związków opisanych w przykładach III, IV, V, VI, VII, VIIa, VIIb, VIIc, IX i XIII. Otrzymane sole mają postać stałych produktów o barwie białej.

Przykład XII — proces przemiany związku o wzorze 1 i czwartorzędowanie

65 g triazolu opisanego w przykładzie X miesza się z 1,1 g węglanu potasowego w 50 ml dioksanu i dodaje 3,8 g siarcznanu dwumetylu, po czym mieszając ogrzewa się do wrzenia, a następnie utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Otrzymaną mieszaninę chłodzi się do temperatury 20°C, odsącza stały produkt, miesza go z 75 ml wrzącej wody i przesącza zawiesinę na gorąco.

Klarowny przesącz chłodzi się do temperatury 20°C, odsącza wytrącony osad, przemycza go małą ilością wody i suszy, otrzymując czwartorzędową sól o wzorze 43 w postaci ciała stałego o barwie jasnożółtej.

Przykład XIII — proces b)

19,0 g 2-(2')-(1-fenilobenzimidazoilo)-5-(3')-(1-p-chlorofenylpirazolinylo)-furanu miesza się z 6,6 g dwutlenku manganu w 150 ml lodowatego kwasu octowego, ogrzewa mieszaninę do wrzenia i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w

ciągu 15 minut wkrapla 12 ml stężonego kwasu solnego (36%, d = 1,18).

Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny, po czym przesącza na gorąco w celu usunięcia dwutlenku manganu i przesącz odparowuje, otrzymując stałą pozostałość o barwie jasnożółtej. Produkt ten miesza się z 200 ml wody i za pomocą 30% roztworu wodorotlenku sodowego doprowadza wartość pH zawiesiny do 7–8, odsącza stały produkt, przemywa go dokładnie wodą i przekrystalizowuje z 2-etoksyetanolu, otrzymując pochodną pirazolu o wzorze 44, w postaci stałego produktu o barwie białej.

• Przykład XIV — proces h)

3,4 g pirazolu opisanego w przykładzie II rozpuszcza się w 100 ml stężonego kwasu solnego (36%, d = 1,18) i do roztworu wkrapla miesząc roztwór 0,4 g chloranu sodowego w 4 ml wody, przy czym podczas wkraplania utrzymuje się temperaturę poniżej 35°C. Po zakończeniu wkraplania miesza się nadal w ciągu 30 minut i wlewa do 50 g lodu, po czym za pomocą 35% roztworu wodorotlenku sodowego doprowadza się wartość pH zawiesiny do 4–5, odsącza stały produkt, przemywa go wodą i suszy w temperaturze 80°C, otrzymując pochodną pirazolu o wzorze 45, w postaci ciała stałego o barwie białej.

Przykład XV — proces b)

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie II i stosując odpowiednie produkty wyjściowe, otrzymuje się związki o wzorach 46, 47, 48, 49, 50 i 51.

Przykład XVI — proces b)

Postępując w sposób opisany w przykładzie XIII i stosując odpowiednie produkty wyjściowe, otrzymuje się związek o wzorze 52.

Przykład XVII — proces ai)

Postępując w sposób opisany w przykładzie X i stosując odpowiednio produkty wyjściowe, otrzymuje się związek o wzorze 53.

Przykład XVIII — proces przemiany związku o wzorze 1.

Postępując w sposób opisany w przykładzie IX i stosując odpowiednie produkty wyjściowe, otrzymuje się związek o wzorze 54.

Przykład XIX — czwartorzędowanie.

Postępując w sposób opisany w przykładzie XI, czwartorzęduje się związki o wzorach 46, 47, 52, 54 i 30, otrzymuje się związki o wzorach 55, 56, 57, 53 i 59, przy czym przy wytwarzaniu związku o wzorze 59 zamiast siarczianu dwumetylu stosuje się siarczan dwuetylu.

Przykład XX — czwartorzędowanie.

Pochodną pirazolu opisaną w przykładzie II w ilości 13,6 g miesza się z 3,5 g chloroacetonitrylu w 30 ml dwumetyloformamidu zawierającego 0,6 g jodku sodowego, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C i w tej temperaturze miesza dalej w ciągu 6 godzin. Następnie dodaje się 100 ml wody i mieszaninę ogrzewa ponownie do temperatury 100°C, przesącza na gorąco w celu usunięcia substancji nie rozpuszczonych, pozostawia przesącz do ochłodzenia się do temperatury 20°C, odsącza stały produkt, przemywa go wodą i suszy,

otrzymując czwartorzędową sól o wzorze 60, w postaci ciała stałego o barwie jasnożółtej.

Przykład XXI — czwartorzędowanie.

Postępując w sposób opisany w przykładzie XX, i stosując odpowiedni środek czwartorzędujący, otrzymuje się związki o wzorach 61 i 62.

Przykład XXII — proces b)

10,92 g 2-(2')-(1-etoksykarbonylometylobenzimidazolo)-5-(3')-(1-fenylopirazolinilo)-furanu miesza się z 3,56 g dwutlenku manganu w 55 ml lodowatego kwasu octowego, ogrzewa mieszaninę do wrzenia i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym przesącza na gorąco w celu usunięcia nadmiaru dwutlenku manganu i przesącz chłodzi do temperatury 20°C. Następnie rozcieńcza się 100 ml wody i miesza aż do zestalenia się produktu, po czym odsącza się osad, przemywa go wodą i suszy, otrzymując związek o wzorze 63 w postaci ciała stałego o barwie białej.

W sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XXII wytwarza się związki o wzorze 64, w którym K i L mają znaczenie podane w tablicy 3. Wszystkie te związki mają konsystencję ciała stałego o barwie białej.

Tablica 3

Numer przykładu	K	L
XXIII	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	Cl
XXIV	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	H
XXV	$-\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	H
XXVI	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H
XXVII	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	H

Przykład XXVIII — proces przemiany związku o wzorze 1.

4 g pirazolu opisanego w przykładzie XXII miesza się z 10 ml dwumetyloaminopropylaminy, ogrzewa do wrzenia i miesząc utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi, odsącza osad i przemywa go wodą, otrzymując pochodną pirazolu o wzorze 65, w postaci ciała stałego o barwie białej.

Przykład XXIX.

W sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XXVIII, stosując odpowiednie produkty wyjściowe, otrzymuje się pochodną pirazolu o wzorze 66.

Przykład XXX — interkonwersja.

9,8 g triazolu opisanego w przykładzie X miesza się z 3,6 ml bromooctanu etylu i 4,1 g bezwodnego węgla potasowego w 100 ml acetonu, ogrzewa mieszaninę do wrzenia i miesząc utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym chłodzi do temperatury 20°C, odsącza produkt i przemywa go wodą, otrzymując triazol o wzorze 67 w postaci ciała stałego o barwie białej.

Przykład XXXI — czwartorzędowanie.

8,1 g pirazolu opisanego w przykładzie XXII miesza się z 3,7 g bromooctanu etylu w 100 ml dioksanu, ogrzewa do wrzenia i miesząc utrzymuje

w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 godzin, po czym chłodzi, odsącza osad, przemycza go dioksanem i suszy, otrzymując pirazol o wzorze 68 w postaci ciała stałego o barwie jasnożółtej.

W sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XXXI, stosując odpowiednie produkty wyjściowe, otrzymuje się związki o wzorze 69, w którym M, K, L i A mają znaczenie podane w tablicy 4.

Tablica 4

Numer przy- kładu	M	K	L	A
XXXII	$-\text{CH}_2\text{CO}_2$ C_2H_5	CH_3	H	CH_3SO_4
XXXIII	$-\text{CH}_2\text{CO}_2$ C_2H_5	CH_3	Cl	CH_3SO_4
XXXIV	$-\text{CH}_2\text{CO}_2$ CH_3	$-\text{CH}_2\text{CO}_2$ CH_3	H	Br
XXXV	wzór 70	CH_3	H	CH_3SO_4
XXXVI	$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	H	CH_3SO_4

Przykład XXXVII — czwartorzędowanie.

13,6 g pirazolu opisanego w przykładzie II, 6 g bromku alilu, 0,6 g jodku sodowego i 30 ml dwumetyloformamidu miesza się w temperaturze 100°C w ciągu 4 godzin, po czym odparowuje się dwumetyloformamid pod zmniejszonym ciśnieniem, i stałą pozostałość przekształca się z wrzącej wody, otrzymując związek o wzorze 71 w postaci ciała stałego o barwie bładożółtej.

W sposób analogiczny do stosowanego przy wytwarzaniu pirazolu opisanego w przykładzie XXXVII, stosując odpowiednie substancje czwartorzędowe, otrzymuje się związki o wzorze 72, w którym R_5 , R_4 , R_{11} i A mają znaczenie podane w tablicy 5.

Tablica 5

Numer przy- kładu	R_4	R_5	R_{11}	A
XXXVIII	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	H	Cl
XXXIX	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	Br lub Cl
XL	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	Br
XLI	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CONMe}_2$	H	Cl
XLII	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	H	Br

Przykład XLIII — czwartorzędowanie.

Triazol opisany w przykładzie XXX czwartorzęduje się siarczanem dwumetylu w dioksanie, stosując warunki analogiczne do opisanych w przykładzie XXXI. Otrzymuje się związek o wzorze 73 w postaci ciała stałego o barwie bładożółtej.

Według wynalazku korzystnie wytworza się związki o wzorze 74, o wzorze 75, w którym An^0 oznacza chlor lub brom, o wzorze 76 lub 77.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają zastosowanie nowych związków.

A. 5 g próbkę tkaniny z poliakrylonitrylu (Orlon 75) umieszcza się w ogrzewanym do temperatury 40°C roztworze zawierającym 10 mg pirazolu opisanego w przykładzie II, 0,3 g produktu kondensacji kwasu chlorooctowego z produktem addycji alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu oraz 1,5 ml 10% roztworu wodnego kwasu octowego, uzupełnionym wodą do objętości 200 ml.

Pirazol dodaje się do kąpieli w postaci 0,2% roztworu w 2-etoksyetanolu. Następnie ogrzewa się kąpiel w ciągu 30 minut do temperatury 90–95°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu dalszych 60 minut, po czym tkaninę płucze się dokładnie odmineralizowaną wodą, najpierw gorącą, a następnie zimną i suszy w temperaturze 80°C. Tkanina poddana tej obróbce wykazuje biel znacznie wyższą niż taka sama tkanina nie poddana obróbce.

