



PATENTE DE INVENCION
=====

Le.A.5139-Spa.
=====

254216

Memoria Descriptiva

sobre:

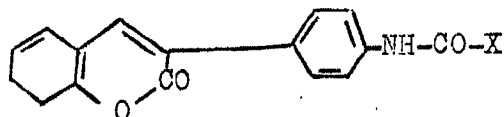
"Procedimiento para la obtención de derivados del"
"ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbámico".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad alemana,
domiciliada en LEVERKUSEN BAYERWERK, Alemania.

=====

El objeto de la presente invención son los
nuevos derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarba-
mínico, que se basan en la fórmula general:



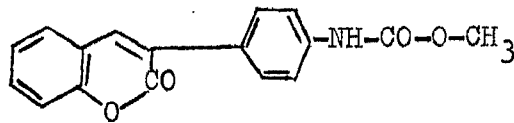


En esta fórmula general X está por los radicales OR ó N $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$. Aquí significa R un radical alquílico, por ejemplo radical metílico o etílico, un radical aralquí-

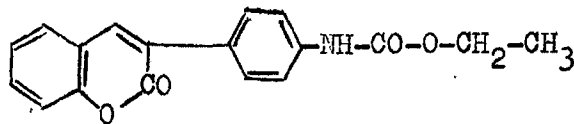
- 5. lico - por ejemplo el radical bencílico - o un radical arílico - por ejemplo el radical fenílico; el radical R puede también estar sustituido, por ejemplo por halógeno, grupos alcoxi o grupos dialquiloamínicos. R₁ y R₂ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o uno de los radicales señalados para R; siempre que los radicales
- 10. R₁ y R₂ no signifiquen hidrógeno pueden estos estar asimismo sustituidos por halógeno, grupos hidroxí, alcoxi o grupos de ácido sulfónico. Los derivados del ácido p- $\overline{\text{cumarinilo}}-(3)\overline{\text{7}}$ -fenilcarbaminico pueden además estar sustituidos en el radical cumarinilfenílico, por ejemplo por halógeno,
- 15. grupos alquílico, cianico, alquilosulfónico, sulfonamídico, carboxílico o ácido sulfónico.

Como derivados del ácido p- $\overline{\text{cumarinilo}}-(3)\overline{\text{7}}$ -fenilcarbaminico según la presente invención sean mencionados como ejemplos los siguientes compuestos:

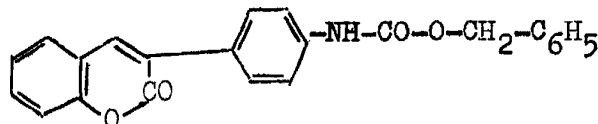
20.



25.



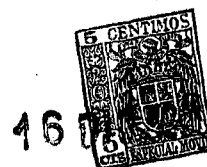
30.



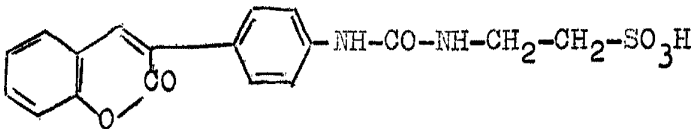
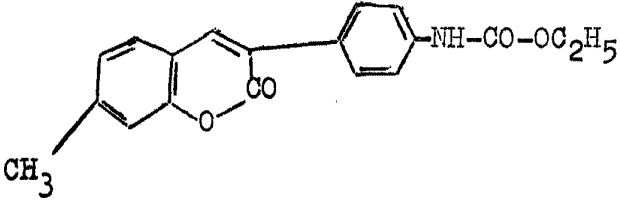
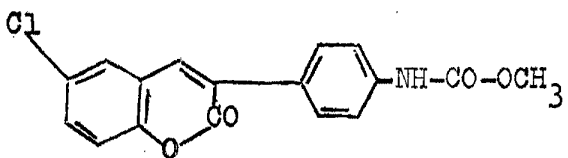
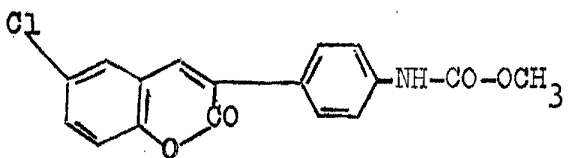


