

383683



CAS 3-3163

SECCION	
CLASIFICACION	
CLASE	027
SUBCLASE	1

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE CUMARINA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G. residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de nuevas cumarinas substituidas en la posici3n 3 por un grupo carbo- o hetero-c3clico arom3tico mononuclear, las cuales contienen en la posici3n 7 un grupo v-triazol3nico al que est3 anillado en la posici3n 4,5 un radical 1,1-dialquilind3nico. Estos compuestos se emplean para la aclaraci3n 3ptica de materiales org3nicos, como los poli3steres.

Las 3-fenil-cumarinas que contienen en la posici3n 7 un grupo v-triazol3nico-(2) que est3 substituido

383683

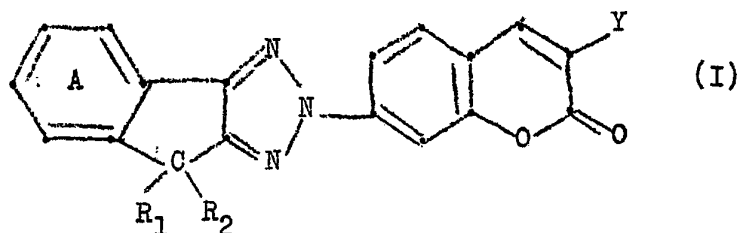
- 2 -



5. con un grupo tetrametilénico o un grupo o,omega-fenil-metilénico o -etilénico se conocían ya como aclaradores ópticos. Presentan escaso color propio, tienen a la luz del día intensa fluorescencia moradoazulada hasta morada y son más sólidas frente a la luz que otros aclaradores conocidos de estructura semejante.

Ahora bien, en el ulterior desarrollo de este invento se ha descubierto que las ν -triazolil-cumarinas de la fórmula I

10.



en la que

R_1 y R_2 representan grupos alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono,

15.

mientras que

Y representa un grupo arílico carbo- o heterocíclico mononuclear, que se halla en conjugación con el anillo cumarínico,

20.

y en las que el radical cumarínico, lo mismo que el núcleo bencénico A, pueden estar substituídos todavía por halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo inferior, constituyen una clase con efecto aclarador asombrosamente alto

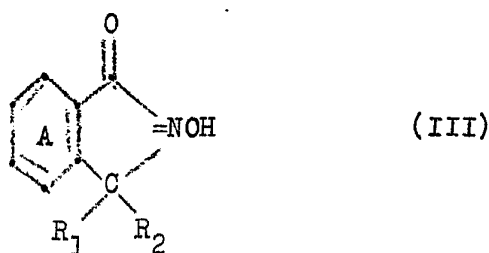


y brillante, y al mismo tiempo con una solidez frente a la luz que es todavía mucho mayor que la de los compuestos conocidos que se han mencionado. Dado que los nuevos compuestos son además de volatilidad más difícil, resultan particularmente aptos para la aclaración de materiales orgánicos que han de someterse a temperaturas elevadas, como, por ejemplo, las masas para hilar.

5.

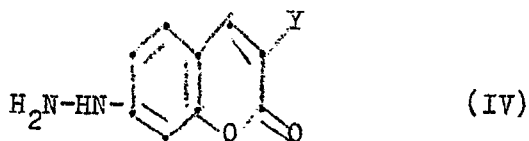
Los nuevos aclaradores se preparan de acuerdo con este invento haciendo reaccionar una oxima de la fórmula III

10.



15.

con una cumarinilhidracina de la fórmula IV



20.

en medio débilmente ácido, para formar la respectiva oximohidrazona, y convirtiendo ésta, valiéndose de un agente de condensación, en un compuesto de la fórmula I.

383 683



5. En la primera etapa se actúa con ventaja en medio de ácido acético y a temperatura elevada. En concepto de agentes de condensación sirven, en la segunda etapa, los ácidos protónicos o los anhídridos de ácido, en cuyo caso se condensa con exclusión del agua y eventualmente con calentamiento.

10. Como ejemplos de ácidos protónicos cerradores del anillo cabe señalar en primer término los ácidos halohídricos; en concepto de anhídridos eficaces, los anhídridos inorgánicos pentóxido de fósforo y trióxido de azufre, los anhídridos mixtos inorgánico-orgánicos, como los haluros de alcanóilo y aroílo y los de alquilsulfonilo y arilsulfonilo (por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de benzoílo y sulfocloruro de tolueno), lo mismo que los anhídridos puramente orgánicos, como el anhídrido acético y el anhídrido benzoico, además del anhídrido mixto de ácido fórmico y ácido acético.