B. 5 g próbkę tkaniny z poliakrylonitrylu (Orlon 75) traktuje się 200 ml roztworu zawierającego 25 mg czwartorzędowej soli opisanej w przykładzie XI i 400 mg chlorku sodowego i mającego wartość pH 3,5. Tkaninę umieszcza się w kąpieli o temperaturze 40°C, po czym ogrzewa kąpiel w ciągu 30 minut do temperatury 95°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu dalszych 60 minut.

Następnie próbkę wyjmuje się z kąpieli i odchlorowuje utrzymując w ciągu 10 minut w 200 ml roztworu zawierającego 400 mg pirosiarczyny sodowej, po czym płucze się i suszy w suszarce w temperaturze 80°C, utrzymując tkaninę w stanie naprężenia. Otrzymana tkanina ma biel znacznie wyższą niż taka sama tkanina nie poddana obróbce.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie B, lecz stosując zamiast użytego w tym przykładzie wybielacza optycznego związek opisany w przykładzie XXXIX, związek opisany w przykładzie III i związek opisany w przykładzie III czwartorzędowany siarczanem dwumetylu, otrzymuje się podobne wyniki, przy czym otrzymuje się biel o odcieniu niebieskim (dwa pierwsze z wymienionych wybielaczy) o i odcieniu obojętnym (ostatni z wymienionych wybielaczy).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób optycznego wybielania tworzywa zawierającego poliakrylonitryl lub poliamid albo składającego się z poliakrylonitrylu lub poliamidu, znamienny tym, że tworzywo traktuje się 2-(2')-benzimidazolo-furanami podstawionymi w pozycji 5 pierścienia furanowego rodnikiem 1-arylopirazolilowym-3 lub -4 lub -5, rodnikiem pirazolilowym-1 albo rodnikiem 2-arylo-triazolilowym-4, występującymi w postaci wolnej zasady, soli addycyjnej z kwasem lub czwartorzędowej soli amoniowej, jako wybielaczem optycznym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że tworzywo traktuje się związkami o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają wodór, rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, chlor, fluor lub grupę alkoksylkarbonylową o 1–4 atomach

węgla, R_4 oznacza wodór, rodnik fenyłowy, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla niepodstawiony lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla zawierający podstawnik taki, jak grupa hydroksylowa, cyjanowa, aminokarbonyłowa, rodnik fenyłowy, rodnik alkenyloowy o 2—4 atomach węgla, grupa karboksylowa, grupa alkoksycarbonyłowa o 1—4 atomach węgla w grupie alkoksylowej, grupa alkoksyaloksykarbonyłowa o 1—4 atomach węgla w każdej z grup alkoksylowych, grupa o wzorze $-\text{CONHR}_{18}$ w którym R_{18} oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla niepodstawiony lub podstawiony grupą dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w rodnikach alkilowych albo podstawnik taki jak grupa o wzorze $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$ w którym R_{19} i R_{20} niezależnie od siebie mają znaczenie podane dla R_{18} , albo oba razem z atomem azotu tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny nasycony lub nienasycony, który ewentualnie zawiera dodatkowy heteroatom, taki jak tlen lub azot i który ewentualnie jest podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, a Y oznacza grupę o ogólnym wzorze 15, 16 lub 18, przy czym we wzorze 15 R_9 i R_{10} niezależnie od siebie oznaczają wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, ale oba równocześnie nie oznaczają rodników fenyłowych, albo jeden z tych symboli R_9 i R_{10} oznacza atom bromu lub chloru w pozycji 4, a drugi ma wyżej podane znaczenie, zaś R_{11} i R_{12} niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, atom chloru lub fluoru, grupę cyjanową, grupę alkoksycarbonyłową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę o wzorze $-\text{CONR}_{14}\text{R}_{15}$ lub $-\text{SO}_2\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, w których to wzorach R_{14} i R_{15} niezależnie od siebie oznaczają wodór, niepodstawiony rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla podstawiony grupą hydroksylową, cyjanową lub aminokarbonyłową, albo też R_{14} i R_{15} razem z atomem azotu, z którym są połączone, oznaczają pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny nasycony lub nienasycony, który może zawierać dodatkowy heteroatom, taki jak atom tlenu lub azotu i który ewentualnie jest podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, albo też R_{11} i R_{12} niezależnie od siebie oznaczają grupę o wzorze $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$, w którym R_{16} oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, albo oznaczają grupę o wzorze $-\text{SO}_3\text{M}$, w którym M oznacza atom wodoru lub kation nie będący chromoforem, przy czym R_{11} i R_{12} równocześnie nie oznaczają grup cyjanowych, grup alkoksycarbonyłowych o 1—4 atomach węgla w rodniku alkoksylowym, ani grup o wzorach $-\text{CONR}_{14}\text{R}_{15}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ i $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$, zaś we wzorze 16 symbole R_6 , R_7 i R_8 niezależnie od siebie oznaczają wodór lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, albo jeden z tych symboli oznacza grupę o wzorze 17, w którym R_{11} i R_{12} mają wyżej

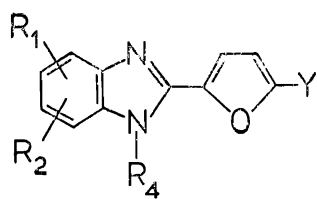
podane znaczenie, zaś pozostałe dwa niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, we wzorze 18 R_{11} i R_{12} mają wyżej podane znaczenie, a R_{13} oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, chlor lub brom, w postaci wolnej zasady, soli addycyjnej z kwasem lub czwartorzędowej soli amoniowej, jako wybielaczem optycznym.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wybielaczem optycznym traktuje się tworzywo zawierające poliakrylonitryl lub składające się z poliakrylonitrylu.

