

15



CASE 2145

324047

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE 7-TRIAcinILAMINOCUMA-  
RINAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domicilia-  
da en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas 7-triacinil-  
aminocumarinas, a un procedimiento para su síntesis, a su em-  
pleo para la aclaración óptica de material orgánico de peso  
molecular elevado y asimismo, como producto industrial, al ma-  
5. terial orgánico de peso molecular elevado que presente un con-  
tenido del nuevo aclarador óptico.

Se ha descubierto que se obtienen valiosas 7-  
triacinilaminocumarinas, si se hace reaccionar una 2,4,6-tri-  
halogen-s-triacina, como la 2,4,6-tricloro- o -tribromo-s-tria-  
10. cina, por el orden de sucesión que se quiera, con la cantidad

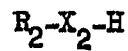
324047



equimolar de un compuesto de la fórmula I



5. con la cantidad equimolar de un compuesto de la fórmula II



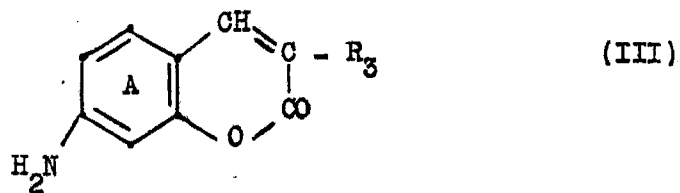
10. donde

$R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un radical alquílico, alquénico, cicloalquílico, aralquílico o arílico insustituido o sustituido no homogéneamente y

15.  $X_1$  y  $X_2$  significan cada uno oxígeno o azufre;

y con la cantidad equimolar de un compuesto 7-aminocumarínico de la fórmula III

20.



25. donde

$R_3$  significa un radical isocíclico-aromático o heterocíclico-aromático insustituido o sustituido no cro-

324047

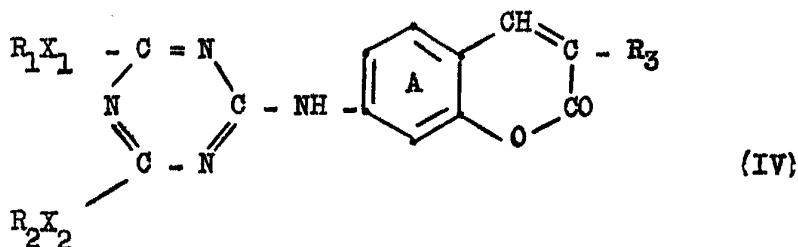


homogéneamente y  
el anillo bencénico

A puede aún estar substituido no cromogéneamente,  
para formar un compuesto de la fórmula IV

5.

10.



donde

15.

$R_1, X_1, R_2, X_2, R_3$  y A tienen el significado expuesto  
antes.

20.

Si  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un radical alquí-  
lico insubstituido, éste presenta con ventaja 1 a 4 átomos de  
carbono; si representan un radical alquenílico, se trata en  
particular de un radical delta<sup>2</sup>-alquenílico con 3 átomos de  
carbono por lo menos; si representan un radical cicloalquílico,  
éste tiene preferentemente 6 miembros. Si significan un radical  
aralquílico, se trata entonces ventajosamente de un radical al-  
fa-aril-alquílico con anillo mononuclear; si representan un ra-  
dical arílico, éste es de preferencia mononuclear.

25.

Siempre que los citados radicales  $R_1$  y  $R_2$  estén  
substituidos no cromogéneamente, entran en consideración como  
substituyentes, por ejemplo, el grupo hidroxílico, los grupos

324047



5. alcóxílico inferior e hidroxialquílico, el grupo ariloxílico y en particular el grupo fenoxílico; y en los anillos aromáticos, además de éstos, los grupos alquílicos inferiores o los grupos arílicos, en particular el grupo fenílico, o los halógenos hasta el número atómico 35, como el flúor, el cloro o el bromo.

10. Cuando  $R_3$  en las fórmulas III y IV significa un radical isocíclico-aromático, representa sobre todo al radical fenílico; cuando  $R_3$  significa un radical heterocíclico-aromático, representa principalmente el radical tienílico-(2). Si estos radicales, así como el anillo bencénico A, en las fórmulas III y IV, están substituidos no cromogéneamente, entran en consideración de preferencia como substituyentes los grupos alquílicos inferiores y los halógenos hasta el número atómico 35; y en un radical isocíclico-aromático  $R_3$ , también el grupo de ácido sulfónico.

15. En 7-triacinilaminocumarinas de la fórmula IV particularmente valiosas,  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un grupo alquílico inferior, en particular el grupo metílico o etílico, y  $R_3$  significa el grupo fenílico, mientras el anillo bencénico A está de preferencia insubstituido.

20. Los materiales de partida de las fórmulas I, II y III son conocidos o pueden prepararse de manera ya de sí conocida; así, se obtienen 7-aminocumarinas de la fórmula III procediendo, por ejemplo, a condensar nitrilos de la fórmula  $NC-CH_2-R_3$  con 2-metoxi-4-acetilaminobenzaldehidos, para formar nitrilos de ácido 4-acetilamino-2-metoxi-cinémico alfa-

25.



324047

R<sub>3</sub>-substituidos, desalquilar el grupo metoxílico con cierre del anillo y saponificar a las cumarinas e hidrolizar el grupo acetilamínico.

5. La reacción de la halogen-s-triacina con los compuestos de las fórmulas I, II y III se efectúa, como de ordinario, en presencia de agentes aceptores de ácido, en la primera etapa a unos 0-10° C, en la segunda etapa a unos 0-60° C y en la tercera etapa a unos 60-95° C.