20. La condensación debe efectuarse en presencia de disolventes orgánicos que sean inertes en las condiciones de la reacción. Como tales entran en cuenta los hidrocarburos y los halohidrocarburos de punto de ebullición alto; por ejemplo, el clorobenceno, los diclorobencenos y los xilenos; también pueden emplearse disolventes inertes ligeros o fuertemente básicos, como la dimetilformamida y la dimetilacetamida o la piridina, las picoli-

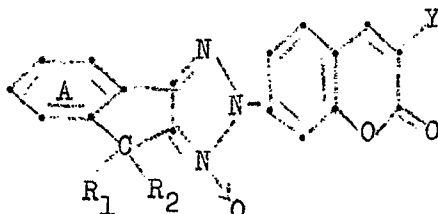
25.

383683



- nas y las quinolinas. Según los substituyentes de las oximo-hidrazonas, el cierre del anillo puede lograrse por simple reposo de la mezcla reaccional o por calentamiento. Como temperatura para la reacción entran en cuenta las temperaturas entre la del ambiente y 250° C, preferentemente la de 200° C. Muchas veces, la presencia de catalizadores básicos, con las sales alcalinas o alcalinotérreas, anhidras, de ácidos orgánicos (por ejemplo, acetato sódico o potásico) se traduce en resultados favorables en el aspecto de los rendimientos y de la pureza de los productos finales.

- En variante del procedimiento de preparación que se ha descrito, es posible, con un agente de oxidación, convertir la oximo-hidrazona primeramente formada en un óxido v-triazólico de la fórmula V



(V)

- y luego reducir éste, con hidrógeno nascente, a un compuesto de la fórmula I.

El cierre oxidativo del anillo puede efectuarse por la acción de los más diversos oxidantes; al mismo

383 683



tiempo, es recomendable actuar en disolventes resistentes a la oxidación. En solución ácida (por ejemplo, de ácido acético), el bicromato o el peróxido de hidrógeno son agentes oxidantes utilizables; en disolventes básicos (como la piridina o mezclas de piridina y agua), entra en consideración, por ejemplo, el ferricianuro potásico.

10. El procedimiento utilizable de modo general, y por lo tanto preferido, consiste en la oxidación con sulfato de cobre bivalente en piridina / agua. Para ello no se necesita utilizar cantidades estequiométricas de cobre, pues el cobre monovalente que se va originando en la reacción puede, durante ésta, volver a ser convertido constantemente a la forma bivalente por insuflación de aire u oxígeno.

15. Para la reducción de los óxidos triazólicos a los triazoles, de acuerdo con los métodos conocidos, se elige con ventaja la reducción con metales no nobles y ácidos (como polvo de zinc en ácido acético o mezclas de ácido acético/agua). Pero también pueden emplearse para la reducción ácidos del azufre o del fósforo que sean reductores.

20. La oxima de la fórmula III empleada como material de partida puede prepararse de manera conocida mediante condensación de un ácido beta,beta-dialquilacrílico con

25.

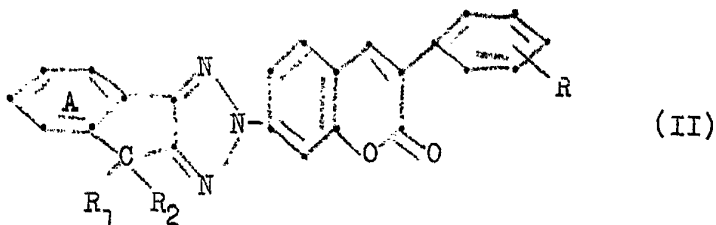


383683

un benceno, empleando para agente de condensación $AlCl_3$, y oximación consecutiva de la indanona originada.

- Los ν -triazoles de la fórmula I constituyen substancias cristalinas incoloras hasta amarillentas. Los productos ionógenamente substituidos, disueltos en agua o en disolventes orgánicos polares, y los compuestos sin grupos ionógenos, disueltos en disolventes orgánicos, manifiestan intensa fluorescencia azul hasta morada. Los nuevos compuestos cumarínicos, en pequeñas cantidades, imparten al material orgánico amarilleado al que se incorporan por los métodos usuales o sobre el que se aplican por los métodos usuales un aspecto blanco puro a la luz del día y son por lo tanto valiosos aclaradores ópticos.
- Particularmente valiosos son los compuestos de la fórmula I en los que Y representa un grupo fenílico, eventualmente substituído por halógeno (como flúor, cloro o bromo) o por un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; en especial los compuestos de la fórmula II

20.



