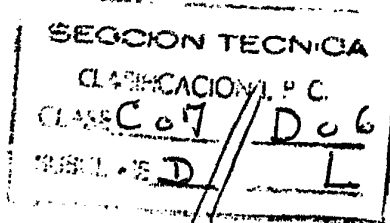


369617



Case 3-2877



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRIAZOLILCUMARINAS"
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BA-
SILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas cumarinas, substituidas en posición 3, que contienen en posición 7 un radical de 1,2,3-triazolilo-(4), procedimiento para su preparación, su utilización para aclarar ópticamente material orgánico, así como el material aclarado con su ayuda y agentes de tratamiento textil que contienen estas cumarinas, como productos industriales.

5. Ya se conocen 3-fenilcumarinas, que están substituidas en posición 7 mediante un radical de 4,5-areno-v-triazolilo-(2), como agentes aclaradores para materiales



- orgánicos. Sin embargo, estos matizadores de blanco emiten una luz fluorescente, que muestra un tono verdoso indeseado o poseen una intensa coloración amarilla y confieren por ello al material orgánico aclarado, en dosificaciones elevadas, un aspecto verdoso, por lo que la sensación de blancura visual se perjudica fuertemente. Además estos productos son poco sólidos a la luz para las fibras de poliamida y poliéster importantes en la industria textil y amarillean claramente en la exposición prolongada del material de matiz blanco.
- 5.
- 10.

- Asimismo ya se han propuesto como matizadores de blanco para textiles, las 3-fenilcumarinas, que contienen en el radical 3-fenílico un grupo 4,5-areno-v-triazolilo-(2) en posición para. Estos productos fluorecen sin embargo en forma oscura y verdosa, y son inapropiados para lograr un efecto de aclarado brillante y hasta ahora no han alcanzado ninguna significación industrial.
- 15.

- Asimismo las 3-fenilcumarinas previamente conocidas, que contienen en posición 7 un grupo v-triazolilo-(1) dan efectos de blancura indeseados.
- 20.

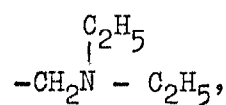
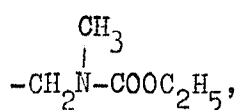
- Ahora se ha encontrado, que sorprendentemente la nueva clase de 1,2,3-triazolil-(4)-cumarinas de la fórmula I abarcan materias valiosas, utilizables como matizadores de blanco:
- 25.



- organ. Chemie, 1963, 10^a reimpresión, S. Hirzel Verlag. Leipzig) como el radical fenílico, 1- ó 2-naftílico o el radical difenílico. Estos radicales aromáticos benzoidos pueden estar substituidos por ejemplo mediante grupos
5. alquílicos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, como grupos metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico o iso-butílico; fluor, pero en especial cloro o el grupo trifluormetílico, grupos alcoxi, como los grupos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, grupos O-acílico o NH-ací
 10. lico, en donde los radicales acílicos, en especial los radicales acetílico, propionílico, butirílico o benzoílico, significan, grupos alquilénicos o de éter alquilénico enlazados en posición vecina del anillo bencénico, como grupos tetrametilénico o metilendioxi; además grupos de ácido
 15. sulfónico, grupos de sulfamida y grupos de sulfamida substituidas en el nitrógeno, por ejemplo grupos de N-alquil y N-dialquil-sulfamoilo eventualmente substituidos, como grupos N-metil-, N-etil-, N-butil-, N-hidroxietyl-, N-metoxietyl-, N-etoxietyl-, N-dimetilaminoetyl-, N-dimetilaminopropil-,
 20. N-dietilaminoetyl-sulfamoílicos y grupos N-dimetil- y N-dietilsulfamoílicos y grupos morfolino-sulfonílicos; grupos alquilsulfonílicos, como los grupos metilsulfonílico, etilsulfonílico, butilsulfonílico, fenilsulfonílico, carboxílicos; los ésteres fenílicos de ácido sulfónico; grupos carbalcoxi,
 25. como los grupos de éster metílico, éster etílico, éster butílico, éster bencílico o éster ciclohexílico de ácido



-
- carboxílico; grupos de amida de ácido carboxílico, y grupos de amida de ácido carboxílico substituidos en el nitrógeno, como grupos de dietilamida, monoetanolamida, (3-metoxipropilamida), morfolida, piperidida o (3-dimetilamino)propilamida de ácido carboxílico; además grupos alquílicos substituidos como
- 5.



10. Bajo R_3 son de comprender en especial los grupos fenílicos o los grupos fenílicos eventualmente substituidos mediante grupos alquílicos o alcoxi inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, mediante fluor, cloro o el grupo trifluormetílico.

15. En compuestos de la fórmula I especialmente ventajosos, R_1 significa el grupo metílico, R_2 el grupo fenílico o un grupo alquilfenílico o un grupo fluor- o cloro-fenílico y R_3 el grupo fenílico.

20. Los compuestos de la fórmula I muestran escaso color propio, es decir escasa absorción de luz en la parte visible del espectro y fluorescen a la luz del día desde color violeta azulado intenso hasta violeta.