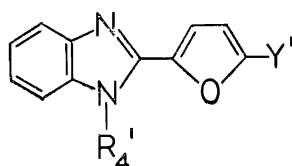
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wybielacz optyczny stosuje się związek nie zawierający grup sulfonyłowych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tworzywo traktuje się związkami o wzorze 1, w którym R_4 oznacza rodnik alkilowy podstawiony rodnikiem alkenylowym o 2—4 atomach C, grupą karboksylową, grupą alkoksycarbonyłową o 1—4 atomach C w grupie alkoksylowej, grupą alkoksyaloksykarbonyłową o 1—4 atomach C w każdej grupie alkoksylowej, grupą $-\text{CONHR}_{18}$ i $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, R_{18} oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach C niepodstawiony lub podstawiony grupą dwualkiloaminową o 1—4 atomach C w rodnikach alkilowych, R_{19} i R_{20} niezależnie od siebie mają znaczenie podane dla R_{18} , albo wraz z atomem azotu tworzą 5- lub 6-członowy, nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, zawierający ewentualnie dalszy heteroatom, taki jak tlen i azot i ewentualnie podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach C, R_{14} i R_{15} niezależnie od siebie oznaczają wodór, niepodstawiony rodnik alkilowy o 1—8 atomach C albo rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla podstawiony grupą hydroksylową, cyjanową lub aminokarbonyłową, albo R_{14} i R_{15} wraz z atomem azotu, z którym są związane, oznaczają 5- lub 6-członowy nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, zawierający ewentualnie dalszy heteroatom, taki jak tlen i azot i ewentualnie podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach C, jako wybielaczem optycznym.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tworzywo traktuje się związkami o wzorze 1, w którym R_4 oznacza wodór, rodnik fenyłowy, niepodstawiony rodnik alkilowy o 1—4 atomach C lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach C podstawiony grupą hydroksylową, cyjanową, aminokarbonyłową i fenyłową, R_{14} i R_{15} niezależnie od siebie oznaczają wodór, niepodstawiony rodnik alkilowy o 1—8 atomach C lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach C podstawiony grupą hydroksylową, cyjanową i aminokarbonyłową, albo R_{14} i R_{15} wraz z atomem azotu, z którym są związane, oznaczają 5- lub 6-członowy, nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, zawierający ewentualnie dalszy heteroatom, taki jak tlen i azot, albo oznaczają pierścień N-metylopiperazynowy, jako wybielaczem optycznym.



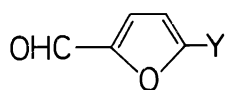
WZÓR 1



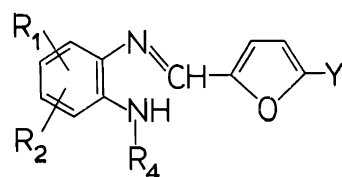
WZÓR 1'