383683



en la que

R_1 y R_2 representan grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono (en particular, grupos metílicos),

5. R representa hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono y el núcleo bencénico

A puede estar substituido por halógeno o grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono,

10.

preferentemente, aquellos en los que A está insubstituido o substituido por cloro o el grupo metílico y R significa hidrógeno, cloro o el grupo metílico.

El grupo carbo- o hetero-cíclico mononuclear Y

15.

es de preferencia el grupo fenílico.

Estos compuestos se emplean para la aclaración óptica de materiales orgánicos. Según los substituyentes, son especialmente aptos para determinados substratos. Sirven para la aclaración óptica del material orgánico hidrófobo de peso molecular alto; sobre todo,

20.

para la aclaración (especialmente en la masa para hilar) de poliplastos orgánicos sintéticos, o sea materias artificiales obtenibles por polimerización (por ejemplo, policondensación o poliadición), como las poliolefinas (por ejemplo, polietileno o polipropileno) y el cloruro de

25.

383 683



5. polivinilo, pero sobre todo de poliésteres, en particular poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes (como los ésteres glicólicos de ácido politereftálico), las poliamidas sintéticas (como nilón 6 y nilón 66) y también los ésteres de celulosa (como los acetatos de celulosa).

10. La aclaración óptica del material orgánico hidrófobo de peso molecular alto se efectúa, por ejemplo, incorporando a éste pequeñas cantidades de los aclaradores ópticos de este invento (de preferencia, 0,001 a 1 % respecto al material que se haya de aclarar), eventualmente junto con otras sustancias, como plastificantes, estabilizadores o pigmentos. Por ejemplo, los aclaradores pueden incorporarse a las materias sintéticas disueltos en plastificantes (como el ftalato de dioctilo) o junto con estabilizadores (como el dilaurato de dibutil-estaño o el tripolifosfato sódico de pentaoctilo) o bien junto con pigmentos (como, por ejemplo, dióxido de titanio).
15. Según la naturaleza del material que se haya de tratar, el aclarador puede disolverse también en los monómeros antes de la polimerización, en la masa de polímeros o, junto con el polímero, en un disolvente. Al material así tratado previamente se da luego la forma final deseada por procedimientos ya conocidos, como calandrado, prensado, extrusión, enrase, colada y, sobre todo, hilatura
20. y estiramiento. También se pueden incorporar los aclaradores
25.

383 683



5. radores a aprestos, por ejemplo aprestos para las fibras textiles (como el alcohol polivinílico) o a resinas o condensados previos de resina (como, por ejemplo, los compuestos metilólicos de la etilenurea que sirven para el tratamiento textil).

10. El material orgánico de peso molecular alto puede aclararse también en forma de fibras. Para aclarar estos materiales de fibra se emplea con ventaja una dispersión acuosa de los v-triazoles de la fórmula I de este invento. La dispersión de aclarador presenta en tal caso preferentemente un contenido de 0,005 a 0,5 % de v-triazol según este invento, respecto al material de fibra. Al mismo tiempo, la dispersión puede contener ma-
15. terias auxiliares, como dispersantes (por ejemplo, productos de condensación de alcoholes grasos o alquilfenoles de 10 a 18 átomos de carbono con 15 a 25 moles de óxido de etileno, o productos de condensación de mono- o poli-ami-
20. nas alquílicas de 16 a 18 átomos de carbono con 10 moles a lo menos de óxido de etileno), ácidos orgánicos (como el ácido fórmico, el ácido oxálico o el ácido acético), detergentes, imbibidores (como los di- o tri-cloroben-
25. cenos), humectantes (como el éster acílico de ácido sulfosuccínico), blanqueadores (como clorito sódico, peróxidos o hidrosulfitos) y asimismo, eventualmente, aclaradores de otras clases, como, por ejemplo, derivados del estilbeno afines para la celulosa.