10. De preferencia, la halogen-s-triacina se hace reaccionar en la primera etapa o también en la segunda etapa con el compuesto 7-aminocumarínico de la fórmula III, mientras la reacción con los compuestos de las fórmulas I y II puede realizarse en la primera, la segunda o la tercera etapa.

15. Los materiales de partida de las fórmulas I y II en que X<sub>1</sub> o X<sub>2</sub> significan oxígeno se emplean de preferencia en exceso. Siempre que se los haga reaccionar con la halogen-s-triacina en la primera etapa, se actúa ventajosamente en presencia de agentes de reacción débilmente alcalina, como los bicarbonatos alcalinos; si su reacción se efectúa en la segunda o la tercera etapa, se actúa con cantidades equivalentes de sus compuestos alcalinos, por ejemplo de los alcoholatos o fenolatos sódicos o potásicos, en cuyo caso sirve ventajosamente de disolvente o fundente un exceso de los compuestos hidroxílicos orgánicos de las fórmulas I o II.

25. Si se emplean materiales de partida de las fórmulas I o II en los que X<sub>1</sub> o X<sub>2</sub> significan azufre, se actúa ventajosamente con cantidades equivalentes de sus sales alca-

324047

15



linas en solución acuoso-orgánica. Como porción orgánica de estas soluciones se emplean aquí convenientemente éteres abiertos o cíclicos solubles en agua, como el éter dimetílico o dietílico de dietilenglicol, el dioxano o el tetrahidrofurano.

5. La reacción del compuesto halogentriacínico con el compuesto 7-aminocumarínico de la fórmula III se efectúa como de ordinario, ventajosamente en presencia de cetonas alifáticas solubles en agua, como la acetona o la metiletiletona, o en presencia de éteres abiertos o cíclicos solubles en agua, así como de agentes aceptores de ácido, como los carbonatos alcalinos.  
  
Las nuevas 7-triacinilaminocumarinas de la fórmula IV son materias casi incoloras hasta amarillentas, bien cristalizadas. Siempre que contengan grupos de ácido sulfónico y/o de ácido carboxílico, son, en forma de sus sales alcalinas o amónicas, solubles en agua y como tales resultan aptas para la aclaración de material fibroso que contenga grupos hidroxílicos, como el algodón, y de material fibroso poliamídico, como la lana o el nylon.
- 10.
- 15.
20. Se prefieren sin embargo las 7-triacinilaminocumarinas de la fórmula IV, desprovistas de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico e insolubles en agua, que son solubles en disolventes orgánicos, como los éteres cíclicos, por ejemplo el dioxano, alcoholes, ácidos grasos inferiores, ésteres de ácidos grasos inferiores, amidas de ácidos grasos inferiores y cetonas inferiores, o en hidrocarburos aromáticos,
- 25.



324047

- eventualmente halogenados. Las soluciones orgánicas, prácticamente incoloras, suelen manifestar una viva fluorescencia violada hasta azul. Las 7-triacinilaminocumarinas insolubles en agua son aptas para la aclaración óptica de material orgánico
5. hidrófobo de peso molecular elevado y sobre todo para la aclaración de poliplastos orgánicos sintéticos, es decir, materias sintéticas obtenibles por polimerización (por ejemplo, poli-condensación o poliadición), como poliolefinas (por ejemplo, polietileno o polipropileno), cloruro de polivinilo y, sobre
10. todo, poliamidas sintéticas, como el nylon 6 y el nylon 66, lo mismo que poliésteres, en particular poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como los ésteres glicólicos de ácido poli-tereftálico, o también ésteres de celulosa, como los acetatos de celulosa.
15. La aclaración óptica de material orgánico hidrófobo de peso molecular elevado se efectúa por ejemplo incorporando a éste pequeñas cantidades de los aclaradores ópticos del invento, de preferencia 0,001 a 0,3% respecto al material que se ha de aclarar, eventualmente junto con otras sustancias, como plastificantes, estabilizadores o pigmentos. Por
20. ejemplo, se los puede incorporar a las materias sintéticas disueltos en plastificantes, como el ftalato de dioctilo, o junto con estabilizadores, como el dilaurato estánnico de dibutilo o el pentaocetil-tripolifosfato sódico, o junto con pigmentos,
25. como por ejemplo el óxido de titanio. Según la naturaleza del material que se ha de aclarar, el aclarador puede por ejemplo disolverse también en los monómeros antes de la polimerización,

324047



en la masa del polímero o junto con el polímero en un disolvente. Al material así tratado previamente se le da luego la forma definitiva deseada por procedimientos ya de sí conocidos, como calandrado, prensado, extrusión, extensión, colada o fundición inyectada.

5.

Si se ha de aclarar material orgánico hidrófobo de peso molecular elevado en forma de fibras, por ejemplo material fibroso de poliamida sintética, como el nylon, o de poliésteres, como los ésteres glicólicos de ácido poli-teref-

10.

tálico o los ésteres de celulosa, se emplea ventajosamente una dispersión acuosa de compuestos de cumarina de la fórmula IV insolubles en agua, pertenecientes a este invento. La dispersión de aclarador presenta preferentemente en este caso un contenido de 0,01 a 0,2% de tales compuestos cumarínicos, respecto al material fibroso. Al mismo tiempo puede contener mate-

15.

rias auxiliares, como dispersantes, por ejemplo productos de adición de óxidos de alquileno a alcoholes grasos provistos de 10 a 18 átomos de carbono o a fenoles provistos de radica-

20.

les lipófilos y con 10 a 25 átomos de oxígeno estereo, por ejemplo éter pentadecaglicólico de alcohol oleico o éter dodecaglicólico de octilfenol o nonilfenol; la dispersión puede contener además detergentes e imbibidores, como el 1,2-diclorobenceno.