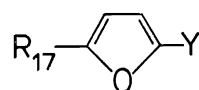
WZÓR 2



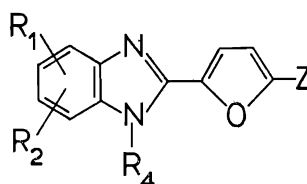
WZÓR 3



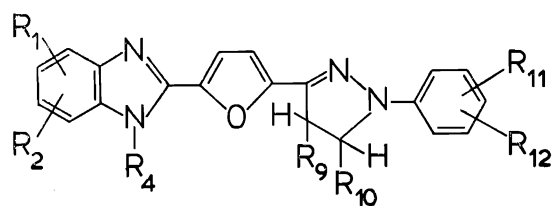
WZÓR 4



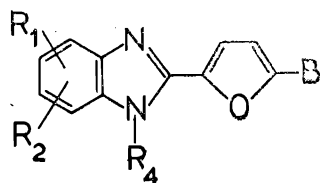
WZÓR 5



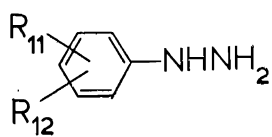
WZÓR 6



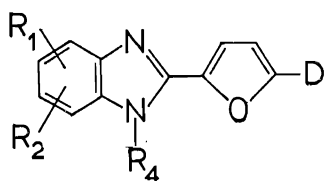
WZÓR 6e



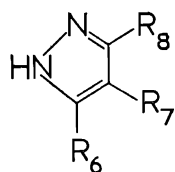
WZÓR 7



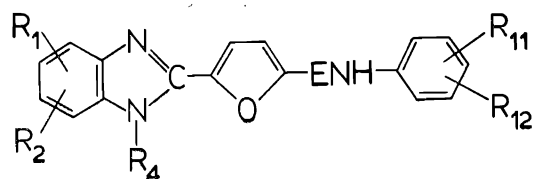
WZÓR 8



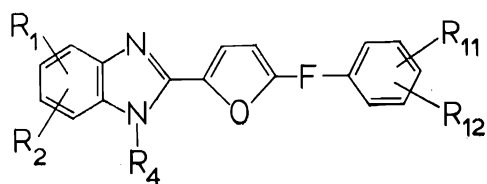
WZÓR 9



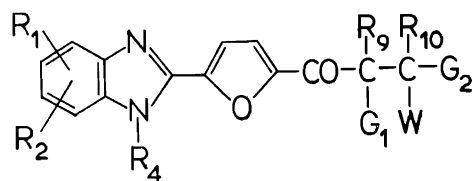
WZÓR 10



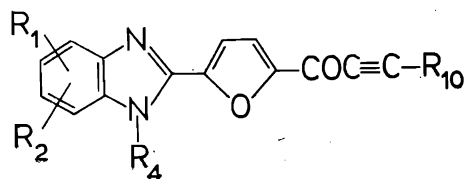
WZÓR 11



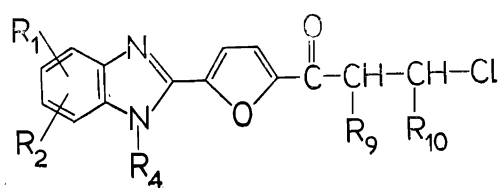
WZÓR 12



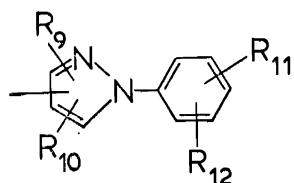
WZÓR 13



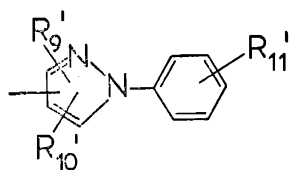
WZÓR 14



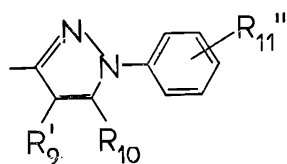
WZÓR 14a



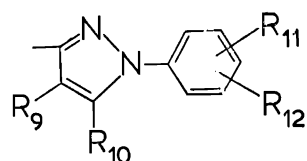
WZÓR 15



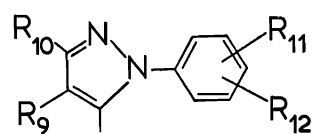
WZÓR 15a'



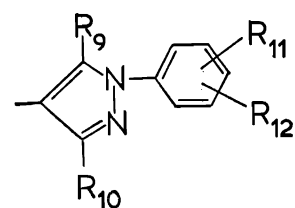
WZÓR 15a''



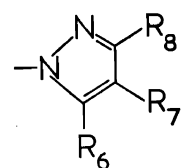
WZÓR 15aa



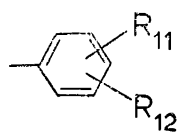
WZÓR 15ab



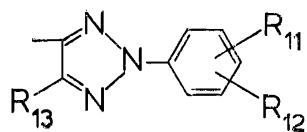
WZÓR 15ac



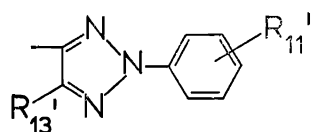
WZÓR 16



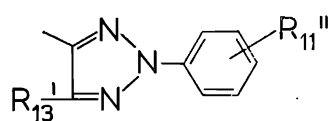
WZÓR 17



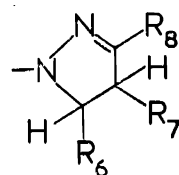
WZÓR 18



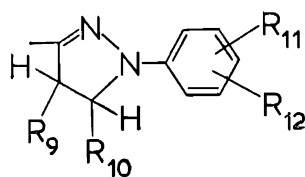
WZÓR 18a'



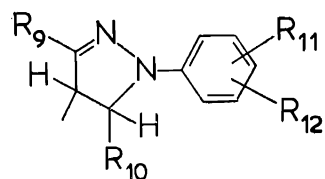
WZÓR 18a''



