



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 07 D 249/06
C 08 K // 5/42

⑫ PATENTSCHRIFT A5



615 922

⑳ Gesuchsnummer: 9865/75

㉔ Anmeldungsdatum: 29.07.1975

㉔ Priorität(en): 14.08.1974 GB 35746/74

㉔ Patent erteilt: 29.02.1980

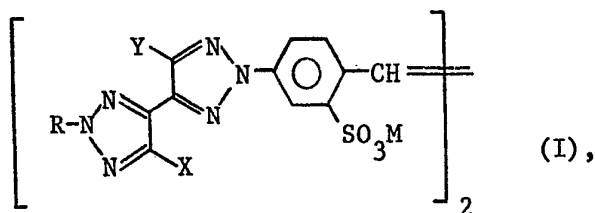
㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1980

㉔ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉔ Erfinder:
Fritz Fleck, Bottmingen
Alec Victor Mercer, Bramhope/Leeds (GB)
Roger Paver, Eldwick/Bingley (GB)

㉔ Herstellung von Bis-(triazolyl)-stilbenverbindungen und deren Verwendung.

㉔ Herstellung von Verbindungen der Formel



worin X und Y jeweils Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, Cyan, -COOM, -COOR₁, -CONR₂R₃, -SO₂NR₂R₃, -SO₂R₁, -SOR₁, -SO₃R₁ oder -SO₃M,

R einen in der 2-Stellung von im Gebiet der anionischen optischen Aufheller vorkommenden Triazolen üblichen aromatischen Substituenten,

R₁ C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl

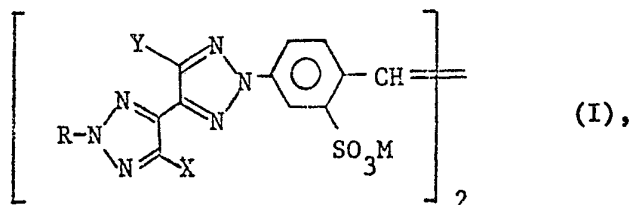
oder R₂ und R₃ zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring

und M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht-chromophoren Kations

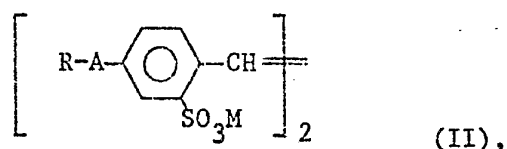
bedeuten, wobei nur eines der beiden Symbole X und Y für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder -COOH steht, durch Cyclisierung der entsprechenden Ketohydrazone, und gegebenenfalls Umwandlung von Nitril-, Carboxy- oder Carbonsäureestergruppen in Carbamoyl- oder Carboxygruppen; und optisches Aufhellen unter Einsatz der Verbindungen der Formel (I) als optische Aufheller.

PATENTANSPRÜCHE

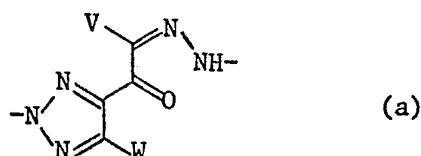
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin X und Y jeweils Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, Cyan, -COOM, -COOR₁, -CONR₂R₃, -SO₂NR₂R₃, -SO₂R₁, -SOR₁, -SO₃R₁ oder -SO₃M, R einen in der 2-Stellung vom im Gebiet der anionischen optischen Aufheller vorkommenden Triazolen üblichen aromatischen Substituenten, R₁ C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, oder R₂ und R₃ zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring und M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht-chromophoren Kations bedeuten, wobei nur eines der beiden Symbole X und Y für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder -COOH steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Ketohydrazonverbindung der Formel



worin A einen zweiwertigen Rest der Formel



bedeutet,

W die Bedeutung von einem der beiden Symbole X und Y und V die Bedeutung vom anderen der beiden Symbole X und Y hat, jedoch nicht für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder -COOH steht, wobei R und M die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von einem Ammoniumsalz einer organischen Säure cyclisiert.

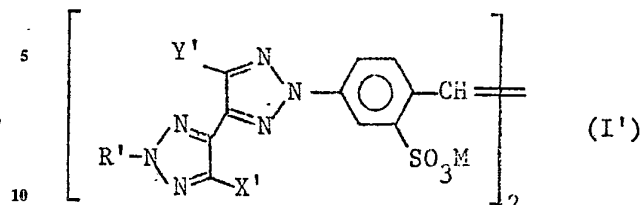
2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von CONH₂-Gruppen enthaltenden Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man in entsprechenden CN-Gruppen enthaltenden Verbindungen der Formel (I) die CN-Gruppen in CONH₂ überführt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von CONH₂-Gruppen enthaltenden Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man in entsprechenden COOM-Gruppen enthaltenden Verbindungen der Formel (I) die COOM-Gruppen in die entsprechenden Säurehalogenidgruppen und diese in CONH₂-Gruppen überführt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin der Rest R sulfoniert ist, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I), worin der Rest R keine Sulfogruppen enthält, sulfoniert.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in -COOR₁ enthaltenden Verbindungen der Formel (I) die -COOR₁-Gruppen zu Carboxygruppen hydrolysiert.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



herstellt,

worin X' Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, Y' Cyan, -COOM, -COOR₁, -CONR₂R₃, -SO₂NR₂R₃, -SO₂R₁, -SOR₁, -SO₃R₁ oder -SO₃M und R' gegebenenfalls durch zwei oder nur einen der folgenden Substituenten: C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Chlor, Cyan, -COOM, -COOR₁, -CONR₂R₃, -SO₂NR₂R₃, -SO₂R₁ und -SO₃M substituiertes Naphthyl oder Phenyl bedeuten.

7. Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellten Verbindungen der Formel (I).

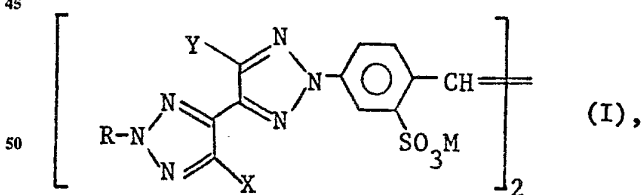
8. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 5 hergestellten Verbindungen gemäss Anspruch 7.

9. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Verbindungen zum optischen Aufhellen von mit anionischen Aufhellern aufhellbaren, nicht textilen Substraten.

10. Verwendung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulose- oder polyamidhaltige Substrate optisch aufhellt.

Aus den britischen Patenten 1 108 416 und 1 320 836, dem französischen Patent 1 577 760, dem belgischen Patent 715 567 und dem schweizerischen Patent 501 648 ist die Herstellung von Verbindungen der Bis-(triazolyl)-stilbenreihe bekannt, welche u. a. auch als optische Aufheller einsetzbar sind. Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Bis-(triazolyl)-stilbenreihe herstellbar sind, die besonders interessante Aufhellereigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin X Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, Cyan, -COOM, -COOR₁, -CONR₂R₃, -SO₂NR₂R₃, -SO₂R₁, -SOR₁, -SO₃R₁ oder -SO₃M,

Y Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, Cyan, -COOM, -COOR₁, -CONR₂R₃, -SO₂NR₂R₃, -SO₂R₁, -SOR₁, -SO₃R₁ oder -SO₃M,

R einen in der 2-Stellung vom im Gebiet der anionischen optischen Aufheller vorkommenden Triazole üblichen aromatischen Substituenten, vorteilhaft gegebenenfalls substituiertes Naphthyl oder Phenyl, vorzugsweise letzteres, R₁ C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl oder R₂ und R₃ zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring, vorzugsweise

Piperidino oder Morpholino
 eine M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht-chromophoren Kations
 bedeuten, wobei nur eines der beiden Symbole X und Y für Wasserstoff, $-\text{COOH}$ oder C_{1-4} -Alkyl steht.

Wenn die Arylreste R, insbesondere Naphthyl und vor allem Phenyl, substituiert sind, so kommen als Substituenten vorzugsweise die folgenden in Frage: C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Chlor, Cyan, $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{CONR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{R}_1$ und $-\text{SO}_3\text{M}$, wobei der Rest vorteilhaft 2 oder vorzugsweise nur einen Substituenten trägt. Die in X, Y und R vorkommenden Amidosubstituenten können untereinander gleich oder verschieden sein; desgleichen auch die Ester-Substituenten sowie die Sulfonyl- und Sulfoxy-Substituenten. Auch die im Molekül vorkommenden M können untereinander gleich oder verschieden sein.

Vorteilhaft steht X für Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl, vorzugsweise C_{1-4} -Alkyl und insbesondere Methyl.

Das Y bedeutet vorteilhaft Cyan, $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{CONR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{R}_1$, $-\text{SOR}_1$, $-\text{SO}_3\text{R}_1$ oder $-\text{SO}_3\text{M}$, vorzugsweise Cyan, $-\text{COOM}$, Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{SO}_3\text{M}$, insbesondere $-\text{CONH}_2$, Äthoxycarbonyl, $-\text{COOM}$ oder $-\text{SO}_3\text{M}$.

Sind die Naphthyl- oder Phenylreste R disubstituiert, so ist einer der beiden Substituenten vorteilhaft eine Sulfogruppe; vorzugsweise sind im Naphthyl- bzw. Phenylrest R nicht gleichzeitig zwei CN-Gruppen als Substituenten vorhanden.

Der Rest R steht vorzugsweise für unsubstituiertes Phenyl oder für Phenyl, das durch einen der folgenden Substituenten monosubstituiert ist: Methyl, C_{1-4} -Alkoxy, Chlor, Cyan, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOM}$, (C_{1-2} -Alkoxy)-carbonyl, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ und $-\text{SO}_3\text{M}$, oder durch eine Sulfogruppe und ein Methyl, ein C_{1-2} -Alkoxy oder ein Chlor substituiert ist.

Insbesondere bedeutet R unsubstituiertes Phenyl oder durch Cyan, Methoxy, Chlor oder $-\text{SO}_3\text{M}$ monosubstituiertes Phenyl.