25.

La aclaración del material fibroso con la dispersión acuosa de aclarador se efectúa, bien por el procedimiento de extracción, preferentemente a temperaturas de 60 a 100° C, bien por el procedimiento de fulardeo. En este último



324047

- caso se impregna el género con la dispersión de aclarador y luego se le acaba por tratamiento en caliente, seco o húmedo, por ejemplo mediante calentamiento a temperaturas superiores a 100° C o mediante vaporización a temperaturas de 70 a 100° C con vapor neutro, de preferencia saturado. Al final, el material fibroso se enjuaga y se seca. Resulta sorprendente que los compuestos de cumarina de la fórmula IV conformes a este invento resistan tal tratamiento térmico, pues según la experiencia los compuestos de dialcoxi-s-triacinilo pueden experimentar en caliente una transposición (véase F.B. Schaefer y colaboradores J. Am. Chem. Soc. 73, 2996 - 1951-). La buena estabilidad térmica de los compuestos de este invento, que permite el empleo en caliente, no podía por tanto preverse.
- 5.
- 10.

- El material orgánico de peso molecular alto aclarado ópticamente según este invento, y en particular el material orgánico hidrófobo de peso molecular alto aclarado con las 7-triacinilaminocumarinas desprovistas de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, presenta un aspecto atractivo, blanco puro, de fluorescencia azulada hasta azulviolada.
- 15.
- 20.
- Estas aclaraciones tienen buena solidez a la luz.

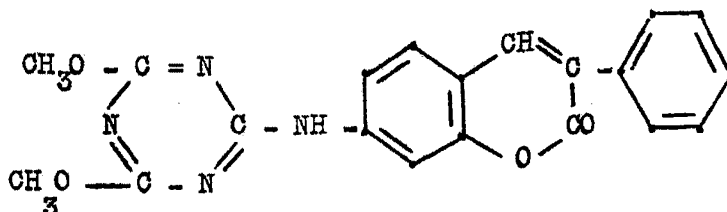
Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En ellos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



# 324047

## EJEMPLO 1

5.



10.

15.

20.

Se disuelven en 800 g de acetona 18,5 g de 2,4,6-tricloro-s-triacina y, agitando, se trata la solución con 500 g de hielo desmenuzado. A la mezcla así obtenida se hace afluir, en el curso de 10 minutos, refrigerando con hielo y agitando, una solución acetónica de 23,7 g de 3-fenil-7-aminocumarina y se neutraliza mediante instilación de una solución acuosa al 15% de carbonato sódico el ácido clorhídrico que se desprende. Después de la adición de la aminocumarina, se prosigue la agitación de la suspensión de color amarillento pálido, a 0-5° y manteniendo la neutralidad con solución de carbonato sódico, hasta que una muestra tratada con ácido nitroso no presenta ya nada de compuesto diazónico. La reacción queda terminada en 2 a 3 horas. Se obtiene así la 3-fenil-7-[4',6'-dicloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina en forma de suspensión amarillenta.

25.

15 g de la 3-fenil-7-[4',6'-dicloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina así obtenida se hierven en el refrigerador de reflujo con una solución de 1,8 g de sodio en 350 cc de metanol, durante 10 horas y agitando. Se origina una papi-



324047

lla amarillenta y viscosa. Después del enfriamiento, se separa por succión el producto originado, se le lava con metanol y con agua y se le seca en vacío a 80°.

5. Se obtienen 14 g de 3-fenil-7-[4',6'-dimetoxi-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina de la fórmula estructural expuesta antes, en forma de polvo de color amarillento pálido y con un punto de descomposición de 215-220°. Para ulterior purificación, se recristaliza el nuevo derivado de cumarina a partir de clorobenceno o de éter monometílico de etilenglicol.
10. El producto se disuelve en los disolventes orgánicos, como el etanol, dando intensa fluorescencia azulviolada. El nuevo compuesto se presta para la aclaración de fibras de poliamida y de poliéster.

15. Se obtienen 3-aril-7-[4',6'-dimetoxi-s-triacinil-(2')-amino]-cumarinas que son aclaradores de propiedades semejantes, si la 3-fenil-7-[4',6'-dicloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina se reemplaza por la cantidad equivalente de uno de los productos intermediarios indicados en la tabla I y se procede en lo demás tal como en el ejemplo 1.

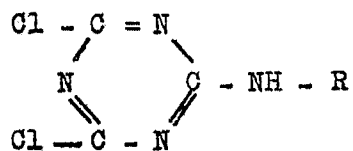
324047



T A B L A I

Producto intermediario

Fórmula general :

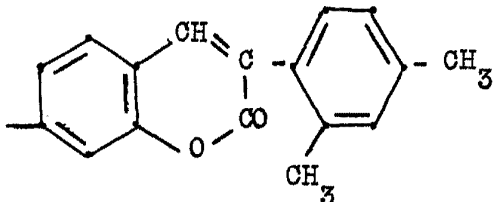
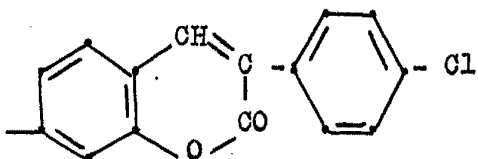
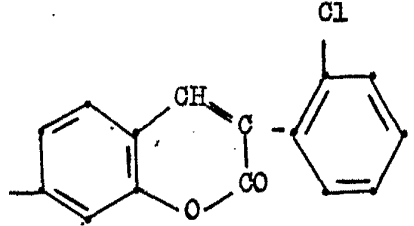
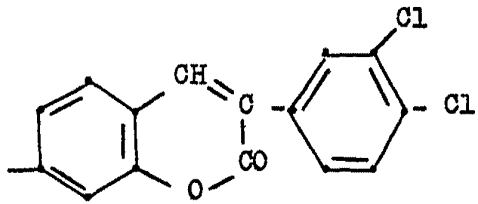


5.