25. Los compuestos de la fórmula I son muy estables



- al cloro y son esencialmente mejor solubles en disolventes orgánicos que los compuestos comparables en condición técnica. La buena solubilidad de las 7-[1,2,3-triazolil-(4) 2,5-disustituidas]-3-aril-cumarina según la invención en disolventes orgánicos facilita una purificación especialmente ventajosa del aclarador óptico tras su preparación técnica, es decir el aclarador óptico se puede preparar en forma especialmente más pura. Los nuevos compuestos de cumarina de la fórmula I, que son sustancias cristalinas desde incoloras hasta amarillentas, se prestan en escasas dosis para incorporarse según métodos usuales o llevarse según métodos usuales sobre material orgánico amarillento dándole un aspecto puro blanco a la luz diurna y por ello son agentes de blanqueo óptico valiosos. Se caracterizan en comparación con agentes blanqueantes ópticos comparables conocidos de la serie de la cumarina por un efecto de blancura neutro y un color nocturno mejor motivado por su buena estabilidad a la temperatura en la aplicación, así como una buena estabilidad frente a los agentes de blanqueo químicos como cloritos, perboratos y percarbonatos.

- Por ello se caracterizan como matizadores de blancura para los substratos de clases diferentes; así la 7-[2,5-disustituidas-1,2,3-triazolil-(4)]-3-arilcumarinas se caracterizan por buen efecto de blancura sobre



- materiales de celulosa y poliamida, como algodón, seda, de viscosa, lana celulósica, nilón, poliamidas a base de caprolactama, lana y seda, en donde las poliamidas se aclaran de preferencia en baños ácido acuosos o en la
5. masa de hilatura, los substratos de celulosa en baños acuosos desde ácidos hasta alcalinos. Los productos con carácter catiónico son apropiados en especial para aclarar materiales textiles de acrilonitrilo polímero y copolímero. Sin embargo son en especial valiosas e im-
10. portantes aquellas triazolil-cumarinas según la invención, que no contienen grupos ionógenos. Estos productos son apropiados para aclarar ópticamente material orgánico, hidrófobo, de alto peso molecular, pero sobre todo para aclarar poliplastos orgánicos sintéticos, es decir mate-
15. rias sintéticas obtenibles mediante polimerización, por ejemplo policondensación o poliadición, como de poliolefinas, por ejemplo polietileno o polipropileno, además de cloruro polivinílico, pero sobre todo de poliésteres, en especial poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes plivalentes, como éteres glicó-
20. licos de ácido politeraftálico, poliamidas sintéticas, como nilón-6 y nilón-66, pero también ésteres de celulosa, como acetatos de celulosa.

- El aclarado óptico de materias orgánico, hidrófo-
25. bo, de alto peso molecular, se efectúa por ejemplo al in-



corporar este aclarador óptico según la invención, en dosis escasas, de preferencia de 0,001 a 1 % calculado sobre el material a aclarar, eventualmente junto con otras sustancias, como ablandadores, estabilizadores o pigmentos.

5. El aclarador se incorpora por ejemplo en las materias sintéticas, disuelto en ablandadores, como ftalato dioctílico, o junto con estabilizadores, como dilaurato dibutilestánico o tripolifosfato pentaoctílico de sodio, o junto con pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio. Según el tipo de
10. material a aclarar el aclarador puede disolverse en un disolvente asimismo en los monómeros antes de la polimerización, en la masa de polímeros o junto con los polímeros. El material así tratado previamente se lleva a la forma definitiva deseada según procedimientos de por sí conocidos, como calandreo, prensado, moldeo por inyección, recubrimientos por extensión, por colada y sobre todo por hilatura y moldeo con distensión. El aclarador también puede elaborarse junto con aprestantes por ejemplo en aprestantes para fibras textiles, como alcohol polivinílico, o en resinas o bien pre-
15. condensados para resinas, como por ejemplo compuestos de metilol de etilenurea, que se utilizan para el tratamiento de textiles.
- 20.

Sin embargo, el material orgánico de alto peso molecular se aclara de preferencia en forma de fibras.

25. Para el aclarado de estos materiales fibrosos se utiliza



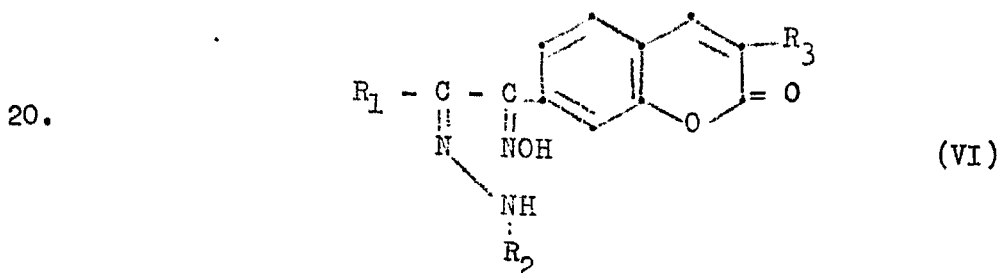
- ventajosamente una dispersión acuosa de las 7-[2,5-disubstituidas-1,2,3-triazolil-(4)]-3-aryl-cumarinas de la fórmula I según la invención. La dispersión de aclarador muestra aquí de preferencia un contenido de 0,005-0,5 %
5. en v-triazol según la invención, calculado sobre el material fibroso. Además la dispersión puede contener materias auxiliares, como dispersantes, por ejemplo productos de condensación de alcoholes grasos que muestran de 10 a 18 átomos de carbono o alquilfenoles con 15 a 25 moles de
10. óxido de etileno, o productos de condensación de alquil monoaminas o poliaminas que muestran de 16 a 18 átomos de carbono, con por lo menos 10 moles de óxido de etileno, ácidos orgánicos como ácido fórmico, oxálico o acético, detergentes, hinchantes, como di- o triclorobencenos, humectantes como éster alquílico de ácido sulfosuccínico,
15. blanqueantes, como clorito sódico, peróxidos o hidrosulfitos, así como otras clases eventualmente de agentes de aclarado, como por ejemplo derivados de estilbena afines a la celulosa.
20. El aclarado de material fibroso con la dispersión acuosa del aclarador se efectúa o en procedimiento de extracción a temperaturas de preferencia de 30 a 150°C o en el procedimiento de fulardeo. En el último caso se impregna el género con una dispersión de aclarador por
25. ejemplo de 0,2 a 0,5 % y se acaba por ejemplo mediante