383683



- La aclaración del material de fibra con la dispersión acuosa de aclarador se efectúa, o bien por el procedimiento de extracción, a temperaturas preferentemente de 30 a 150° C, o bien por el procedimiento del fular.
5. En el último caso, se impregna el género con una dispersión del colorante, por ejemplo, al 0,2-0,5 %, y se le acaba, por ejemplo mediante tratamiento térmico seco o húmedo, como vaporización a 2 atmósferas o, después de efectuado el secado, breve calentamiento en seco a 180-220°
10. en cuyo caso, eventualmente, se termofija el tejido al mismo tiempo. Al final el material de fibra así tratado se enjuaga y se seca.

- El material orgánico de peso molecular alto aclarado ópticamente con los compuestos preparados según este invento, y en particular el material de fibra sintética aclarado por el procedimiento de extracción, presenta un aspecto blanco puro atractivo, con fluorescencia moradoazulada hasta azulada.
- 15.

- En los ejemplos que siguen las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 20.

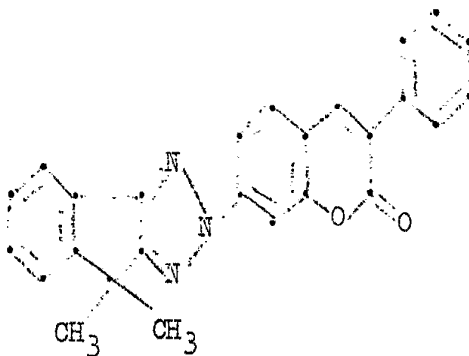
383683



Ejemplo 1

- Se acidifica con 120 cc de ácido acético al 50 % una solución de 30,0 g de 1,1-dimetil-2-oximino-indan-3-ona y 50,0 g de 3-fenil-7-hidracinocumarina en 350 cc de éter monometílico de etilenglicol y se la agita a 60-70° durante 12 horas. Cristaliza así la alfa-oximinohidrazona, en forma de cristales pardorrojizos. Cuando se ha consumido ya toda la 3-fenil-7-hidracinocumarina, se separa por succión el producto de la condensación, se le lava con alcohol y se le seca.
- 5.
10. 20,0 g de la alfa-oximinohidrazona así obtenida se hierven en reflujo durante 5 horas con 20,0 g de acetato potásico anhidro en 200 cc de anhídrido acético. Se separa por succión la masa cristalina que se segrega al enfriarse la mezcla reaccional y se la lava con alcohol etílico, con agua caliente y otra vez con alcohol etílico.
15. Por recristalización en tolueno y en metiletilcetona, se obtiene el aclarador de la fórmula

1.1



20.

383683

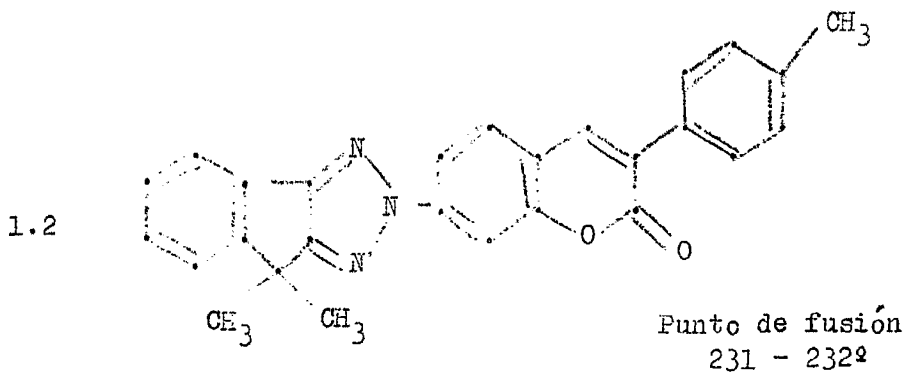


con punto de fusión de 195° y en forma de cristales de color amarillo claro, que se disuelven en clorobenceno dando fluorescencia intensa moradoazulada. El compuesto puede aclarar brillantemente el material orgánico, como las fibras de poliéster.

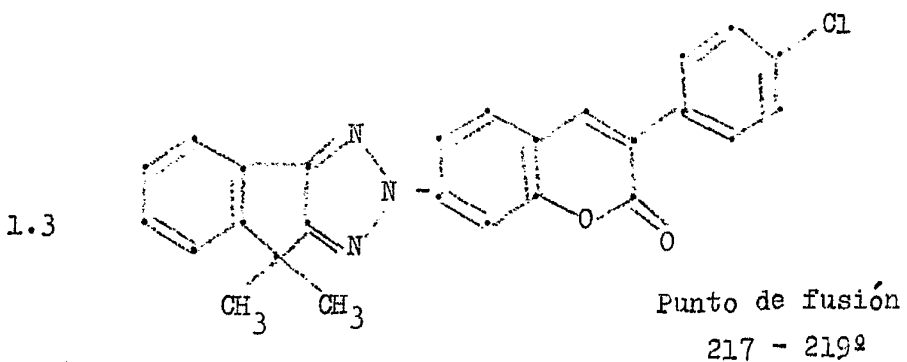
5.