Ejemplo nº	R
10.	
2	
15.	
3	
20.	
4	
25.	

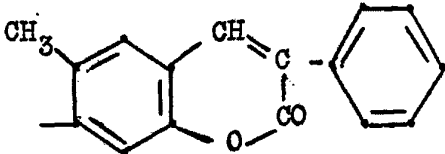
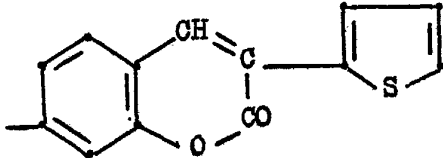


324047

Ejemplo nº	R
5.	5 
10.	6 
15.	7 
20.	8 



324047

Ejemplo nº	R
5. 9	
10. 10	

15.

20.

25.

Los productos intermediarios empleados en los ejemplos nº 2 a 10 constituyen polvos cristalinos de color amarillento pálido, con un punto de descomposición superior a 250°. Son difícilmente solubles en los disolventes orgánicos no polares corrientes. Se obtienen de manera análoga a la del método expuesto en el ejemplo 1, a partir de halogen-s-triacina y las correspondientes 3-aril-7-aminocumarinas. Estas últimas se preparan por condensación de cianuros de bencilo, correspondientemente substituidos, o de 2-(cianometil)-tiofeno con 2-metoxi-4-acetilaminobenzaldehido o 2-metoxi-5-metil-4-



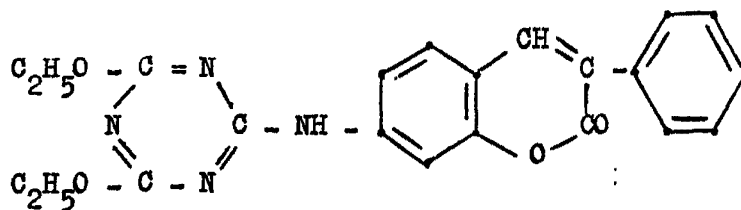
324047

acetilaminobenzaldehido (punto de fusión, 121°), desalquilación del nitrilo de ácido o-metoxi-cinámico alfa-substituido que se forma, cierre del anillo a cumarina e hidrólisis del grupo acetilamínico.

5. Los productos finales preparados según los ejemplos nº 4, 5 y 7 de la tabla I dan en los disolventes orgánicos fluorescencia manifiestamente violada e imparten aclaraciones de viso violado, es decir, de centelleo rojizo, mientras que los productos finales obtenibles según los ejemplos nº 2, 3, 6, 8, 9 y 10 dan fluorescencia azul hasta azulviolada e imparten a los substratos tratados una fluorescencia de centelleo azulino o un efecto de aclaración azulino.

EJEMPLO 11

15.



20.

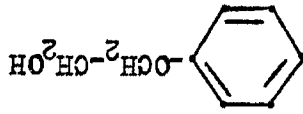
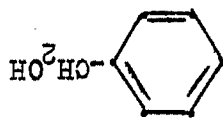
Se disuelven 6,9 g de sodio en 1000 cc de etanol absoluto, se trata la solución, agitando, con 57 partes de 3-fenil-7-[4',6'-dicloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina, preparada según el ejemplo 1, y se agita en reflujo y a 75-80°, durante 4 horas, la suspensión obtenida.

25.



324047

- La 3-fenil-7-[4',6'-dietoxi-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina originada, de la fórmula estructural expuesta al principio, se separa por filtración después del enfriamiento, se lava con agua y con etanol y se seca en vacío a 80°. Para mayor purificación, se cristaliza el producto a partir de 1000 cc de clorobenceno. El nuevo compuesto cumarínico forma cristales de color amarillento pálido, que funden transitoriamente a 210° y que hacia los 240° se descomponen con solidificación. También este compuesto da, en los disolventes orgánicos como el metanol, viva fluorescencia azulviolada. Si se tratan a 80-90° con una dispersión acuosa de este nuevo compuesto cumarínico tejidos o géneros de punto de fibras de poliamida sintética, estos géneros adquieren una aclaración muy bella.
- 5.
- 10.
15. Se obtienen 3-fenil-7-[4',6'-dialcoxi-s-triacinil-(2')-amino]-cumarinas correspondientes de propiedades semejantes, utilizables como aclaradores ópticos, si se reemplazan los 1000 cc de etanol por uno de los alcoholes indicados en la tabla II y se procede en lo demás tal como se ha indicado en el ejemplo 11.
- 20.

Exemplo nº	12	$C_2H_4OH$
	13	$C_4H_6OH$
	14	$HOCH_2CH_2OH$
	15	$CH_2OCH_2CH_2OH$
	16	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$
	17	
	18	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
	19	
Exemplo nº		alcohol

5.  
10.  
15.  
20.