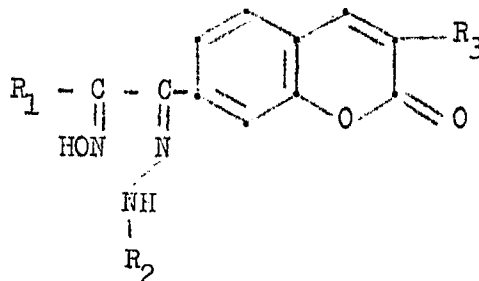


tratamiento en caliente seco húmedo, por ejemplo mediante vaporizado a dos atmósferas o tras efectuar el secado mediante breve calentado seco a 180-220°, con lo cual el género todavía se termofija eventualmente. Por último el material fibroso tratado de tal forma se enjuaga y seca.

El material orgánico, de alto peso molecular aclarado ópticamente según la invención, en especial el material fibroso sintético aclarado según el procedimiento de extracción, muestra un aspecto agradable, blanco puro, desde violeta azulado hasta azulado.

La 7-[2,5-disustituidas-1,2,3-triazolil-(4)]-3-arylumarinas de la fórmula I según la invención se obtienen mediante condensación de las hidrazonas de oxima de la fórmula VI o bien IX,





(IX)

5.

en donde

R_1 , R_2 y R_3 tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

10.

bajo deshidratación con ácidos protónicos o anhídridos de ácido, eventualmente bajo calentamiento.

15.

Como ejemplos de ácidos protónicos que cierran el anillo se citan en primer lugar los hidrácidos, como anhídridos de ácido activos, los anhídridos inorgánicos, el pentóxido de fósforo y el trióxido de azufre, los anhídridos mixtos inorgánicos-orgánicos, como los haluros alcanoílicos y aroílicos, alquilsulfonílicos y arilsulfonílicos, por ejemplo cloruro acetílico, cloruro benzoílico, cloruro toluensulfónico, así como los anhídridos orgánicos puros, como anhídrido acético, anhídrido de ácido benzoico, además el anhídrido mixto de ácido fórmico y ácido acético.

20.

La condensación de la hidrazona de oxima para formar los compuestos de la fórmula I según la invención

25.



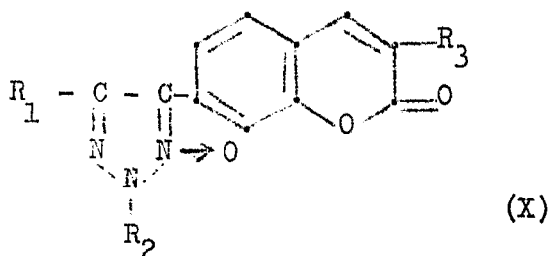
- puede realizarse en presencia de disolventes orgánicos inertes bajo las condiciones reaccionales. Como tales pueden entrar en consideración hidrocarburos de alto punto de ebullición y ácidos halógenos, por ejemplo clorobenceno, diclorobencenos, xilenos; también pueden utilizarse disolventes fácilmente inertes o fuertemente básicos por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida o piridina, picolinas, quinolinas. Según los sustituyentes de la hidrazona de oxima puede efectuarse el cierre de un anillo mediante reposo de la mezcla reaccional o mediante calentamiento. Como temperatura reaccional puede entrar en consideración temperaturas entre la temperatura ambiente y 250° C, de preferencia 200°C. Algunas veces, la presencia de catalizadores básicos, como sales alcalinas o alcalinotérreas exentas de agua de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato sódico o potásico dan rendimientos y pureza favorables de los productos finales. La progresión de la reacción de cierre de anillo se sigue mejor en el cromatograma de capa delgada. El comportamiento intermedio de la fase intermedia O-acilada en la utilización de anhídridos de ácido mixtos inorgánico-orgánicos u orgánicos puros no es de significación esencial en el curso de la reacción.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Las triazolilcumarinas según la invención pueden asimismo prepararse a partir de las hidrazonas de oxima de la fórmula VI o bien IX mediante oxidación en los óxidos de triazol correspondientes de la fórmula X o bien XI

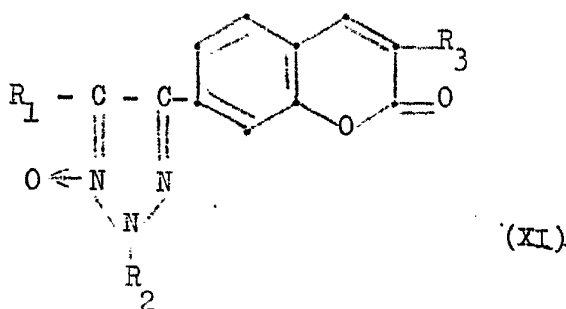
- 25.



5.



10.



15. y reducción de éstos para formar los compuestos triazolí-
licos correspondientes.