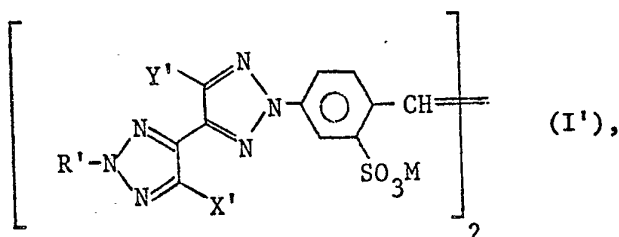
M bedeutet Wasserstoff oder ein Äquivalent eines beliebigen, nicht-chromophoren, bei anionischen optischen Aufhellern üblichen Kations, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium oder Lithium), ein Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein unsubstituiertes Ammoniumkation, ein Mono- oder Polyalkylammoniumkation oder ein Mono- oder Polyalkylammoniumkation; die Ammoniumkationen können z.B. durch folgende Formel dargestellt werden:



worin R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy mono- oder disubstituiertes C_{1-4} -Alkyl bedeuten, wobei die hydroxysubstituierten Alkylreste vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und nur eine Hydroxygruppe in β - bis ϵ -Stellung enthalten.

Beispiele von Alkanolammoniumkationen sind Mono-, Di- und Triäthanolammonium. Bevorzugte Kationen sind allerdings herstellungsbedingt die Alkalimetallkationen, vorzugsweise Kalium und insbesondere Natrium.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) entsprechen der Formel

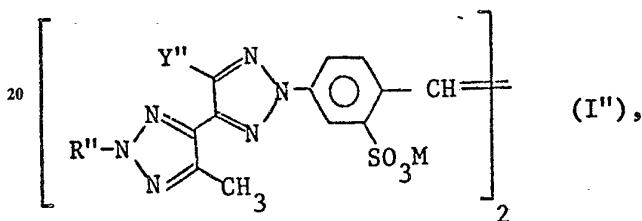


worin X' Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl, vorzugsweise C_{1-4} -Alkyl, insbesondere Methyl,

Y' Cyan, $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{CONR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{R}_1$, $-\text{SOR}_1$, $-\text{SO}_3\text{R}_1$ oder $-\text{SO}_3\text{M}$,

5 R' gegebenenfalls durch zwei oder vorzugsweise nur einen der folgenden Substituenten: C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Chlor, Cyan, $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{CONR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{SO}_2\text{R}_1$ und $-\text{SO}_3\text{M}$ substituiertes Naphthyl oder Phenyl bedeuten, wobei, wenn zwei Substituenten vorhanden sind, der eine vorzugsweise $-\text{SO}_3\text{M}$ ist, und wenn Phenyl disubstituiert ist, der eine Substituent vorzugsweise $-\text{SO}_3\text{M}$ und der andere vorzugsweise $-\text{CH}_3$, C_{1-2} -Alkoxy oder Cl ist und R_1 , R_2 , R_3 und M die oben angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I') entsprechen der Formel



worin Y'' $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{CONH}_2$ oder $-\text{SO}_3\text{M}$, R'' gegebenenfalls durch Methyl, C_{1-2} -Alkoxy, Chlor, Cyan, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ oder

30 $-\text{SO}_3\text{M}$ mono- oder disubstituiertes Phenyl

und R'' C_{1-2} -Alkyl

bedeuten

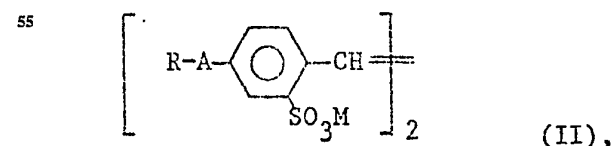
und M die oben angegebene Bedeutung hat.

Steht R'' für disubstituiertes Phenyl, so ist dieses vorzugsweise durch eine Sulfogruppe und ein Methyl, ein C_{1-2} -Alkoxy oder ein Chlor substituiert.

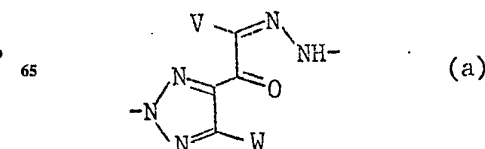
In den Verbindungen der Formel (I) bedeuten X und Y sowie das Y' in den Verbindungen der Formel (I') vorzugsweise nicht $-\text{SOR}_1$.

Wenn in den Verbindungen der Formel (I'') Y'' $-\text{COOM}$, $-\text{COOR}_1$ oder $-\text{CONH}_2$ bedeutet, so ist R'' vorzugsweise unsubstituiertes Phenyl oder durch Methyl, Methoxy, Chlor oder $-\text{SO}_3\text{M}$ monosubstituiertes Phenyl, wobei der Substituent sich vorzugsweise in 3- oder 4-Stellung befindet. Wenn Y'' $-\text{SO}_3\text{M}$ bedeutet, so steht R'' vorzugsweise für Phenyl, das durch $-\text{SO}_3\text{M}$ monosubstituiert ist oder eine Sulfogruppe und ein Methyl, Methoxy oder Chlor als Substituenten trägt, wobei der Methyl-, Methoxy- oder Chlorsubstituent sich vorzugsweise in der 3- oder 4-Stellung des Phenylringes befindet.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Ketohydrazoneverbindung der Formel



worin A einen zweiwertigen Rest der Formel



bedeutet,

W die Bedeutung von einem der beiden Symbole X und Y und V die Bedeutung vom anderen der beiden Symbole X und Y hat, jedoch nicht für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder -COOH steht, wobei R und M die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von einem Ammoniumsalz einer organischen Säure cyclisiert.