De la misma manera, si en vez de la 3-fenil-7-hidracinocumarina se emplean cantidades equivalentes de 3-(4-metilfenil)-7-hidracinocumarina o de 3-(4-clorofenil)-7-hidracinocumarina, se preparan los aclaradores siguientes,

10. de propiedades semejantes:



15.



20.

383683



Ejemplo 2

5. Con el aclarador óptico del Ejemplo 1 se prepara una dispersión al 0,1 % aproximadamente, para lo cual se diluyen con 1000 cc de agua 10 g de una molturación con arena al 10 % y se añaden 2 g de sulfosuccinato sódico de di-n-octilo. Con esta dispersión se fulardea a 200^g un tejido de poliéster (efecto de expresión: 50 a 60 %; presión de los rodillos: 30 kg/cm²; velocidad: 3 m/minutos). El tejido se seca a 60^g durante 20 minutos.

10. A continuación se fija a 200^g, durante 30 segundos, el tejido seco.

El tejido así tratado muestra un evidente efecto de aclaración.

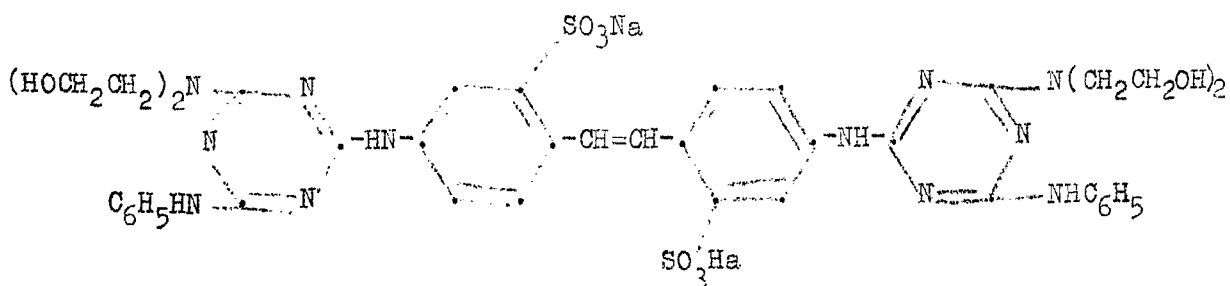
Ejemplo 3

15. A 80 cc de agua se añaden 0,2 g de sulfosuccinato sódico de di-n-octilo y 0,2 g de éter alquilpoliglicólico.

Con el aclarador óptico del Ejemplo 1 se prepara una solución disolviendo 10 g del aclarador en 1000 cc de dimetilformamida. (=Solución generatriz I).

Con el aclarador óptico de la fórmula

383 683



5. se prepara una solución disolviendo 20 g de él en 1000 cc de agua. (= Solución generatriz II).

De las soluciones generatrices I y II se añaden cada vez 10 cc a la solución que se ha descrito al principio. Con esta dispersión se fulardea un tejido de poliéster y algodón blanqueado previamente (mezcla de 67 : 33 partes; efecto de expresión: 50 a 60 %; presión de los rodillos: 30 kg/cm²; velocidad: 3 m/minuto).

10.

Se seca el tejido a 60° durante 20 minutos y a continuación se fija a 200° y por 30 segundos el tejido seco. El tejido así tratado manifiesta un efecto de aclaración evidente.

15.

De la misma manera se aclara un tejido constituido por 50 partes de poliéster y 50 partes de algodón.