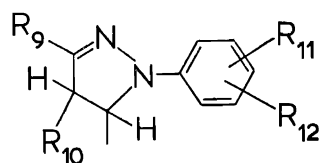
WZÓR 19



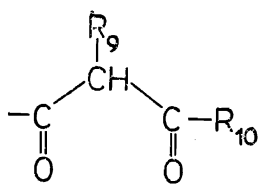
WZÓR 20



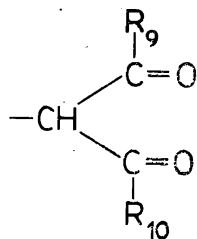
WZÓR 21



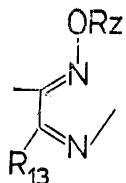
WZÓR 22



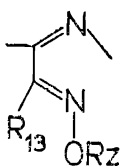
WZÓR 23



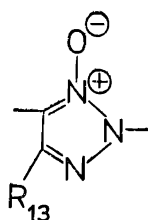
WZÓR 24



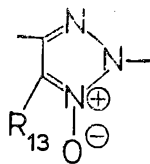
WZÓR 25



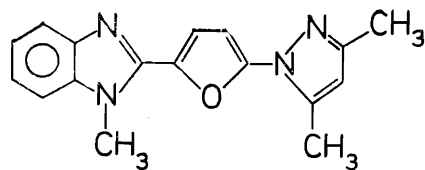
WZÓR 26



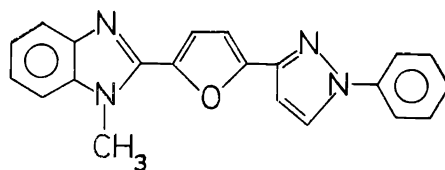
WZÓR 27



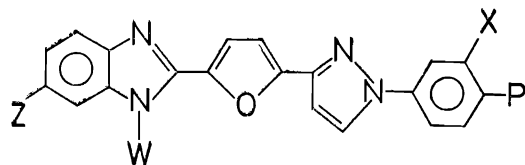
WZÓR 28



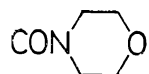
WZÓR 29



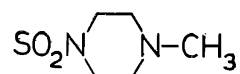
WZÓR 30



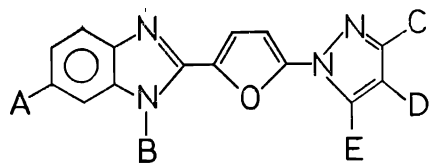
WZÓR 31



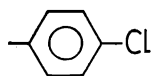
WZÓR 32



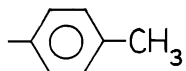
WZÓR 33



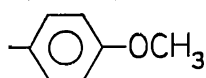
WZÓR 34



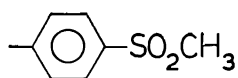
WZÓR 35



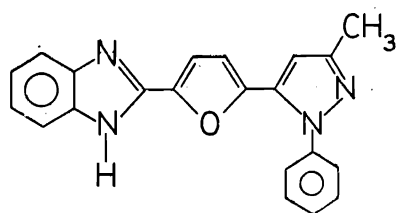
WZÓR 36



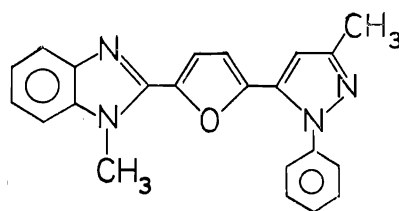