Der Rest (a) kann entweder über den 2-Stickstoff des Triazolrings oder über die NH-Gruppe an den Rest R gebunden sein.

Die Umsetzung kann auf für solche Arten von Umsetzungen übliche Weise durchgeführt werden.

So kann die Cyclisierung zweckmässig unter Verwendung eines Kupfer-II-salzes, wie z.B. Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupfersulfat oder Kupferacetat in Gegenwart eines Ammoniumsalzes einer organischen Säure, z.B. Ammoniumacetat, -formiat oder -propionat, durchgeführt werden.

Im allgemeinen wird für die Umsetzung ein Überschuss an Kupfersalz verwendet, aber gewünschtenfalls kann die Umsetzung auch in Gegenwart von katalytischen Mengen eines solchen Salzes durchgeführt werden, wenn Luft oder Sauerstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet wird. Die Umsetzung wird vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. wässrigem Methanol, Pyridin, Äthanol, 2-Äthoxyäthanol oder Dimethylformamid durchgeführt. Vorteilhaft wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20–200°C, vorzugsweise 70–130°C durchgeführt. Die Umsetzung kann z.B. 0,5 bis 100 Stunden dauern, normalerweise 2 bis 48 Stunden.

Die nach den obigen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel (I) können auf an sich bekannte Weise in andere Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden. Z.B. können Cyangruppen durch Behandlung mit alkalischem Wasserstoffperoxid oder mit Polyphosphorsäure in die entsprechenden -CONH₂-Gruppen übergeführt werden. Die -COOR₁-Gruppen, insbesondere wenn R₁ für Alkyl steht, können zur freien Säure hydrolysiert werden, welche gegebenenfalls in Form des Salzes isoliert werden kann, oder die -COOR₁-Gruppe kann in eine andere -COOR₁-Gruppe umgeestert werden oder in eine -CONR₂R₃-Gruppe durch Behandlung mit geeigneten Aminen übergeführt werden. Die -CONH₂-Gruppe kann z.B. durch Behandlung mit Phosphoroxchlorid in die entsprechende Cyan-Gruppe übergeführt werden und eine -COOM-Gruppe kann z.B. in das entsprechende Säurehalogenid übergeführt werden und dieses zum entsprechenden Amid umgesetzt werden oder die -COOM-Gruppe kann zu einer -COOR₁-Gruppe verestert werden.

Ferner können Verbindungen, worin der Rest R sulfoniert ist, durch Sulfonieren der entsprechenden Verbindungen erhalten werden, die keine Sulfogruppe im Rest R enthalten, insbesondere kann unsubstituiertes Phenyl als Rest R zu Sulfo-phenyl sulfoniert werden. Alle diese Umsetzungen können auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden.

Die erhaltenen Verbindungen der Formel (I) können auf an sich bekannte Weise isoliert und gereinigt werden.

Die Verbindungen der Formel (II) können auf an sich bekannte Weise aus bekannten Ausgangssubstanzen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können für das optische Aufhellen von beliebigen, mit anionischen optischen Aufhellern aufhellbaren Substraten verwendet werden, insbesondere für das optische Aufhellen von cellulose- oder polyamidhaltigen Substraten, insbesondere von natürlicher oder regenerierter Cellulose oder natürlichem oder synthetischem Polyamid.

Diese Substrate können in textiler oder nicht-textiler Form vorliegen, z.B. als lose Fasern, Filamente, Fäden, Gewebe, Vliesstoffe, Gewirke usw. Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Verbindungen für das optische Aufhellen von synthetischem Polyamid, insbesondere Nylon. Sie können nach beliebigen, für das entsprechende zu behandelnde Substrat geeigneten, üblichen Methoden appliziert werden, vor allem nach der Auszieh-Methode in An- oder Abwesenheit von Natriumchlorid. Auch die Konzentration der optischen Aufheller, in bezug auf das zu behandelnde Substrat, wird zweckmässig im üblichen Bereich gehalten. Zum Beispiel können die Verbindungen der Formel (I) in Konzentrationen von 0,01 bis 1%, vorzugsweise 0,05–0,5%, bezogen auf das Substrat, eingesetzt werden, wobei das Flottenverhältnis vorteilhaft 1:10 bis 1:100 beträgt.