383 683



Ejemplo 4

- A 290 cc de agua se añaden, en calidad de arras-
trador, 0,3 cc de éter alquilpoliglicólico y 0,15 cc de
triclorobenceno. Con el aclarador óptico del Ejemplo 1
se prepara una solución disolviendo 1 g del aclarador
5. en 1000 cc de éter monometílico de etilenglicol. De esta
solución generatriz se agregan 4,5 cc a la solución que
se ha descrito antes. Esta dispersión acuosa que contie-
ne el aclarador se calienta a 60° y luego se le añaden
15 g de tejido de poliéster secado. Se aumenta la tempe-
10. ratura hasta 130° en el curso de 15 a 20 minutos y se
mantiene esta temperatura por 30 minutos. Luego se en-
fría hasta 60° en 10 a 15 minutos, se enjuaga el tejido
por dos minutos en agua fría corriente y se le seca a
60° en 20 minutos. A continuación se termofija a 200°
15. y por 30 segundos el tejido seco.

El tejido así tratado muestra un evidente efecto
de aclaración.

Ejemplo 5

- Se mezclan íntimamente 1000 partes de granulado
20. de poliéster a base de ácido politereftálico y etilen-
glicol con 0,25 partes del aclarador óptico del Ejemplo
1 y luego se hila la mezcla en hilos de manera conocida,
por una tobera de hilar, en una extrusora, bajo nitróge-



no y a temperatura de 265 a 285°. Los hilos de poliéster así obtenidos presentan una hermosa aclaración.

Ejemplo 6

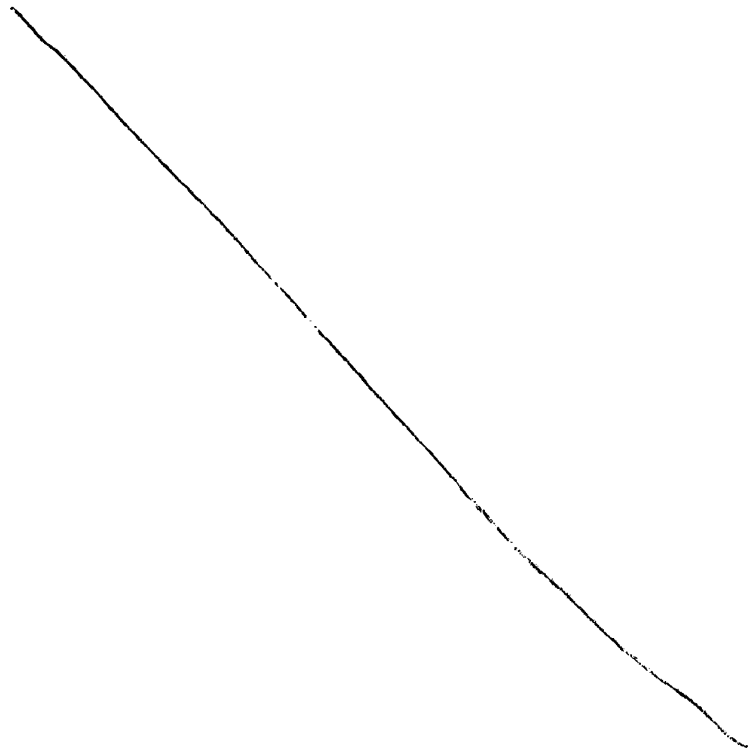
5. En una autoclave de acero noble provista de agitador, tubo para la introducción de gas, dispositivo de vacío, refrigerador descendente y camisa calefactora, se calientan a 200° de temperatura externa 300 g de 1,2-etandiol y 0,4 g de óxido de antimonio, mientras se insufla nitrógeno puro, y a continuación se mantiene dicha temperatura por tres horas. El metanol se va así destilando lentamente. Después de rebajar la temperatura hasta 190°, se incluyen en la autoclave, con exclusión del aire y con precaución, 0,4 g del aclarador óptico del Ejemplo 1
10. disueltos en 40 g de 1,2-etandiol. Terminada la adición, se aumenta la temperatura hasta 285° de temperatura externa
15. en el curso de una hora, mientras se destila 1,2-etandiol. Luego se aplica vacío a la autoclave, se reduce la presión despacio hasta 0,2 Torr y se da remate a la condensación en estas condiciones en el curso de 3 horas. Durante
20. estas operaciones se agita bien. El polímero líquido de la condensación se exprime luego con nitrógeno por la tobera del fondo. Del polímero resultante pueden hacerse monofilamentos, los cuales muestran aspecto blanco brillante.

383 683



Ejemplo 7

- Se disuelven en 40 cc de N-metil-pirrolidina 2 g del aclarador óptico del Ejemplo 1 y se vierte la solución en 960 cc de tetracloroetileno. Con esta solución se impregna a 20° un tejido de poliéster y se exprime éste hasta el 80 % (respecto al peso de género) a la velocidad de 10 m/minuto, entre rodillos con una presión de 30 kg/cm². El tejido fulardeado se seca a 60° durante un minuto y a continuación se termofija a 200° durante 30 segundos.
- 5.
10. El material de poliéster así tratado aparece de una blancura elevada y brillante.