WZÓR 37



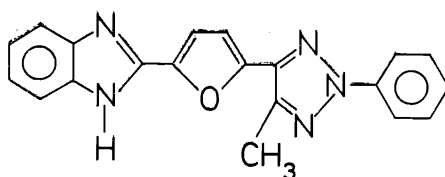
WZÓR 38



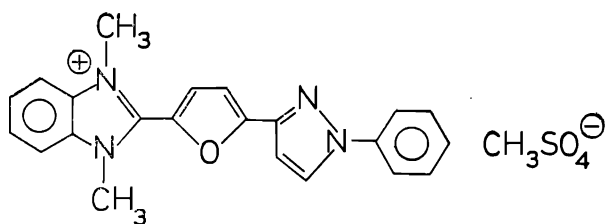
WZÓR 39



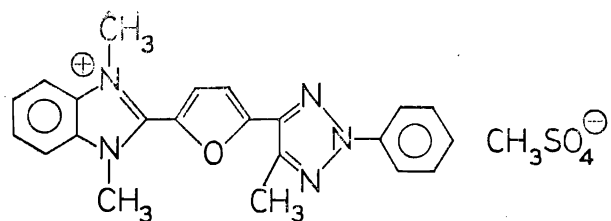
WZÓR 40



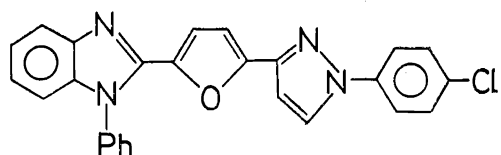
WZÓR 41



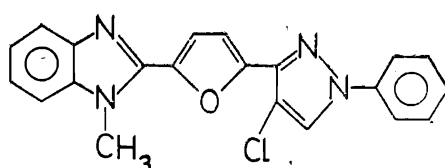
WZÓR 42



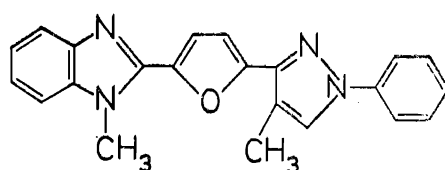
WZÓR 43



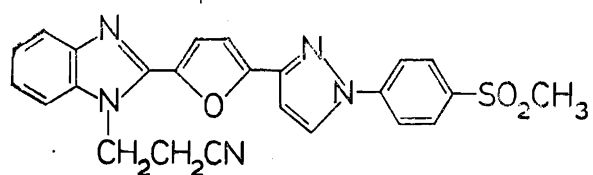
WZÓR 44



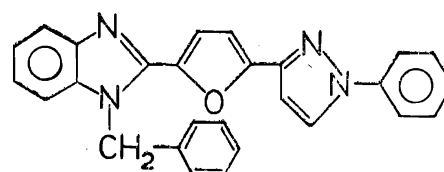
WZÓR 45



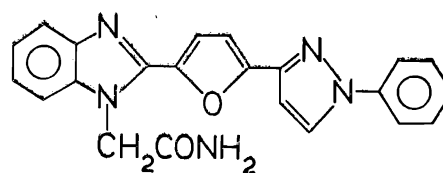
WZÓR 46



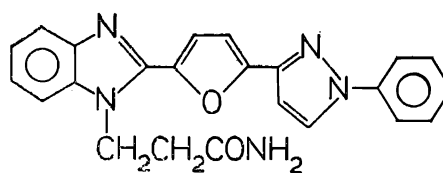
WZÓR 47



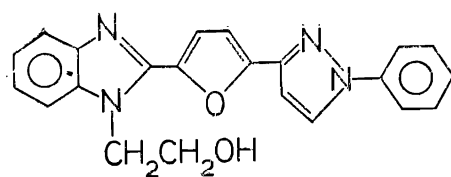
WZÓR 48



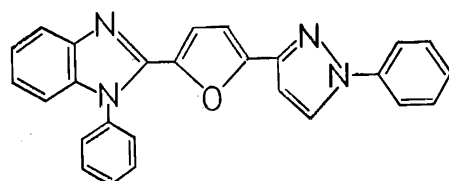
WZÓR 49



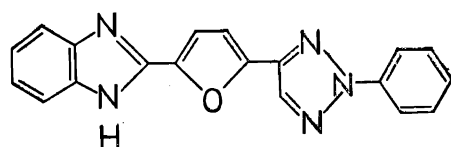
WZÓR 50



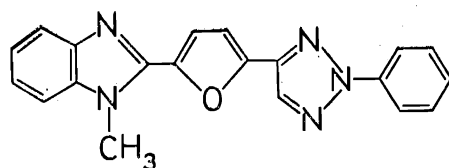
WZÓR 51



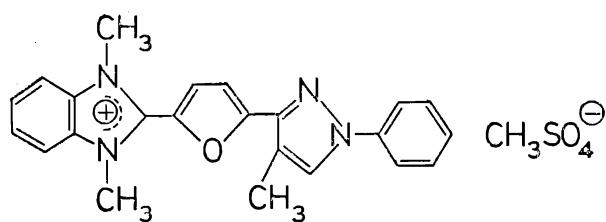
WZÓR 52



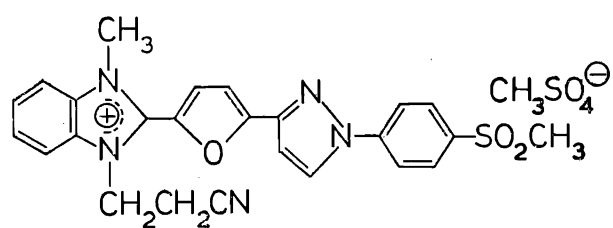
WZÓR 53



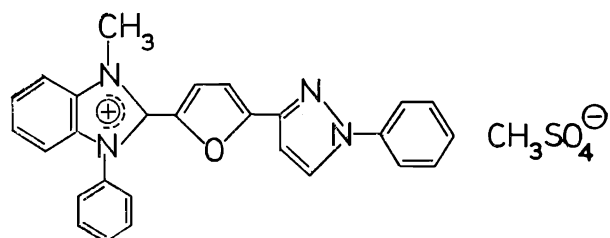
WZÓR 54



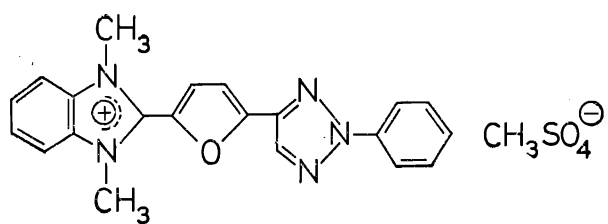
WZÓR 55



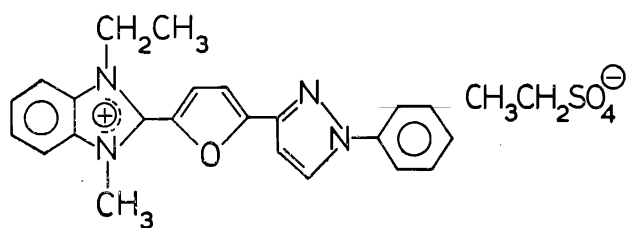