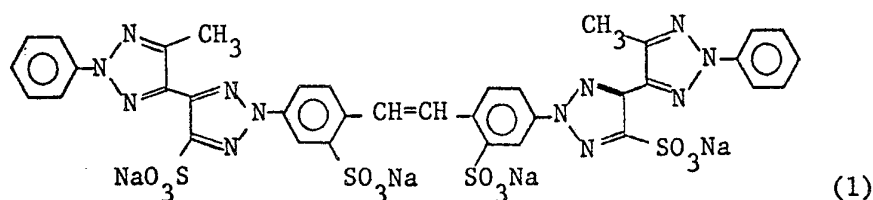
Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich aber auch sehr gut für das optische Aufhellen von cellulosehaltigen Substraten, insbesondere Baumwolle, in der Kunstharzappretur, wobei die erfindungsgemässen optischen Aufheller vor der Zugabe des Kunstharzes oder gleichzeitig mit dem Kunstharz dem Behandlungsbad zugegeben werden können. In bezug auf das Substrat beträgt die Konzentration des optischen Aufhellers hier z.B. 0,01 bis 1,5%, vorteilhaft 0,02 bis 1,2%, vorzugsweise 0,05 bis 0,8%. Für die Vernetzung des Kunstharzes können beliebige übliche Katalysatoren eingesetzt werden, wobei es jedoch besonders hervorzuheben ist, dass mit den erfindungsgemässen optischen Aufhellern auch Zinknitrat als Katalysator für die Kunstharzappretur vorteilhaft verwendet werden kann.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Prozente, falls nicht anders angegeben, Gewichtsprozente und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

18,5 g 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und 5,4 g Natriumcarbonat werden in 100 ml Wasser gelöst, wonach 25 ml konzentrierte Salzsäure (d 1,18) hinzugefügt werden und das Gemisch auf 5–10° abgekühlt wird. Anschliessend werden im Verlaufe von einer Stunde bei dieser Temperatur 7 g Natriumnitrit hinzugefügt. Die Suspension der entstandenen Bis-diazoverbindung wird alsdann im Verlaufe von 30 Minuten einer Suspension von 32 g 2-Phenyl-4-methyl-5-sulfoacetyl-v-triazol (Natriumsalz) in einem Gemisch aus 250 ml Wasser und 50 ml Äthylalkohol zugegeben. Durch Zugabe von 10 g Natriumacetat wird der pH bei 5 gehalten. Nach Zugabe von 25 ml Pyridin wird das Gemisch 1 Stunde lang bei 20–30°, dann 1 Stunde bei 40° und schliesslich 30 Minuten bei 50° gerührt. Danach werden 50 g Natriumchlorid hinzugefügt und die rot gefärbte Suspension des entstandenen Ketohydrazons auf 5° abgekühlt, dann filtriert und mit 150 ml 10%iger (Gewicht/Volumen) Natriumchloridlösung gewaschen und dann getrocknet.

62,6 g des trockenen Ketohydrazons werden unter Rühren in ein Gemisch aus 90 ml Wasser, 150 ml Cellosolve und 36,6 g Kuprichlorid-dihydrat zugegeben, wonach 80 g Ammoniumacetat hinzugefügt werden. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann auf 80° abgekühlt, wonach vorsichtig 28 g Natriumdisulfid-dihydrat zugegeben werden. Das ausgefallene Kupfersulfid wird abfiltriert und das Filtrat auf 10° abgekühlt, wodurch ein gelbes Produkt ausfällt; das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit 300 ml 10%iger (Gewicht/Volumen) Natriumchloridlösung gewaschen und dann aus einem Gemisch aus Wasser und Äthylalkohol umkristallisiert, wodurch man die Triazolverbindung der Formel



(1)

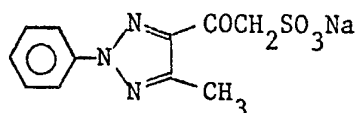
erhält.

Das 2-Phenyl-4-methyl-5-sulfoacetyl-v-triazol (Natriumsalz) wird wie folgt hergestellt:

40,2 g 2-Phenyl-4-methyl-5-acetyl-v-triazol werden bei 20–25° in 140 ml Eisessig gelöst, wonach bei dieser Temperatur im Verlaufe von 1 Stunde 10,8 ml Brom zugegeben werden. Das Gemisch wird dann 1 Stunde bei 20° gerührt, danach auf 10° abgekühlt und das so auskristallisierte Produkt abfiltriert und mit 250 ml 1:1-Äthanol:Wasser gewaschen. Das feste Produkt wird bei 50° getrocknet und die erhaltene, weisse, feste Substanz mit Schmelzpunkt 74–76° ist das 2-Phenyl-4-methyl-5-bromacetyl-v-triazol.

56 g dieses 2-Phenyl-4-methyl-5-bromacetyl-v-triazols werden in 90 ml Äthylalkohol gegeben und auf 50° erwärmt. Danach wird eine Lösung von 35 g wasserfreiem Natriumsulfit in 140 ml Wasser hinzugefügt und das Gemisch 30 Minuten am Rückfluss gekocht.