254216

5. O=C1OC(=O)c2ccccc12-c3ccc(NC(=O)OCC)cc3
10. O=C1OC(=O)c2ccccc12-c3ccc(NC(=O)OCCOC)cc3
15. O=C1OC(=O)c2ccccc12-c3ccc(NC(=O)N)cc3
20. O=C1OC(=O)c2ccccc12-c3ccc(NC(=O)N)cc3
25. O=C1OC(=O)c2ccccc12-c3ccc(NC(=O)NCCCl)cc3
30. O=C1OC(=O)c2ccccc12-c3ccc(NC(=O)NCCO)cc3



254216

5. 
10. 
15. 
20. 
25. Los derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-
-fenilcarbámico se pueden lograr de distintas maneras,
por ejemplo por reacción de la 3-(p-aminofenilo)-cumarina
o derivados de la misma con los ésteres del ácido cloro-
fórmico de los alcoholes o fenoles correspondientes al
30. sustituyente R, por reacción de 3-(p-aminofenilo)-cumarina



- o derivados de la misma con los ésteres del ácido piro-carbónico de los alcoholes basados en el sustituyente R o por reacción del isocianato p- $\overline{\text{cumarinilo}}\text{-(3)}$ -fenílico o derivados del mismo sobre los alcoholes o fenoles en
5. que se basan los sustituyentes R o sobre las aminas de la fórmula general $\text{HN} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$.
- Las 3-(p-aminofenilo)-cumarinas necesarias como material inicial se pueden aquí obtener por reducción de las correspondientes 3-(p-nitrofenilo)-cumarinas, que,
10. a su vez se pueden obtener por condensación de acetonitrilo p-nitrofenílico o aldehído o-oxibencílico o derivados del mismo y ulterior ciclización en ácido acético glacial o por acoplamiento de cumarina o derivados de la misma con p-nitroanilina diazoada.
15. Los derivados del ácido p- $\overline{\text{cumarinilo}}\text{-(3)}$ -fenilcarbamínico de la presente invención se pueden aplicar en múltiples formas; se pueden emplear especialmente como blanqueadores ópticos, por ejemplo en forma de soluciones en agua o disolventes orgánicos o en forma
20. de dispersiones acuosas; pero también se pueden utilizar junto con detergentes. Además se pueden agregar a las masas de hilado o colada que sirven para la fabricación de hilos, fibras o folios sintéticos u otras formas.
- Las masas de hilado o colada, que sirven para la
25. obtención de fibras artificiales o materiales sintéticos se les puede agregar para su blanqueo óptico también compuestos que, durante o a continuación de la fabricación de las fibras o de los materiales sintéticos, estén capacitados para la formación de los derivados del ácido
30. p- $\overline{\text{cumarinilo}}\text{-(3)}$ -fenilocarbamínico según la presente

254216 - 6 -



invención, por ejemplo un isocianato p-[cumarinilo-(3)]-fenílico en combinación con alcoholes, por ejemplo glicerina o alcohol polivinílico, o en combinación con aminas, por ejemplo aminas alcanólicas o poliaminas polialquilé-

5. nicas; el isocianato se puede emplear aquí también en forma de disociadores de isocianato, tal y como por ejemplo se obtienen por la reacción de fenoles o compuestos con grupo metilénico reaccionable.

10. Durante la obtención de las fibras o materiales sintéticos, o a continuación de la fabricación de las fibras o materiales sintéticos, se efectúa, por calentamiento a temperatura más elevada, la formación de los derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbamínico de la presente invención dentro del material mismo. Si para la síntesis

15. de las fibras artificiales o materiales sintéticos se emplean alcoholes, por ejemplo glicoles en la síntesis de fibras de poliéster, o aminas, por ejemplo diaminas en la síntesis de fibras de poliamida, entonces, amenudo es suficiente el agregar al material a blanquear simplemente

20. un isocianato p-[cumarinilo-(3)]-fenílico - en caso dado en forma de un disociador de isocianato; al calentar el material se reacciona entonces el isocianato con el alcohol o amina que sirva para la síntesis del material formándose un derivado del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenil-

25. carbamínico. Los compuestos químicamente ligados de esta forma en parte a la fibra artificial o material sintético, le dan al material un efecto de blanqueo especialmente consistente.

30. Ya es conocido el empleo como agentes blanqueadores de los derivados de la 3-(p-aminofenilo)-cumarina

254216 - 7 -



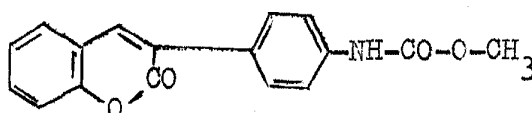
que en el grupo amínico están acilados por ácidos carbónicos aromáticos alcoxi sustituidos. En comparación con tales agentes de blanqueo los derivados del ácido p- $\left[\begin{array}{c} \text{cumarinilo-} \\ \text{-(3)} \end{array} \right]$ -fenilcarbamínico de la presente invención se caracterizan por una mayor eficacia.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.