20. El cierre del anillo oxidativo puede efectuarse
mediante acción de agentes de oxidación diferentes; por
ello se recomienda como valioso trabajar en disolventes
oxidativos. En solución ácida, por ejemplo ácido acética
son agentes de oxidación utilizables el bicromato o
peróxido de hidrógeno; en disolventes básicos, como piri-
dina o mezclas de piridina-agua pueden entrar en con-
sideración por ejemplo ferricianuro potásico o lejía
25. de cloro. El procedimiento en general utilizable y por



ello ventajoso consiste en la oxidación con sulfato de cobre-(II) en piridina-agua. Se utiliza usualmente para ello dosis no estequiométricas en cobre, ya que el cobre monovalente que se origina en la reacción, durante la reacción por insuflado de aire u oxígeno puede transformarse luego constantemente en la segunda forma bivalente.

10. Para la reducción de óxidos de triazol para formar los triazoles según métodos conocidos se elige ventajosamente la reducción de metales innobles y ácidos como polvo de zinc en ácido acético o mezclas de ácido acético-agua. Sin embargo puede también utilizarse para la reducción, sales de ácidos reductores de azufre o de fósforo.

15. Las hidrazonas de oxima necesarias de la fórmula VI para los métodos de preparación descritos de las triazolilcumarinas de la fórmula I según la invención, se obtienen a partir de ésteres de ácido beta-ceto-carboxílico, por ejemplo de los siguientes:

TABLA I

25. Ester etílico de ácido acetoacético,
Ester etílico de ácido propionilacético,
Ester etílico de ácido butirilacético,



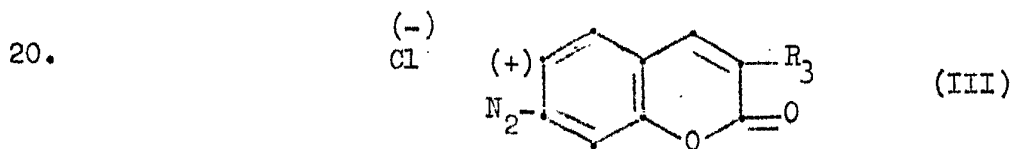
- Ester etílico de ácido valeroilacético,
- Ester etílico de ácido p-metilbenzoilacético,
- Ester etílico de ácido p-metoxibenzoilacético,
- Ester etílico de ácido benzoilacético,
- 5. Ester etílico de ácido p-clorobenzoilacético,
- Ester etílico de ácido m-clorobenzoilacético,
- Ester etílico de ácido m-metilbenzoilacético,
- Ester etílico de ácido p-butoxibenzoilacético,

10. mediante saponificación para formar los ácidos carboxílicos correspondientes y su reacción con ácido nitroso para formar las oximinocetonas de la fórmula II,

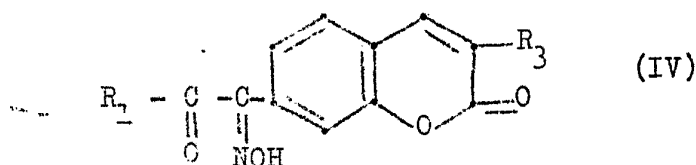


15.

Estas oximinocetonas se hacen reaccionar con sales de diazonio de la fórmula general III



para formar los compuestos de la fórmula IV



5. a partir de los cuales se obtiene con hidrazinas de la fórmula V,



10. las hidrazonas de oxima de la fórmula VI ya descritas, necesarias como material de partida para la preparación de las triazolilcumarinas según la invención.

15. Sales de diazonio de la fórmula III apropiadas son por ejemplo las sales de diazonio de las aminocumarinas siguientes:

TABLA II

- 3-fenil-7-aminocumarina
- 3-(3-metil-fenil)-7-aminocumarina
- 20. 3-(4-metil-fenil)-7-aminocumarina
- 3-(3,4-dimetil-fenil)-7-aminocumarina
- 3-(3-cloro-fenil)-7-aminocumarina
- 3-(4-cloro-fenil)-7-aminocumarina
- 3-(2,4-dicloro-fenil)-7-aminocumarina
- 3-(4-fluor-fenil)-7-aminocumarina
- 25. 3-(3-metoxi-fenil)-7-aminocumarina.



Para la preparación de las hidrazonas de oxima de la fórmula VI según los métodos descritos se utiliza hidrazinas de la fórmula V, en especial

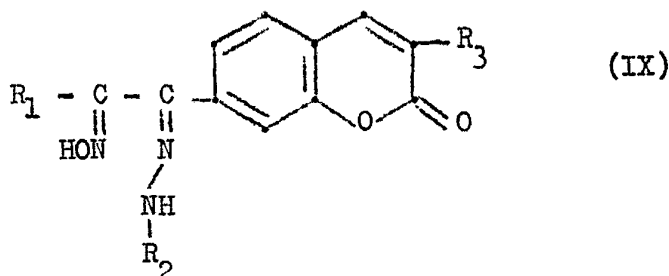
TABLA III

- | | |
|-----|--------------------------------|
| 5. | Metil-hidrazina |
| | Etil-hidrazina |
| | Propil-hidrazina |
| | Butil-hidrazina |
| | Fenil-hidrazina |
| 10. | p-metilfenil-hidrazina |
| | p-butilfenil-hidrazina |
| | p-metoxifenil- hidrazina |
| | o-metoxifenil-hidrazina |
| | m-clorofenil-hidrazina |
| 15. | p-clorofenil-hidrazina |
| | 3,4-diclorofenil-hidrazina |
| | p-carboxifenil-hidrazina |
| | p-carboetoxifenil-hidrazina |
| | o-acetiloxifenil-hidrazina |
| 20. | p-acetiloxifenil-hidrazina |
| | o-benzoiloxifenil-hidrazina |
| | p-benzoiloxifenil-hidrazina |
| | 2-naftil-hidrazina |
| | 1-naftil-hidrazina |
| 25. | p-metilsulfonilfenil-hidrazina |



- p-fenilsulfonilfenil-hidrazina
- p-fenilfenil-hidrazina
- ácido p-fenilhidrazin-sulfónico
- p-dimetilsulfamoilfenil-hidrazina
- 5. p-dibutilsulfamoilfenil-hidrazina
- éster fenílico del ácido p-fenilhidrazin-sulfónico
- p-acetilaminofenil-hidrazina
- p-butirilaminofenil-hidrazina.