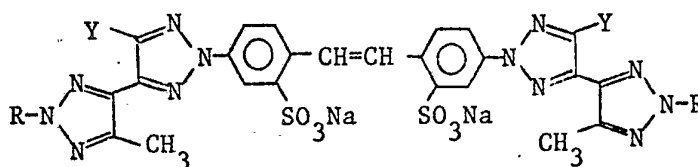
10 Danach wird die Lösung auf 5° abgekühlt und das ausgefällte, weisse Rohprodukt abfiltriert und mit 50 ml Wasser gewaschen. Das rohe Produkt wird aus 200 ml 1:1-Wasser:Äthanol umkristallisiert und die erhaltene weisse, kristalline Substanz entspricht der Formel



(2)

Das 2-Phenyl-4-methyl-5-acetyl-v-triazol wird analog wie im Schweizer Patent Nr. 444 873 beschrieben hergestellt.

15 Analog der im obigen Beispiel 1 beschriebenen Methode können, unter Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien, die Verbindungen folgender Formel



(3)

hergestellt werden, die durch die Bedeutung der Reste R und Y und das Aussehen des Produktes gekennzeichnet sind.

Bsp. Nr.	R	Y	Aussehen	
2		-SO ₃ Na	gelb	fest
3		-SO ₃ Na	gelb	fest
4		-SO ₃ Na	gelb	fest
5		-SO ₃ Na	gelb	fest
6		-SO ₃ Na	gelb	fest
7		-SO ₃ Na	gelb	fest
8		-SO ₃ Na	gelb	fest
9		-SO ₃ Na	gelb	fest
10		-SO ₃ Na	gelb	fest

Bsp. Nr.	R	Y	Aussehen	
11		-COOC ₂ H ₅	gelb	fest
12		-COOC ₂ H ₅	gelbes	Pulver
13		-COOC ₂ H ₅	gelbes	Pulver
14		-COOC ₂ H ₅	gelbes	Pulver

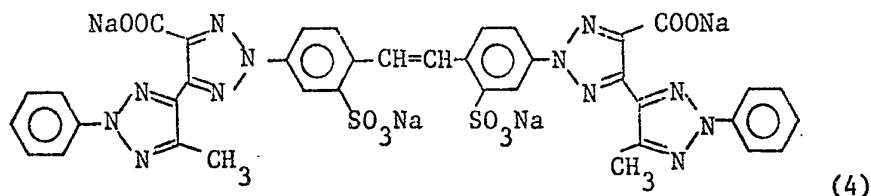
Beispiel 15

18,5 g 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, bis-diazotiert und die erhaltene Bis-diazo-Suspension im Verlaufe von 30 Minuten einer Suspension von 27,8 g 2-Phenyl-4-methyl-5-carbäthoxyacetyl-v-triazol in 400 ml Äthylalkohol bei 10–15° zugegeben, wobei der pH-Wert durch Zugabe von 10 g wasserfreiem Natriumacetat bei 5–6 gehalten wird. Danach gibt man 30 ml Pyridin hinzu und erwärmt das Gemisch für 2 Stunden auf 50°. Man kühlt dann die orange-rote Suspension des Ketohydrazons auf 10° ab, filtriert und wäscht mit 200 ml Wasser.

Das Ketohydrazon wird einem Gemisch von 500 ml Cello-solve und 250 ml Wasser zugegeben, wonach 78,6 g Ammoniumacetat und 36,36 g Kuprichlorid-Dihydrat zugegeben werden. Man kocht das Gemisch 18 Stunden unter Rückfluss, gibt dann 60 g Natriumchlorid zu, kühlt auf 20° ab, filtriert und wäscht das gelbe, feste Produkt mit 400 ml Wasser. Dieses

gelbe, feste Produkt wird in einem Gemisch aus 300 ml Cello-solve und 100 ml Wasser gelöst, wonach 50 ml 30%ige Natriumhydroxidlösung zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten unter Rückfluss gekocht, worauf 2 g Natriumhydrosulfit und 60 g Natriumchlorid zugegeben werden.

Das Gemisch wird auf 5° abgekühlt, der blassgelbe Niederschlag abfiltriert und mit 100 ml 10%iger (Gewicht/Volumen) Natriumchloridlösung gewaschen und dann aus 70 ml Wasser und 20 ml Isopropanol umkristallisiert, wodurch man das Produkt der Formel

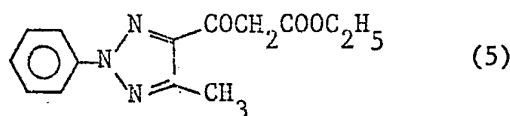


erhält.