EJEMPLO 1.

10. 23,7 partes de 3-(p-aminofenilo)-cumarina del punto de fusión 190-192° se disuelven en 120 partes de piridina seca a temperatura de ambiente y la solución se mezcla a 10°, gota a gota, con 35 partes de éster metílico del ácido cloro-fórmico. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura de ambiente, después se agregan 150 - 200 partes de agua y el producto cristalizado se aspira, se lava con agua y se seca a 100°. El éster metílico del ácido p- $\left[\begin{array}{c} \text{cumarinilo-} \\ \text{-(3)} \end{array} \right]$ -fenilcarbamínico ligeramente amarillento, así obtenido, de la fórmula

20.



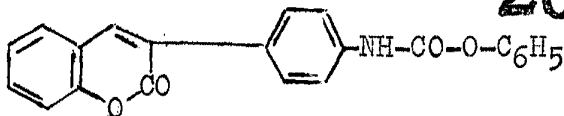
tiene el punto de fusión 152-154°.

EJEMPLO 2.

25. Se procede como indicado en el ejemplo 1, con la diferencia de que, en lugar de las 35 partes del éster metílico del ácido cloro-fórmico, se emplea la misma cantidad de éster fenílico del ácido cloro-fórmico. Se obtiene entonces el éster fenílico del ácido p- $\left[\begin{array}{c} \text{cumarinilo-} \\ \text{-(3)} \end{array} \right]$ -fenilcarbamínico de la fórmula
- 30.



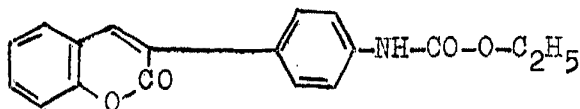
254216



5. que funde inexactamente entre 197° y 218°.

EJEMPLO 3.

23,7 partes de 3-(p-aminofenilo)-cumarina se disuelven en caliente en 100 partes de dioxano y a 80° se mezcla gota a gota con 25 partes de éster etílico del ácido pirocarbónico. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 30 minutos a 80-90°. Al enfriar la solución cristaliza el éster etílico del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbámico en forma de cristales bastos, ligeramente amarillentos, que se aspiran, se lavan con alcohol y se secan a 100°. El éster etílico de la fórmula:



posee el punto de fusión de 181-182°.

20. EJEMPLO 4.

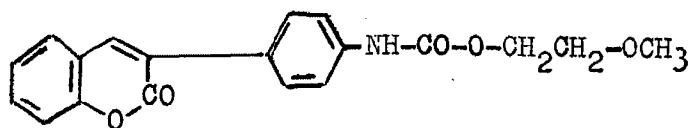
75 partes de isocianato p-[cumarinilo-(3)]-fenílico (punto de fusión, bajo descomposición, a 210-230°) se hierven bajo refrigeración al reflujo durante 2 horas con 150 partes de éter monometílico de glicol. Después se enfría la solución que, en el transcurso de la reacción, que se efectúa bajo viva matización de calor, se ha aclarado. El producto cristalizado se frota con metanol frío, se aspira exactamente y se recristaliza de 600 partes de metanol. De esta manera se obtiene el éster del β -metoxi-etílico del ácido p-[cumarinilo-(3)]-

254216

- 9 -



-fenilcarbámico de la fórmula:



5. en forma de prismas relucientes que funden a 130°.

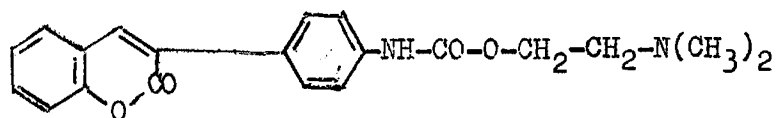
Si en lugar de 150 partes de éter monometílico de glicol se emplea la misma cantidad de clorohidrina etilénica, entonces se obtiene el éster β -cloro-etílico del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbámico, que funde a 189°.

10.

EJEMPLO 5.