10. Las hidrazonas de oxima de la fórmula IX,



20. que se utilizan en especial para la preparación de las triazolilcumarinas según la invención, de la fórmula I, se obtienen a partir de los ésteres de ácido beta-cetocarboxílicos de la Tabla I ya descritos mediante reacción sobre las beta-ceto-alfa-arilhidrazonas de la fórmula VII



EJEMPLO 1

1.1. 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol

- Una solución de 130,0 gramos de éster etílico del ácido acetoacético en 300 cc de agua y 100 cc de lejía
5. de sosa concentrada se trata después de permanecer durante 24 horas a temperatura ambiente con 70,0 gramos de nitrito sódico en 300 cc de agua. La solución se enfría a 0-5º y se adiciona a gotas bajo agitación a esta temperatura en el término de 2 horas, 421,0 gramos de ácido sulfúrico al 2%. Bajo generación de CO₂ se forma la oximinoacetona, que precipita en parte en cristales incoloros. La mezcla reaccional se agita todavía durante
10. 2 horas a 5º, y luego se adiciona soluciones de 25 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre en 125 cc de agua
15. y de 50 gramos de sulfito sódico en 400 cc de agua. Se origina una solución verde oscura, en la que se introduce a gotas en el término de 4 horas a 5-10º una suspensión de la sal de diazonio obtenida mediante diazoación de
20. 240 gramos de 3-fenil-7-aminocumarina. Bajo fuerte generación de nitrógeno precipita la 2-metil-1-[3-fenilcumarinil-(7)-glicoxal-1-monoxima en forma de cristales pardo amarillentos. Estos se succionan, se lavan con metanol y agua y se secan.
25. 61,4 gramos de la 2-metil-1-[3-fenilcumarinil-



- (7)-glioxal-1-monoxima así obtenida se disuelven a 60-70° en 200 cc de piridina. En esta solución se adiciona a gotas en el término de 1 hora 21,6 gramos de fenilhidrazina y luego la mezcla reaccional se agita durante 1½ horas a
5. 60-70°. Luego se adiciona a gotas en el término de 1 hora, una solución de 112 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre en 200 cc de agua. La mezcla reaccional se agita todavía durante 2 horas a 80-90° y luego se enfría. Con ello precipita el 3-óxido de 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-
10. (7)-]-5-metil-v-triazol. El producto reaccional se succiona se lava con metanol caliente y se seca.

- 60,0 gramos de 3-óxido de 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol se disuelven en caliente a 90-100° en 700 cc de ácido acético glacial. A esta solución se adiciona 22 gramos de polvo de zinc y luego se adiciona a gotas en el término de 1 hora 15 cc de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla reaccional se agita luego todavía durante 2 horas a 90-100°, se filtra caliente y lo filtrado se deslíe con un poco de agua.
- 15.
20. El 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol precipita en forma de agujas finas, que tras recrystalizar dos veces en tolueno funden a 205°.

- Si se hace reaccionar en lugar de la fenilhidrazina, los compuestos de hidrazina siguientes con 2-metil-1-[3-fenilcumarinil-(7)-glioxal-1-monoxima y se procede
- 25.



igual a como se ha descrito precedentemente, se obtienen luego los v-triazoles siguientes:

A partir de o-metoxifenilhidrazina:

5. 1.2 2-(2'-metoxifenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 205°.

A partir de o-benzoiloxifenilhidrazina:

- 1.3 2-(2'-benzoiloxifenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 204°.

10.

A partir de p-etilsulfonilfenilhidrazina:

- 1.4 2-(4'-metilsulfonilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 268.

15.

A partir de p-metoxifenilhidrazina:

- 1.5 2-(4'-metoxifenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 211°.

A partir de p-carboxifenilhidrazina:

20. 1.6 2-(4'-carboxifenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 300°.

A partir de 3,4-diclorofenilhidrazina:

25. 1.7 2-(3',4'-diclorofenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 270°.



A partir de p-clorofenilhidrazina:

1.8 2-(4'-clorofenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 250°.

A partir de m-clorofenilhidrazina:

5.

1.9 2-(3'-clorofenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 246.

A partir de m-metilfenilhidrazina:

10. 1.10 2-(3'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 193°.

A partir de beta-naftilhidrazina:

15. 1.11 2-(2'-naftil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 222°.

A partir de p-fenoxifenilhidrazina:

1.12 2-(4'-fenoxifenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 184°.

20.

A partir de o-clorofenilhidrazina:

1.13 2-(2'-clorofenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-v-triazol, punto de fusión 211°.

25. EJEMPLO 2



2.1. 2-(4'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-
v-triazol

5. Una solución de 286 gramos de éster etílico del ácido acetoacético en 100 cc de agua y 250 cc de lejía de sosa concentrada se acidulan después de permanecer durante 24 horas en reposo a temperatura ambiente con 600 cc de ácido acético glacial. En esta solución se introduce a gotas a 0-5° en el término de 2 horas una solución de sal de diazonio preparado en forma usual a partir de 215 gramos
10. de p-metilanilina. La mezcla reaccional se agita luego durante 5 horas a 10-20°, el precipitado cristalino formado se filtra por succión y se lava con metanol y agua.