Das 2-Phenyl-4-methyl-5-carbäthoxyacetyl-v-triazol wird wie folgt hergestellt:

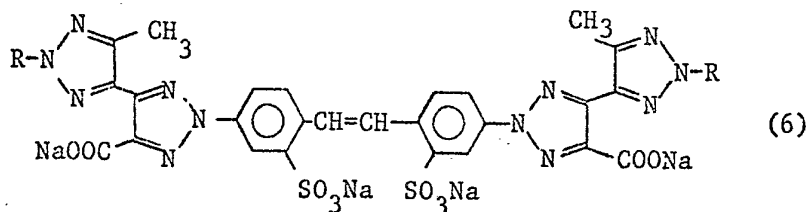
Man versetzt 350 ml trockenes Toluol mit 6,93 g metallischem Natrium und erwärmt auf 90°. Danach gibt man 75 ml absoluten Äthylalkohol zu und kocht das Gemisch unter Rückfluss, bis alles Natrium aufgelöst ist; nicht reagiertes Äthylalkohol wird abdestilliert. Das Gemisch wird mit einer Lösung von 46,2 g 2-Phenyl-4-methyl-5-carbäthoxy-v-triazol in 42,7 ml Äthylacetat versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, anschliessend auf 30° abgekühlt und filtriert; das bisterbraune, feste Produkt wird mit 100 ml Äther gewaschen. Der Filtrerrückstand wird einem Gemisch von 250 ml Wasser und 250 ml Essigsäure zugegeben und dann mit 50 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird mit 3x300 ml Diäthyläther extrahiert und die Ätherschicht zuerst mit 300 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung und dann mit 500 ml Wasser gewaschen. Der

Äther-Extrakt wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann verdampft. Das erhaltene hellbraune Öl wird destilliert, wodurch man 28,5 g 2-Phenyl-4-methyl-5-carbäthoxyacetyl-v-triazol als hellgelbes, festes Produkt der Formel



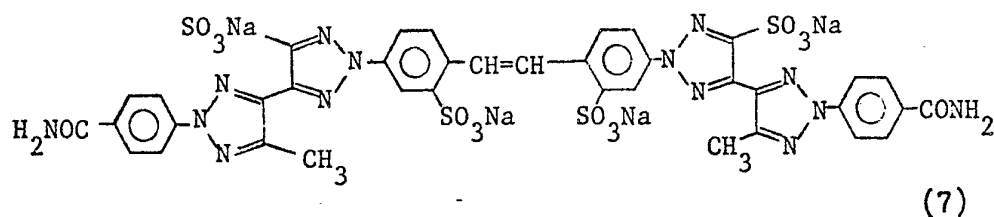
erhält (Schmelzpunkt 43–45°, Siedepunkt 191° bei 0,9 mm Hg). Das 2-Phenyl-4-methyl-5-carbäthoxy-v-triazol kann, wie im deutschen Patent Nr. 2 133 012 beschrieben, hergestellt werden.

Analog wie im obigen Beispiel 15 beschrieben, jedoch unter Anwendung geeigneter Ausgangsmaterialien, können die Verbindungen folgender Formel hergestellt werden,



welche durch den Rest R und durch einige Eigenschaften gekennzeichnet sind.

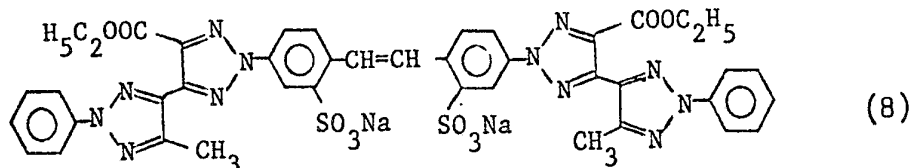
Bsp. Nr.	R	Eigenschaften
16		gelbes, wasserlösliches Pulver
17		gelbes, wasserlösliches Pulver
18		gelbes, wasserlösliches Pulver



als gelbes Pulver erhalten werden.

Beispiel 20

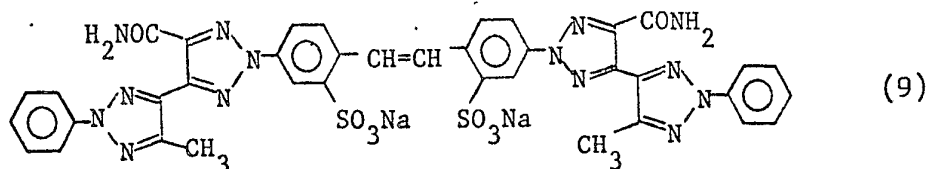
Ein Gemisch von 18,8 g der Triazolverbindung der Formel (4) von Beispiel 15, in 200 ml Toluol, wird auf 55° erwärmt und im Verlaufe von 15 Minuten zuerst mit 1,0 ml Dimethylformamid und dann mit 2,9 ml Thionylchlorid versetzt. Das



entspricht.

Beispiel 21

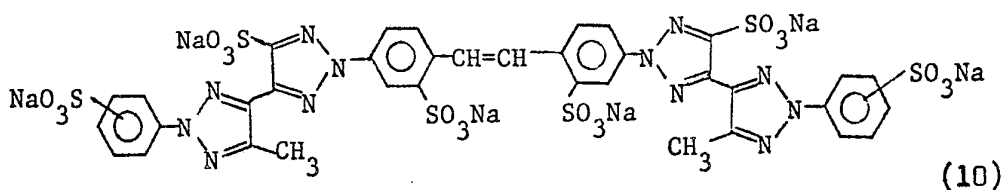
Ein Gemisch auf 18,8 g der Triazolverbindung der Formel (4) aus Beispiel 15, in 200 ml Toluol, wird auf 55° erwärmt und im Verlaufe von 15 Minuten zuerst mit 1,0 ml Dimethylformamid und dann mit 2,9 ml Thionylchlorid versetzt. Das



erhält.