26,3 partes de isocianato p-[cumarinilo-(3)]-fenílico y 50 partes de aminoetanol β -dimetílico se hierven durante 2 horas bajo refrigeración al reflujo; después se diluye la mezcla de reacción con 250 partes de agua y el producto cristalizado se aspira, se lava con agua y se seca. Así se obtiene el éster β -dimetilo-aminoetílico del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbámico de la fórmula:

20.



en forma de un polvo amarillo claro del punto de fusión 114° (bajo descomposición).

25.

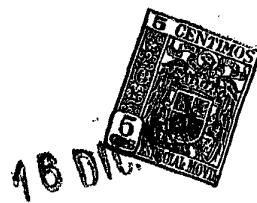
EJEMPLO 6.

26,3 partes de isocianato p-[cumarinilo-(3)]-fenílico se disuelven en caliente en 250 partes de nitrobenzol y la solución se mezcla a 120°, agitando, en una colada con una mezcla de 6,5 partes de amina etanólica y 25 partes de nitrobenzol. Después de enfriar la solución

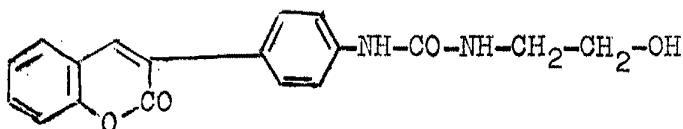
30.

254216

- 10 -



se aspira el producto de reacción amarillo claro cristalizado de la fórmula:



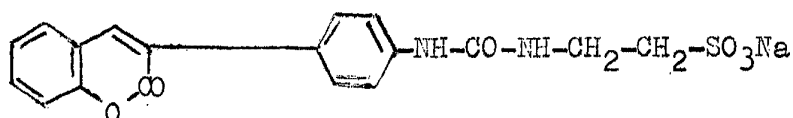
5.

se lava con benzol y se seca a 100°. El producto funde a 214°

EJEMPLO 7.

10. 26,3 partes de isocianato p-[cumarinilo-(3)]-
-fenílico se agitan durante 24 horas a temperatura de ambiente en 83 partes de una solución acuosa al 22 % de sodio ácido β -aminoetanosulfónico mezclada con un agente de reticulación. Después se agregan a la suspensión viscosa otras 55 partes de la solución acuosa al 22 % del
15. sodio ácido β -aminoetanosulfónico y la mezcla se vuelve a agitar durante 24 horas a temperatura de ambiente. A continuación se rellena la suspensión con agua a 700 partes y se calienta hasta hervir. La solución casi clara obtenida se filtra ahora en caliente de reducidas impurezas,
20. mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado se ajusta a un valor pH de 2 - 3 y, en caliente, se mezcla con 350 partes de solución de sal común saturada. La solución se enfría agitando y el producto de reacción amarillo claro, aquí precipitado, de la fórmula:

25.



se aspira, se prensa exactamente y se seca. Después de agregar algo de soda se disuelve claramente en agua.



254216

EJEMPLO 8.

- En 750 partes de formamida dimetilica se disuelven primeramente 0,25 partes del producto obtenido según el ejemplo 1 y a continuación, calentando y agitando,
5. 250 partes de nitrilo poliacrílico del valor K 90. La solución se hila, como de costumbre, según el proceso de hilado en seco, de manera que los hilos, después de un estirado en agua hirviendo en un 300 %, muestren una titulación de aprox. 3 den. A continuación se mueven los
10. hilos en una proporción de flota de 1:30 en un baño que, por litro, contenga 2 g de cloruro sódico y 2 g de ácido oxálico, durante una hora a 95°, después se enjuaga y se seca. Los hilos de nitrilo poliacrílico muestran ahora un blanco puro que es muy sólido a la luz.

15. EJEMPLO 9.

- Una solución de 0,1 parte el producto obtenido según el ejemplo 2 en 1 parte de dioxano se vierte en una solución fría de 1 parte de la mezcla compuesta de un sulfonato de alcohol graso y un éter poliglicólico
20. de alcohol graso en 1000 partes de agua. Después de haberse ajustado la dispersión así obtenida con ácido acético a un pH de 3,5, se introduce hilo de fibras de nitrilo poliacrílico en proporción de flota 1:40 dentro de la dispersión; después se calienta el baño en el plazo
25. de 20 minutos a temperatura de ebullición y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga el hilo y se seca; estará este entonces muy bien blanqueado.

EJEMPLO 10.