15. En la solución de 57,6 gramos del 1-(4'-metilfenil)-hidrazono-2-metilglioxal así obtenido en 1500 cc de ácido acético glacial se introduce 7,5 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre y 15 gramos de sulfito sódico, disuelto en 100 cc de agua, y se adiciona en forma de porciones a 10°, en el término de 4 horas, una suspensión de la
20. sal de diazonio obtenida mediante diazoación de 72,0 gramos de 3-fenil-7-aminocumarina. La mezcla reaccional se agita durante 12 horas a temperatura ambiente y luego se filtra por succión la 2-metil-1-[3-fenilcumarinil-(7)]-glioxal-1-(4'-metilfenil)-hidrazona precipitada.

25. 40,0 gramos de 2-metil-1-[3-fenilcumarinil-(7)]-



- glioxal-1-(4'-metilfenil)-hidrazona se disuelven a 90-100° con 14,0 gramos de clorhidrato de hidroxilamina y 27,2 gramos de acetato sódico en 200 cc de piridina y se agita durante 12 horas a esta temperatura. Luego se introduce a gotas en la solución de la hidrazona de oxima así obtenida a 90°, una solución de 50,0 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre en 50 cc de agua y se agita durante otras 2 horas a 90°. Al enfriar precipita el 1-óxido de 2-(4'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-5-metil-triazol.

- 10,0 gramos del óxido de triazol así obtenido se hierven a reflujo durante 8 horas con 10,0 gramos de polvo de zinc en 80 cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccional se filtra caliente y en el filtrado cristaliza al enfriar el 2-(4'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol, que funde en 2 recristalizaciones con clorobenceno a 244°.

EJEMPLO 3

3.1 2,5-difenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)-]-v-triazol

- 49,3 gramos de 1-fenilhidrazono-2-fenilglioxal se disuelven a temperatura ambiente en 2 litros de ácido acético glacial. A esta solución se adiciona 5 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre y 10 gramos de sulfito sódico, disuelto en 100 cc de agua. En la mezcla



- reaccional enfriada a 10° se introduce en el término de 1 hora en forma de porciones, una suspensión de la sal de diazonio obtenida a partir de 48,0 gramos de 3-fenil-7-aminocumarina. La mezcla reaccional se agita durante
5. 24 horas a temperatura ambiente. Luego se filtra por succión la 2-fenil-1-[3-fenilcumarinil-(7)]-glicoxal-1-fenilhidrazona precipitada, el género del noche se lava con metanol y agua y recristaliza en metilcellosolve. La 2-fenil-1-[3-fenilcumarinil-(7)]-glicoxal-1-fenilhidra
10. zona así obtenida funde a 216°.
- 22,2 gramos de 2-fenil-1-[3-fenilcumarinil-(7)]-glicoxal-1-fenilhidrazona se disuelven a 90-100° con 7,0 gramos de clorhidrato de hidroxilamina y 13,6 gramos de acetato sódico en 200 cc de piridina y se agita durante
15. 12 horas a esta temperatura. Luego se introduce a gotas a la solución de la hidrazona de oxima así formada a 90°, una solución de 25 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre en 50 cc de agua y se agita durante 1 hora a
20. 90°. Al enfriar precipita en forma cristalina el 1-óxido de 2,5-difenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-v-triazol.
- 10,4 gramos de 1-óxido de 2,5-difenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-v-triazol se hierven a reflujo durante
- 8 horas en 10,0 gramos de polvo de zinc en 300 cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccional se filtra
25. caliente, en el filtrado cristaliza al enfriar el 2,5-



difenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-v-triazol, que tras recristalizar dos veces en clorobenceno funde a 228°.

5. A partir de 1-fenilhidrazono-2-(4'-clorofenil)-glioxal se obtiene en igual sucesión reaccional como se ha descrito precedentemente:

3.2 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-(4'-clorofenil)-v-triazol.

10. A partir de 1-fenilhidrazono-2-(4'-metilfenil)-glioxal:

3.3 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-(4'-metilfenil)-v-triazol.

15. A partir de 1-fenilhidrazono-2-(4'-metoxifenil)-glioxal:

3.4 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-(4'-metoxifenil)-v-triazol.

20. EJEMPLO 4

25. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de triclorobenceno. Del aclarador óptico, obtenido según el Ejemplo 1.1, se prepara una solución, en la que se disuelve 1 gramo en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución generatriz se adiciona 3 cc a la solución acuosa arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene el



aclarador se calienta a 60°, luego se adiciona en la solución 3 gramos de tejido de poliéster. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 95-98° y se deja a esta temperatura durante 1 hora. El tejido se enjuaga y seca.

5.

El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto claramente más blanco y más brillante.

10.

EJEMPLO 5

A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de clorito sódico, 0,2 gramos de nitrato sódico y 0,2 gramos de ácido oxálico y 3 cc de una solución generatriz del aclarador, preparada según el Ejemplo 1.2. (La solución generatriz se prepara al disolver 1 gramo del aclarador, ejemplo 1.2, en 1000 cc de éter monoetilico de etilenglicol).

15.