TABLE II

324047



15

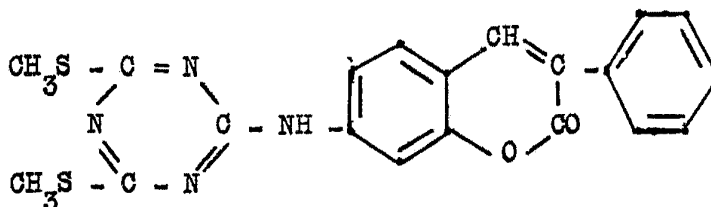
- 17 -

15 JUN 1966

324047

EJEMPLO 20

5.



10.

Se disuelven a 0-5°, en una solución de 8,4 g de hidróxido sódico y 100 cc de agua, 10 g de metilmercaptano. A la temperatura ambiente y agitando, se trata con la solución mencionada de mercapturo sódico una suspensión de 38,5 g de 3-fenil-7-[4',6'-dicloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina, preparada según el ejemplo 1, en 400 cc de dioxano. La temperatura de la mezcla sube hasta 35-40°. Para terminar la reacción, se calienta la mezcla a 85-90° y agitando, durante 10 horas.

15.

20.

Después del enfriamiento, se separa por filtración la 3-fenil-7-[4',6'-di-metilmercapto-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina amarillenta obtenida, de la fórmula estructural señalada al principio, se la lava con agua y con etanol y se la seca a 80°, en vacío. Este compuesto funde a 245°, y en solución de dimetilformamida o de éter monometílico de etilenglicol da, a la luz del día, viva fluorescencia azul violada. El nuevo compuesto imparte a los substratos de poliéster y de poliamida un atractivo aspecto de blancura.

25.

Si se reemplazan los 10 g de metilmercaptano por



324047

cantidades equivalentes de uno de los compuestos mercápticos indicados en la tabla III y se procede en lo demás tal como se ha indicado en el ejemplo 20, se obtienen correspondientes 3-fenil-7-[4',6'-bis-alkil- o -fenilmercapto-s-triacetil-(2')-amino]-cumarinas, que son aclaradores igualmente útiles.

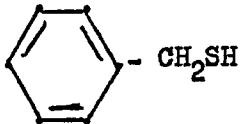
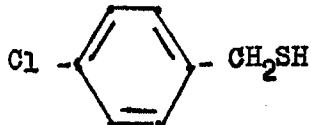
T A B L A III

10.

15.

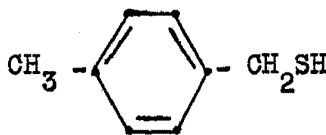
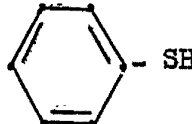
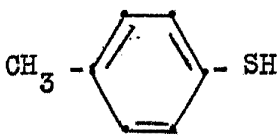
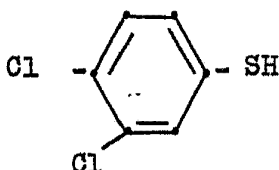
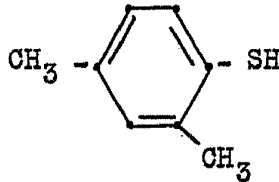
20.

25.

Ejemplo nº	compuestos mercápticos
21	$C_3H_7SH$
22	$HOCH_2CH_2SH$
23	$CH_3OCH_2CH_2SH$
24	
25	



324047

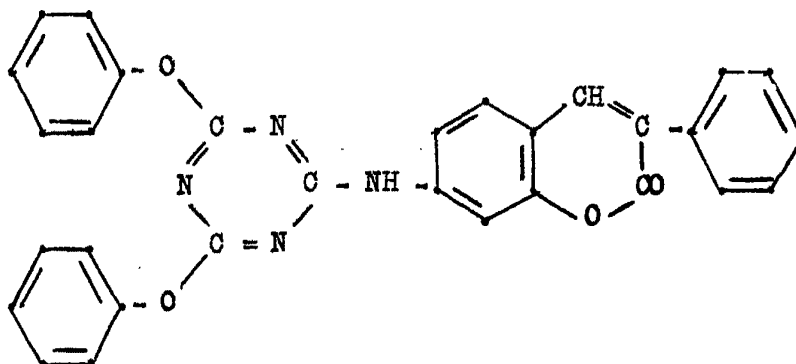
Ejemplo nº	compuestos mercápticos
5. 26	
10. 27	
15. 28	
20. 29	
25. 30	



324047

EJEMPLO 31

5.



10.

En una fusión de 100 g de fenol, 35 cc de agua y 4,4 g de hidróxido sódico se introducen, a 50-60°, 19,2 g de 3-fenil-7-[4',6'-dicloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina, preparada según el ejemplo 1. Se agita la mezcla a 85-90° durante 18 horas y, después del enfriamiento, se la diluye con 200 cc de etanol al 85%. Se separa por filtración el producto de reacción amarillento precipitado, se le lava con etanol y agua y se le seca en vacío, a 80-85°. Por recristalización en una mezcla de 180 cc de dimetilformamida y 300 cc de etanol, se obtiene el compuesto de la fórmula estructural expuesta al principio, en forma de cristales casi blancos, de punto de fusión 284°, cuya solución en muchos disolventes orgánicos, como etanol, dimetilformamida o éter monometílico de etilenglicol, da fluorescencia azulviolada. Gracias a esta propiedad, el compuesto es un agente de aclaración muy bueno para las materias sintéticas orgánicas.

25.