WZÓR 56



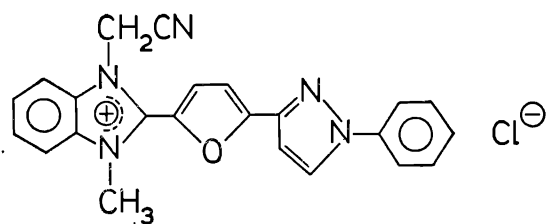
WZÓR 57



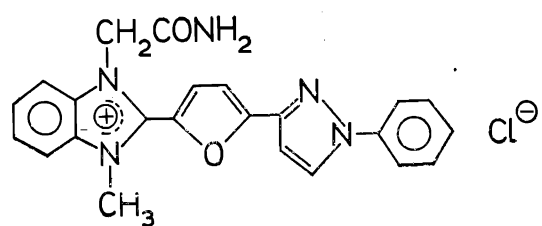
WZÓR 58



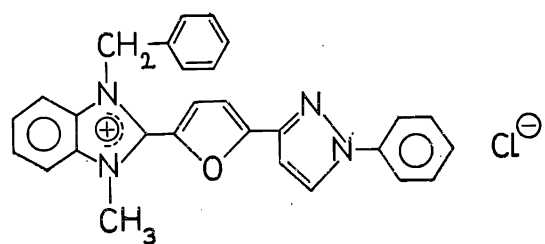
WZÓR 59



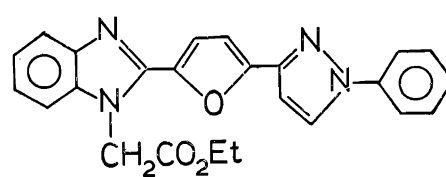
WZÓR 60



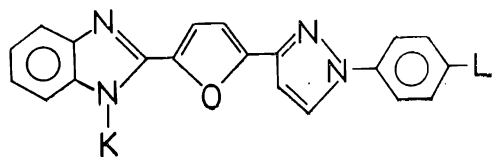
WZÓR 61



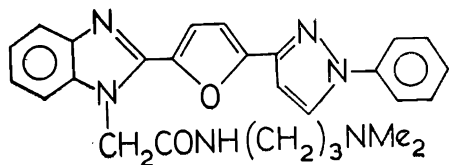
WZÓR 62



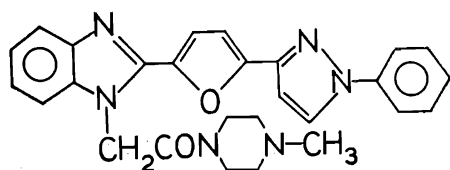
WZÓR 63



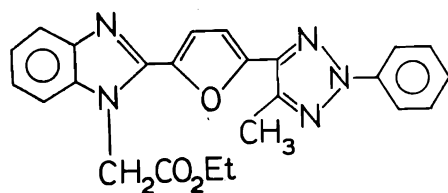
WZOR 64



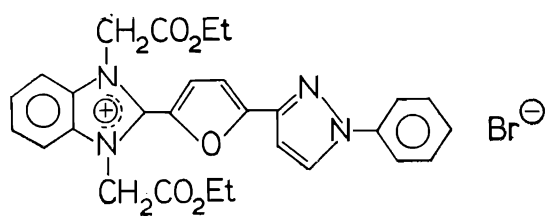
WZOR 65



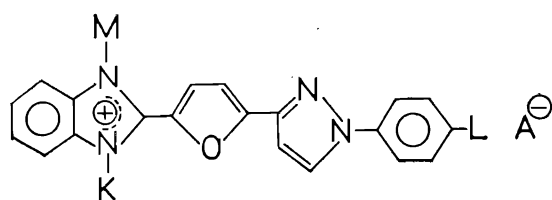
WZOR 66



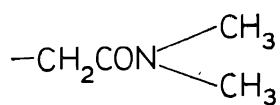
WZOR 67



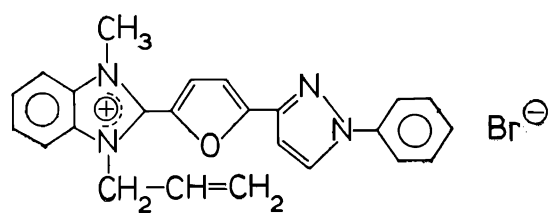
WZOR 68



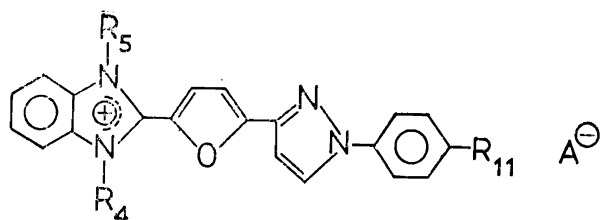
WZOR 69



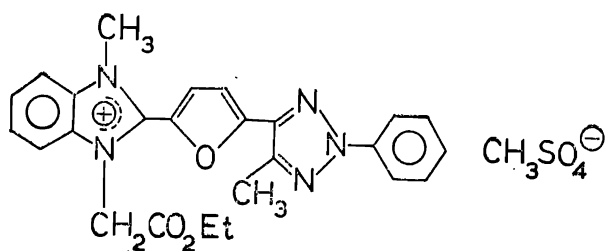
WZOR 70



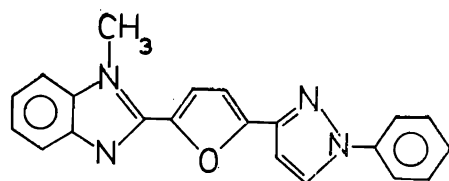
WZOR 71



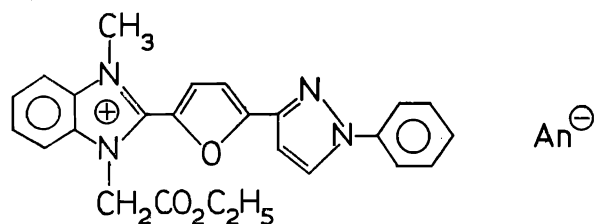
WZÓR 72



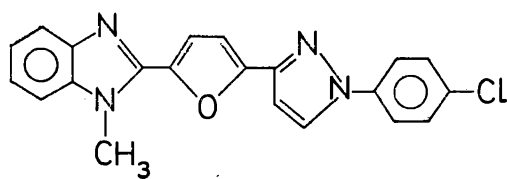
WZÓR 73



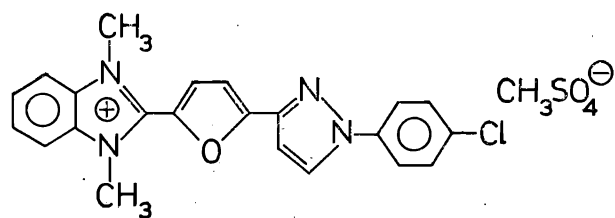
WZÓR 74



WZÓR 75



WZÓR 76



WZÓR 77