Adicionalmente se adiciona a esta solución acuosa, 0,2 gramos de un portador, que consta de triclorobenceno. Esta

20.

solución se calienta a 60°, luego se adiciona 3 gramos de un tejido de poliéster en la solución. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 85° y se deja durante 30 minutos a esta temperatura. Luego se eleva la temperatura a 98-100°, y se trata a esta temperatura durante otros 30 minutos. El tejido se enjuaga

25.

y seca.



El tejido así tratado muestra frente al material de partida un aspecto claramente más blanco y más brillante.

EJEMPLO 6

5. A 285 cc de agua se adiciona 0,3 gramos de un éter alquilpoliglicólico y 0,15 gramos de triclorobenceno. Del aclarador óptico, obtenido según el ejemplo 1.1, se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1.000 cc de éter monoetilico de etilenglicol. De esta solución
10. generatriz se adiciona 15 cc a la solución arriba descrita. Esta solución acuosa conteniendo el aclarador, se calienta a 20-30°, luego se adiciona en la solución 15 gramos de tejido de poliéster. Se eleva la temperatura en el término de 30 minutos a 100° y se deja a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se enfría en el término
15. de 15-20 minutos a 60°. El tejido se enjuaga y seca.

- El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto claramente más blanco y más brillante.
- 20.

EJEMPLO 7

- A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de la sal sódica del ácido dioctilsulfosuccínico. Del aclarador óptico según el ejemplo 1-9, se prepara una molienda
- 25.

**POOR
QUALITY**



- de arena al 10%. De esta molienda de arena se adiciona 3 gramos a la solución acuosa arriba descrita. Con esta solución se fulardea (efecto de exprimido 50-60%) a 20° un tejido de poliéster (presión del cilindro 30 kg/cm², velocidad 3 m/minuto). El tejido se seca a unos 60°. El tejido seco se fija durante 30 segundos a 200°.
- 5.

El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar un aspecto claramente más blanco y más brillante.

10.

EJEMPLO 8

- A 100 cc de agua se adiciona 0,12 cc de ácido fórmico al 85% y 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. Del aclarador óptico según el ejemplo 1.9, se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1000 cc de éter monoetilico de etilenglicol. De esta solución generatriz se adiciona 1,5 cc a la solución acuosa arriba descrita.
- 15.

- Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60°, luego se adiciona 3 gramos de tejido de fibras de nilón cortadas en la solución. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 90-92° y se deja a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga y seca.
- 20.
- 25.



El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto claramente más blanco y más brillante.

EJEMPLO 9

5. En la amasadora se homogeneizan a 200°, 100 partes de polipropileno con 0,5 partes de dióxido de titanio y 0,06 partes de 2-(4'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol. La masa fundida se hila por una tobera de hilatura según métodos conocidos bajo gas inerte de 2-3 atmósferas y a una temperatura de 280-300°. Las fibras de polipropileno así obtenidas se caracterizan por un elevado grado de blancura.

10. Se obtiene un efecto similar cuando en el ejemplo anterior se substituye el cumarinil-v-triazol citado por 0,06 partes de 2-(3'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol.

EJEMPLO 10

15. 0,06 partes de 2-(4'-clorofenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol se gelatinizan durante 15 minutos a 160° sobre un mezclador de cilindros con una mezcla, que consta de 67 partes de polvo de cloruro polivinílico, 33 partes de ftalato dioctílico, 2 partes de dioxiestannato di-n-butyl-dilaurílico y 0,3 partes



- de tripolifosfato pentaoctílico de sodio y a continuación se extiende para formar láminas. Las láminas de cloruro polivinílico preparadas de tal forma muestran a la vez luz diurna una fluorescencia violeta y un aspecto claramente más blanco que las láminas correspondientes, que se prepararon sin adición de este agente aclarador.
- 5.

EJEMPLO 11

- 1.000 partes de granulado de poliéster de etilenglicol de ácido politereftálico se mezclan íntimamente con 0,2 partes de 2-(4'-metilfenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol y luego se hila para formar fibras mediante una tobera de hilatura en forma conocida bajo nitrógeno en una extrusionadora a una temperatura de 260-285°. Las fibras de poliéster así obtenidas muestran un grado de blancura bueno de solidez sobresaliente a la luz y al lavado.
- 10.
- 15.

- Un efecto similar se obtiene cuando en el ejemplo anterior, se substituye el cumarinil-v-triazol citado por 0,2 partes de 2-fenil-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol o 2-(4'-clorofenil)-4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol.
- 20.

EJEMPLO 12

- 1.000 partes de terilen granulado se mezclan
- 25.



- en recipiente giratorio durante 3 horas con una parte de 2,5-difenil-4-[3-fenil-cumarinil-(7)]-v-triazol finalmente pulverizado. El granulado se prensa a continuación mediante una prensa de extrusión por tornillo sin fin
5. a una temperatura de la masa de 250° como llanta continua de 2 mm de diámetro y seguidamente se granula. El material obtenido de tal forma muestra frente al granulado de partida una mejor coloración, es decir un elevado grado de blancura. Puede hilarse sobre las máquinas usuales para
10. formar filamentos, que muestran un grado de blancura brillante.