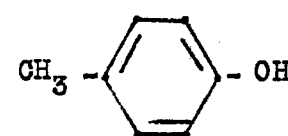
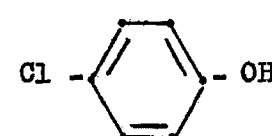
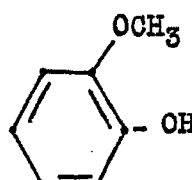
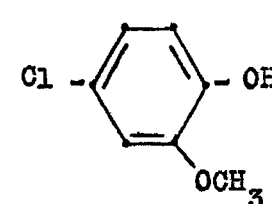


324047

Si en lugar de los 100 g de fenol se emplea la misma cantidad de uno de los fenoles indicados en la tabla IV, se obtienen, procediendo en lo demás de la misma manera, 3-fenil-7-[4',6'-difenoxy-s-triacinil-(2')-amino]-cumarinas correspondientes, que son aclaradores ópticos igualmente útiles.

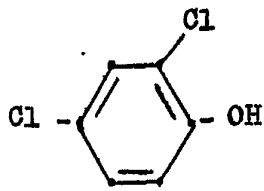
5.

T A B L A I V

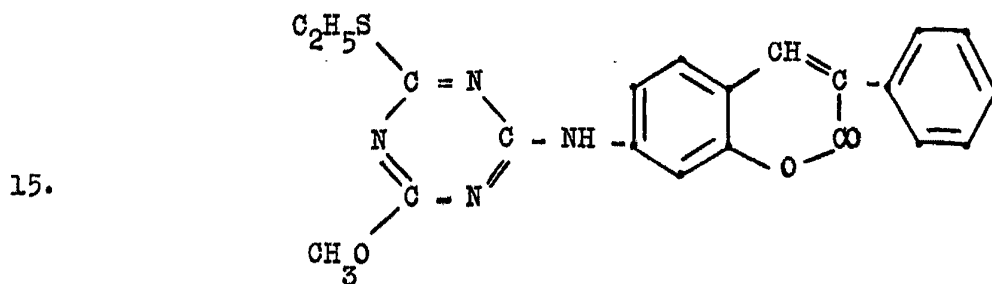
10.	Ejemplo nº	fenoles
	32	
15.	33	
20.	34	
25.	35	



324047

Ejemplo nº	fenoles
5. 36	

10. EJEMPLO 37



20. A una mezcla de 200 cc de metanol y 250 cc de agua se incorporan 336 g de hidrogenocarbonato sódico y 368 g de 2,4,6-tricloro-s-triacina. Se agita la mezcla a 30° durante 30 minutos, se la trata con agua, se separan por filtración los cristales blancos precipitados, se lava con agua y se seca.

25. 46 g de la 2-metoxi-4,6-dicloro-s-triacina así obtenida se disuelven junto con 59 g de 3-fenil-7-aminocumarina en 1500 cc de acetona, agitando, y se tratan con 30 g de carbonato sódico y 30 g de agua. Se prosigue la agitación de la mez-



324047

5. cla reaccional a 30° durante 24 horas todavía, se separa por filtración la 3-fenil-7-[4'-metoxi-6'-cloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina amarillenta y cristalina que se ha precipitado y se la lava con acetona y luego con agua. Este producto intermedio se disuelve en dimetilformamida dando fluorescencia azulina y funde con descomposición por encima de 220°.

10. 9,6 g de la 3-fenil-7-[4'-metoxi-6'-cloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina así obtenida se suspenden en 100 cc de dioxano y se tratan, a 20-30°, con 13 cc de una solución acuosa 2-n de mercaptiuro etílico de sodio. Se agita la mezcla a 85° durante 40 horas y, después del enfriamiento, se separa por filtración el producto de reacción cristalino y amarillento, se le lava con etanol y se le seca en vacío a 70-80°. El producto final así obtenido, de la fórmula estructural indicada al principio, se recristaliza en etanol, con lo que se obtienen 15. cristales de color amarillento pálido y punto de fusión de 159-161°. El nuevo compuesto cumarínico tiene propiedades semejantes a las de los obtenidos según el ejemplo 1 u 11.

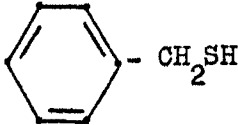
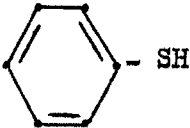
20. Si en este ejemplo se reemplazan los 13 cc de solución 2-n de mercaptiuro etílico de sodio por 13 cc de una solución 2-n de la sal sódica de uno de los compuestos mercápticos indicados en la tabla V que sigue, se obtienen, procediendo en lo demás de la misma manera, 3-fenil-7-[4'-metoxi-6'-alquil- o -fenilmercapto-s-triacinil-(2')-amino]-cumarinas 25. correspondientes, que son aclaradores igualmente útiles.

15 JUN 1966



324047

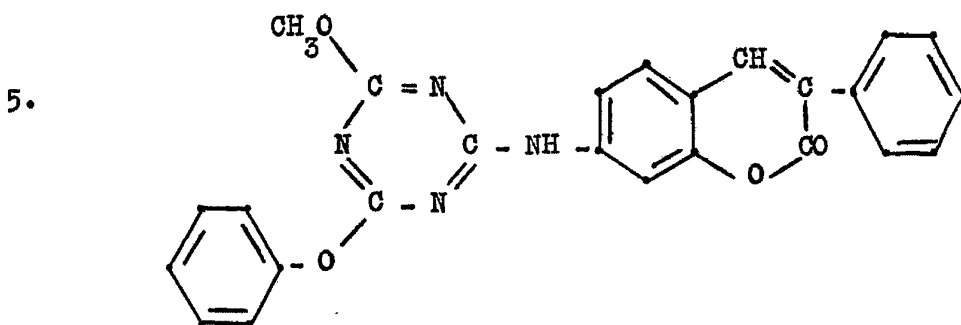
T A B L A V

Ejemplo nº	compuesto mercáptico
38	$\text{CH}_3\text{SH}$
39	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-SH}$
40	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-SH}$
41	
42	

15 JUN 1964

324047

EJEMPLO 43



10.