30. Una solución de 0,035 partes del producto obtenido

254216

- 12 -



5. según el ejemplo 3 en 1 parte de dioxano se vierte en una solución fría de 1 parte de la mezcla compuesta de un sulfonato de alcohol graso y un éter poliglicólico de alcohol graso en 1000 partes de agua. En la dispersión acuosa, así obtenida, se introducen en frío fibras o tejido de acetato celulósico en proporción de flota de 1 : 30, el baño se calienta en el plazo de 10 minutos a 60° y después se mantiene aún durante 20 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar y secar, muestra el
10. material textil un excelente blanqueo. El blanqueo es muy sólido a la luz.

EJEMPLO 11.

15. Una solución de 0,025 partes de un producto obtenido según el ejemplo 4 en 1 parte de dioxano se vierte en una solución fría de 1 parte de una mezcla compuesta de un sulfonato de alcohol graso y un éter poliglicólico de alcohol graso en 1000 partes de agua. En la dispersión acuosa, así obtenida, del agente de blanqueo se introducen en frío fibras o tejidos de poliamidas en proporción de flota de 1 : 40, el baño se calienta entonces en el plazo de 15 minutos hasta hervir y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar y secar el material de fibras de poliamida está excelentemente blanqueado; el blanqueo es muy sólido
20. a la luz.

EJEMPLO 12.

30. 0,075 partes del producto obtenido según el ejemplo 5 se amasan con 0,1 partes de ácido acético glacial y se cubren con 1000 partes de agua caliente; la solución así obtenida se mezcla con 0,75 partes de un

254216

- 13 -



- ácido acético al 30 % y se enfría. Después se introduce hilo de fibras de nitrilo poliacrílico en proporción de flota 1 : 40 en la solución, el baño se calienta en el plazo de 20 minutos a temperatura de ebullición y se
5. mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar y secar muestra el hilo un blanqueo muy bueno. Este es muy sólido a la luz.

EJEMPLO 13.

- Una solución de 0,035 partes del producto, obtenido según el ejemplo 6, en dioxano se vierte en una solución fría de 1 parte de una mezcla compuesta de un sulfonato de alcohol graso y un éter poliglicólico de alcohol graso en 1000 partes de agua. En la dispersión acuosa así obtenida del agente de blanqueo se introducen
10. en frío fibras o tejidos de acetato celulósico en proporción de flota 1:30, el baño se calienta en el plazo de 10 minutos a 60° y se mantiene durante 20 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar y secar la seda de acetato está excelentemente blanqueada; el blanqueo es
15. muy sólido a la luz.
- 20.

EJEMPLO 14.

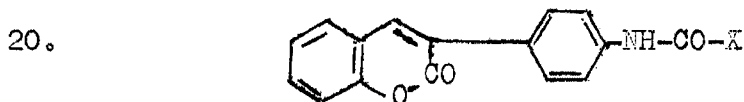
- 0,025 partes de la sal sódica del producto obtenido según el ejemplo 7 se disuelven en 1000 partes de agua y la solución se ajusta mediante adición de
25. ácido acético a un pH de 4. En el baño se introducen entonces fibras o tejidos de poliamidas en proporción de flota 1:40, el baño se calienta en el plazo de 15 minutos hasta hervir y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. El material de poliamida muestra, después de
30. enjuagar y secar, un fuerte blanqueo muy sólido a la luz.



N O T A 254216

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 17 de Diciembre de 1958 nº F 27278 IVc/8i, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbamínico"; caracterizándose por lo siguiente:

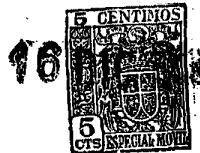
1º.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbamínico, caracterizado porque se basan en la fórmula general:



en la que X está por los radicales OR ó N $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$, donde R significa un radical alquílico, aralquílico o arílico, en caso dado sustituido, mientras que R₁ y R₂, independientemente entre sí, significan hidrógeno o uno de los radicales indicados para R.

2º.- Procedimiento, caracterizado porque el radical R está sustituido por halógeno, grupos alcoxi o grupos dialquiloamínicos; los radicales R₁ y R₂, siempre que no signifiquen hidrógeno, están sustituidos por

- 15 - 254216



halógeno, grupos hidroxilo, alcoxi ó grupos de ácido sulfónico.

5. 3º.- Procedimiento, caracterizado porque los derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbaminico, están sustituidos en el radical cumarinilfenílico por halógeno, grupos alquílico, cianico, alquilosulfónico, sulfonamidico, carboxilico ó ácido sulfónico.

10. 4º.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido p-[cumarinilo-(3)]-fenilcarbaminico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1959

FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.