EJEMPLO 13

15. En un autoclave de acero fino, que está provisto con un agitador, un tubo de entrada de gas, un dispositivo de vacío, un refrigerador descendente, una tobera del suelo obturable, una compuerta de carga y una camisa de calefacción, se calienta a 200° de temperatura exterior bajo insuflado de nitrógeno puro, 388 gramos de éster dimetílico
20. de ácido bencen-1,4-dicarboxílico, 300 gramos de 1,2-etandiol y 0,4 gramos de óxido de antimonio y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. Luego se destila cuidadosamente metanol. Se introduce cuidadosamente en el autoclave bajo exclusión del aire, 0,4 gramos de 2-fenil-
25. 4-[3-fenilcumarinil-(7)]-5-metil-v-triazol, disuelto en



40 gramos de 1,2-estandiol, después de lo cual se deja descender la temperatura a 190°. Tras finalizar la adición se eleva la temperatura en el término de 1 hora a 285° de temperatura exterior, con lo cual destila el 1,2-estandiol.

5. Luego se establece el vacío en el autoclave, la presión se reduce lentamente a 0,2 torr y la condensación bajo estas condiciones se verifica hasta el final durante 3 horas. Durante estas operaciones se agita a fondo. El polímero de condensación fluido se prensa luego con nitrógeno
10. por la tobera del fondo. De los polímeros así obtenidos pueden prepararse monofilamentos, que muestran un aspecto blanco brillante.

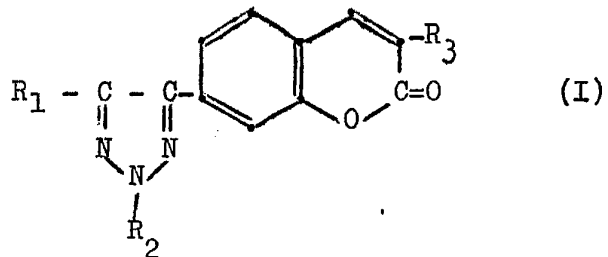


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 10.887/68 del 19.7.68.

5. 1. Procedimiento para la preparación de triazolil-cumarinas, que corresponden a la fórmula I,

10.



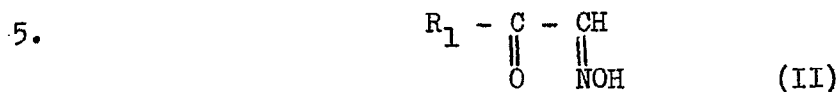
en la que

15. R_1 significa un grupo alquílico inferior o un grupo fenílico eventualmente sustituido en forma no cromógena,
- R_2 significa un grupo alquílico inferior o un radical aromático benzoídico, eventualmente sustituido en
20. forma no cromógena, y

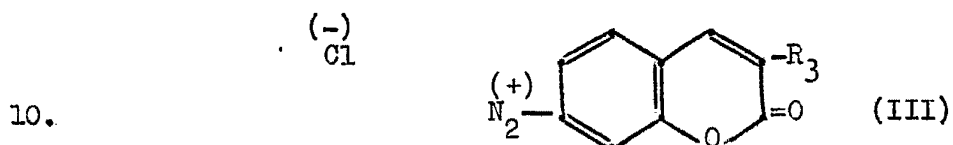
POOR
QUALITY



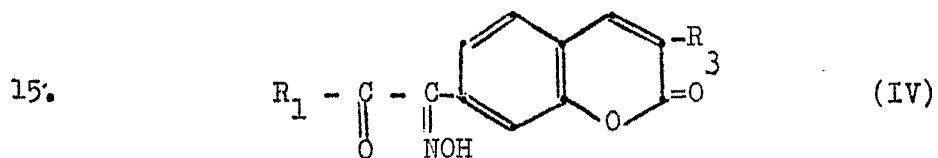
R_3 significa un grupo fenílico, eventualmente sustituido en forma no cromógena, caracterizado porque se hace reaccionar compuestos de la fórmula II,



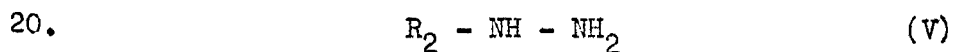
con sales de diazonio de la fórmula III,



para formar compuestos de la fórmula IV,

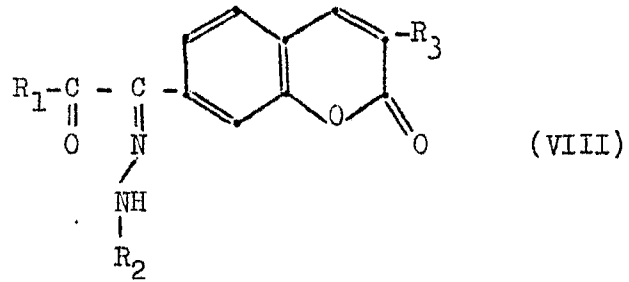


luego se lleva a reacción con hidrazinas de la fórmula V,



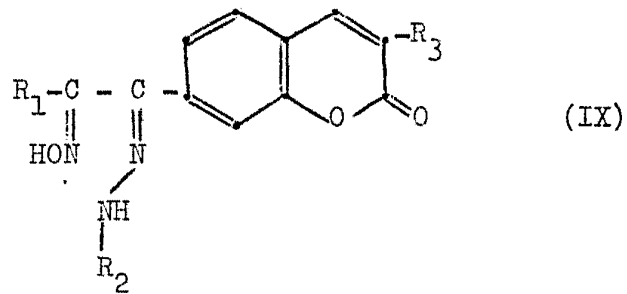


5.



a partir de ésta se prepara con hidroxilamina, las hidrazonas de oxima correspondientes de la fórmula IX,

10.



15. y éstas se condensan en forma conocida para formar los triazoles de la fórmula I, en donde R_1 , R_2 y R_3 tienen la significación citada en la reivindicación 1.



3. Procedimiento para la preparación de triazolil-cumarinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Julio 1969

p.a.

JUAN E. ISERNA

P. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

POOR
QUALITY