En una fusión constituida por 50 g de fenol, 15 cc de agua y 5,5 cc de lejía concentrada de sosa cáustica, se introducen, agitando y a 50-60°, 9,6 g de 3-fenil-7-[4'-metoxi-6'-cloro-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina, obtenida según el ejemplo 37. Se agita la mezcla a 85-90° durante 16 horas y, después del enfriamiento, se la trata con 150 cc de etanol acuoso al 30%. Se separa por filtración el precipitado que se ha depositado, se le lava con etanol diluido y se le seca.

15.

20.

Se obtiene el compuesto cumarínico de la fórmula estructural indicada al principio, en cristales de color amarillento pálido y punto de fusión de 210°. Este compuesto da, en los disolventes orgánicos como el dioxano, fluorescencia azulviolada.

25.

Si en lugar de los 50 g de fenol se emplea la misma cantidad de uno de los fenoles indicados en la tabla VI

324047<sup>15</sup>



y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en el ejemplo, se obtienen compuestos cumarínicos análogos, que son aclaradores ópticos igualmente útiles.

5.

T A B L A VI

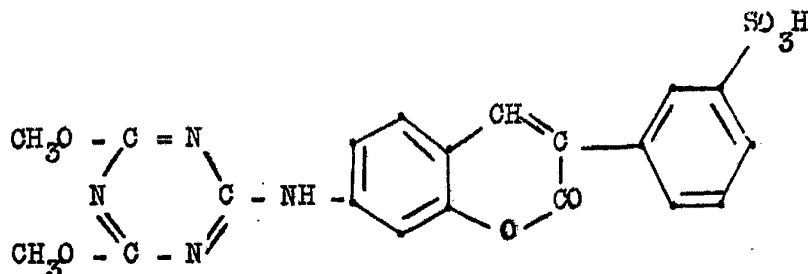
Ejemplo nº	fenoles
10. 44	 <chem>Cc1ccc(O)cc1</chem>
15. 45	 <chem>COc1cccc(O)c1</chem>
20. 46	 <chem>Oc1ccccc1-c2ccccc2</chem>
25. 47	 <chem>Oc1ccccc1Oc2ccccc2</chem>



324047

E J E M P L O 48

5.



10.

Se disuelven en 16 cc de agua y 12,5 cc de lejía 2-n de sosa cáustica 8,0 g de 3-(m-sulfofenil)-7-aminocumarina y se trata la solución a 20-25° con 4,5 g de 2-metoxi-4,6-dicloro-s-triacina pulverizada, preparada según el ejemplo 37. Manteniendo la neutralidad de la mezcla con solución acuosa de carbonato sódico, se la agita hasta que ya no se percibe ningún grupo amínico libre. La suspensión amarilla obtenida se trata con 200 cc de metanol y con una solución de 1 g de hidróxido sódico en 3 cc de agua y luego se calienta la mezcla reaccional a 60-70° hasta que da reacción neutra. Después de destilar el metanol en exceso se enfria la mezcla reaccional, se separa por filtración el precipitado amarillento y se le seca.

15.

20.

25.

La sal sódica, así obtenida, de 3-(m-sulfofenil)-7-[4',6'-dimetoxi-s-triacinil-(2')-amino]-cumarina constituye un polvo amarillento, soluble en agua, cuya solución acuosa diluida da fluorescencia azul a la luz del día.

324047



Este compuesto puede emplearse para la aclaración óptica de fibras de celulosa, en baño ácido hasta neutro, y de fibras de poliamida, en baño ácido.

5. La 3-(m-sulfofenil)-7-aminocumarina empleada como material de partida se obtiene de la manera ordinaria por sulfonación de 3-fenil-7-aminocumarina con monohidrato de ácido sulfúrico.

E J E M P L O 49

10. 10 g de un tejido de fibras de hebra, ligeramente amarillentas, de ácido poliadípico-hexametilendiamina (Nylón de la firma E. J. Du Pont de Nemours, Wilmington, Del. Estados Unidos) se tratan durante 30 minutos a 75° en un baño tintóreo con relación de líquido de 1:40 y que contiene 0,01 g de aclarador del ejemplo 1 y 0,2 g de éter pentadecaglicólico de alcohol oleico. Luego se enjuaga y se seca. El tejido de nylon así tratado aparece a la luz del día mucho más blanco que el tejido no tratado.

20. E J E M P L O 50

25. 10 g de un tejido ligeramente amarillento de éster glicólico de ácido politereftálico de la marca comercial "Dacron" se tratan a 95-100°, durante 30 minutos, en un baño con la relación de líquido de 1:50 y que contiene 0,005 g de aclarador del ejemplo 1 y 0,3 g de éter pentadecaglicó-



324047

lico de ácido oleico. Luego se enjuaga y se seca. El género así tratado tiene un aspecto mucho más blanco que una muestra de comparación no tratada, de la misma procedencia.

5. EJEMPLO 51

10 g de hilo de acetato de celulosa sin teñir se tratan durante 30 minutos, a 75°, en un baño con la relación de líquido de 1:30 y que contiene 0,01 g de aclarador del ejemplo 11 en forma finamente dispersa. Después del enjuague y el secado, el hilo así tratado tiene un aspecto notablemente más blanco que antes del tratamiento.