Beispiel 22

Man löst 11,4 g der Triazolyltriazolverbindung der Formel (1) von Beispiel 1 in 52,7 ml 98%iger Schwefelsäure und rührt 35 anschließend das Sulfonierungsgemisch für 9 Stunden bei 100–110°, wonach man es auf 40–50° abkühlt und unter Rüh-



als grünliches Pulver.

Ersetzt man die im Beispiel 22 eingesetzte Verbindung durch die Verbindungen der Beispiele 3, 8, 9, 10 oder 15, so erhält man Verbindungen der Formel (3), worin R und Y die in der folgenden Tabelle angegebenen Bedeutungen haben.

Bsp. Nr.	R	Y	Aussehen
23			gelb fest
24			gelb fest
25			gelb fest

und dann mit 50 ml absolutem Äthylalkohol versetzt. Danach wird das Gemisch 2 Stunden am Rückfluss gekocht und anschließend bei 70° filtriert. Der Filtrerrückstand wird zuerst mit 100 ml Aceton und dann mit 250 ml Wasser gewaschen 5 und schliesslich aus Wasser und Dimethylformamid umkristallisiert. Man erhält ein gelbliches Produkt, das der Formel

Gemisch wird nun 5 Stunden bei 70° gehalten und dann auf 50° abgekühlt. Ein regelmässiger Strom von trockenem Ammoniak wird nun für 1 Stunde in das Reaktionsgemisch bei 50–55° geleitet, wonach das Gemisch auf 10° abgekühlt wird. 20 Das gelbe Produkt wird abfiltriert und aus einem Gemisch von Wasser und 2-Äthoxyäthanol umkristallisiert, wodurch man die Verbindung der Formel

ren in 150 ml kaltes Wasser eingiesst. Das erhaltene Gemisch wird mit einer 30%igen Natriumhydroxidlösung neutralisiert und dann zur Trockene eingedampft. Das erhaltene gelbe, feste Produkt wird in Wasser gelöst und durch Dialyse durch eine Celluloseacetatmembran gereinigt. Nach Evaporation der wässrigen Lösung erhält man die Verbindung der Formel

Bsp. Nr.	R	Y	Aussehen
26			gelb fest
27			gelb fest

Applikationsbeispiele

A. Ein 5 g wiegendes Stück Nylon-6,6 (Banlon) wird bei 60 Raumtemperatur in 200 ml einer wässrigen Flotte gegeben, die 25 mg der Verbindung von Beispiel 14 und 150 mg Essigsäure enthält. Die Flotte wird dann im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und unter ständigem mechanischem Bewegen des Gewebes weitere 30 Minuten bei 90–95° gehalten. Das 65 Gewebe wird dann aus der Flotte genommen, gründlich mit kaltem Wasser gespült, geschleudert und in einem Ofen bei 80° getrocknet. Das behandelte Gewebe weist im Vergleich zu einem unbehandelten Gewebe ein brillanteres Weiss auf.

B. Ein 5 g wiegendes Stück weisses Nylon-6,6 (Banlon) wird mit 200 ml einer 25 mg der Verbindung von Beispiel 14 und 400 mg Natriumchlorit enthaltenden und auf pH 3,5 gepufferten Flotte behandelt. Der Puffer besteht aus 140 mg Natriumperborat, 120 mg Natriumnitrat, 120 mg Trinatriumpolyphosphat und 20 mg eines Anlagerungsproduktes aus Di-sec.-butylphenol und Äthylenoxid und 2,5 ml 10%iger Ameisensäure. Das Nylon-Stück wird bei 40° in die Flüssigkeit gegeben und die Flotte wird alsdann im Verlaufe von 30 Minuten auf 90–95° erwärmt und weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das Gewebe wird zuerst in kaltem, entmineralisiertem Wasser, dann in einer 0,1%igen wässrigen Lösung von Natriummetabisulfit und dann nochmals in kaltem, entminera-

lisiertem Wasser gespült und schliesslich bei 70° getrocknet.

Im Vergleich zu einem unbehandelten Gewebe weist das behandelte Gewebe eine neutrale, brillante Aufhellung auf.

C. Ein 8 g wiegendes 15 cm breites Band aus Nylon-6,6 (Banlon) wird bis zu einer 100%igen Gewichtszunahme mit einer 24 mg der Verbindung von Beispiel 14 enthaltenden Lösung imprägniert. Das Nylon-Gewebe wird dann für 1 Minute in 240 ml 0,2% Essigsäure enthaltendem Wasser gekocht und dann für 1 Minute in kochendem Wasser gewaschen. Das Gewebe wird alsdann in kaltem entmineralisiertem Wasser gespült und in einem Ofen bei 80° getrocknet.

Im Vergleich zu einem unbehandelten Nylon-6,6-Gewebe weist das behandelte Gewebe ein brillanteres Weiss auf.