EJEMPLO 52

15. 100 g de género de nylon sin teñir se lavan durante 30 minutos, a 70°, en un baño de lavado que contiene 0,05 g de aclarador del ejemplo 1 y 8 g de un detergente sintético, con una relación de líquido de 1:10. Luego se enjuaga y se seca. El tejido así obtenido tiene un aspecto mucho más brillante que un tejido lavado sin adición de agente de aclaración.

EJEMPLO 53

25. 10 g de un tejido de éster glicólico de ácido politereftálico se tratan durante 30 minutos, a 90-100°, en un baño que contiene 0,01 g de aclarador del ejemplo 37, 0,3

324047



g de o-diclorobenceno y 0,1 g de éter dodecaglicólico de octilfenol, con una relación de líquido de 1:30. Después del enjuague y el secado, el tejido tiene un aspecto notablemente más blanco que antes del tratamiento.

5.

EJEMPLO 54

Un tejido de éster glicólico de ácido politereftálico se trata a la temperatura ambiente, en el fular, con un baño que contiene en 1000 g de agua 0,6 g de aclarador del ejemplo 1 y 1,5 g de éter dodecaglicólico de nonilfenol. Se exprime hasta el 75% de contenido de líquido, se seca a 60° y a continuación se calienta el tejido a 125-130° durante 15 minutos. Se obtiene así un tejido de aspecto blanco brillante.

10.

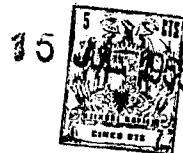
15.

EJEMPLO 55

0,06 g del aclarador del ejemplo 11 se gelatinizan en la mezcladora de rodillos, a 160° y durante 15 minutos, con una mezcla constituida por 67 g de cloruro de polivinilo en polvo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de di-n-butilo-estaño y 0,3 g de tripolifosfato pentaoctílico de sodio y a continuación se lamina en hojas. Las hojas de cloruro de polivinilo así preparadas manifiestan a la luz del día fluorescencia violada y un aspecto notablemente más blanco que las correspondientes hojas preparadas sin adición de este agente aclarador.

20.

25.



324047

EJEMPLO 56

5. 0,03 g del aclarador del ejemplo 20 y 7 g de dióxido de titanio (anatas) se elaboran de la manera expuesta en el ejemplo 55, con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de di-n-butilo-estaño y 0,3 g de tripolifosfato pentaoctílico de sodio, formando una hoja opaca. La hoja así preparada tiene un aspecto mucho más blanco que una muestra de comparación preparada sin adición de aclarador.

10.

EJEMPLO 57

15. Se homogeneizan en 900 g de acetona 0,2 g de aclarador del ejemplo 37, 5 g de dióxido de titanio (anatas), 75 g de acetilcelulosa y 25 g de ftalato de dietilo, formando una solución turbia, y se cuela ésta sobre placas de vidrio. Después de la evaporación de la acetona, se obtiene una película opaca, desprendible, de una blancura mucho más límpida que una muestra de comparación preparada sin agente aclarador.

- - - - -



324047

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza Nº 3425/65 del 11 de marzo de 1.965.

5.

1. Procedimiento para la síntesis de 7-triacinil-aminocumarinas, caracterizado por hacerse reaccionar una 2,4,6-trihalogen-s-triacina, por el orden de sucesión que se quiera, con la cantidad equimolar, en cada caso, de un compuesto de la fórmula I



15. de un compuesto de la fórmula II



(donde

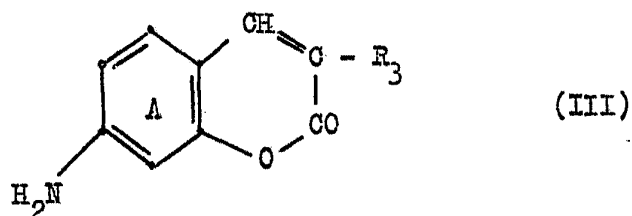
20.  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un radical alquílico, alquénico, cicloalquílico, aralquílico o arílico insustituído o acromóforamente sustituido, mientras que  $X_1$  y  $X_2$  significan cada uno oxígeno o azufre)

324047



y de un compuesto 7-aminocumarínico de la fórmula III

5.

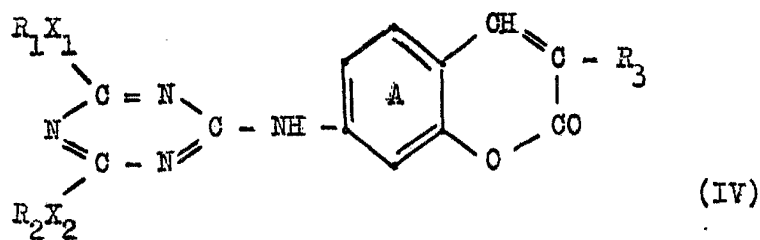


10. (en la que

$R_3$  significa un radical isocíclico- o heterocíclico-  
co-aromático insustituído o acromóforamente  
sustituído  
y el anillo bencénico

15. A puede estar todavía acromóforamente sustituido),  
para formar un compuesto de la fórmula IV

20.



25.

donde  $R_1$ ,  $X_1$ ,  $R_2$ ,  $X_2$ ,  $R_3$  y A tienen el significado expuesto  
antes.

15 JUL 1966

324047



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de compuestos de las fórmulas I y II en los que  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un grupo alquílico inferior.

5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un compuesto 7-aminocumarínico de la fórmula III en que  $R_3$  significa el grupo fenílico y el anillo bencénico A está insustituído.

10.

4. Procedimiento para la síntesis de 7-triacinilaminocumarinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
15. descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

10 MAR 1966

p. a.

JAIME ISERN

R. B.

ENCUENTRO DE MADRID