383 683

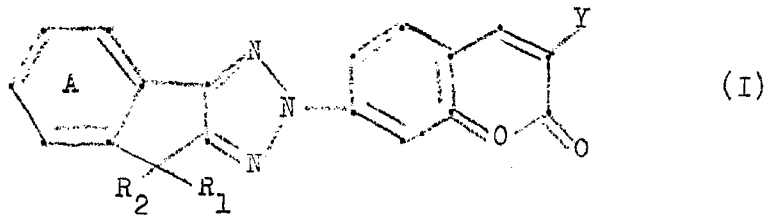


REIVINDICACIONES

=====

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 14089/69 del 17 de Septiembre de 1.969.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de cumarina de la fórmula I



10. en la que

R_1 y R_2 representan grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono,

Y representa un grupo arílico carbo- o heterocíclico mononuclear, que se halla en conjugación con el anillo cumarínico, y el radical cumarínico, lo mismo que el núcleo

15.

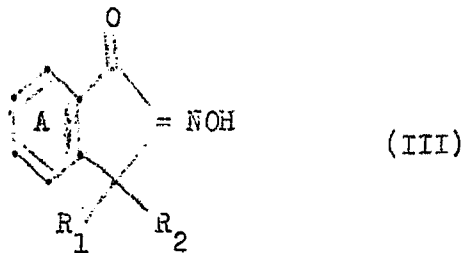
bencénico A, pueden estar substituidos todavía por halógeno o grupos inferiores de al-

383 683



quilo y/o alcoxilo,
caracterizado por hacerse reaccionar en medio ácido una oxima de la fórmula III

5.



con una cumarinilhidracina de la fórmula IV

10.



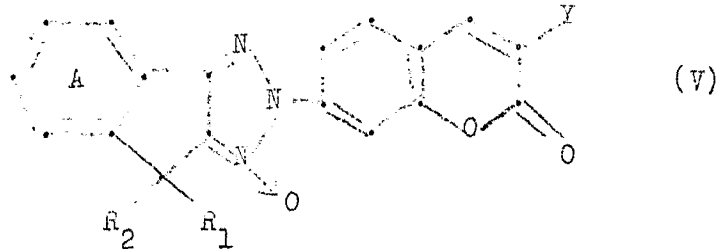
la cual también puede estar substituída tal como se ha indicado antes, para formar la respectiva oximohidrazona; y por convertirse ésta, con ayuda de un agente de condensación, en un compuesto de la fórmula I.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza en que la oximohidrazona primeramente formada se convierte, con un agente de oxidación, en un óxido de v-triazol de la fórmula V



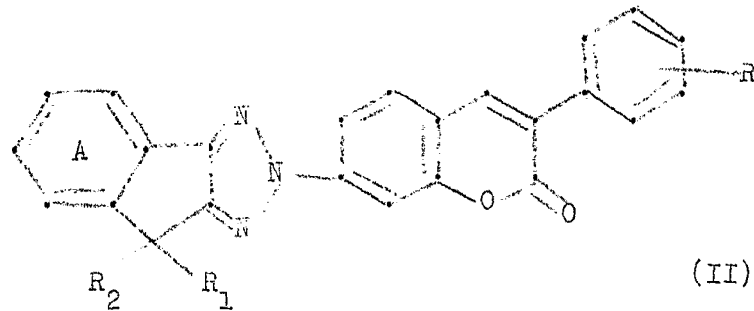
383 683



5. y éste se reduce, con hidrógeno nascente, a un compuesto de la fórmula I.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque se preparan compuestos cumarínicos de la fórmula II

10.



en la que

15. R_1 y R_2 representan grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono,
 R representa hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono y el núcleo bencénico

383 683



A puede estar substituido por halógeno o grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se preparan compuestos cumarínicos de la fórmula II en los que A está insubstituido, R significa hidrógeno y R₁ y R₂ representan grupos metílicos.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se preparan compuestos cumarínicos de la fórmula II en los que A significa cloro o el grupo metílico.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se preparan compuestos cumarínicos de la fórmula II en los que A está substituido por cloro o por un grupo metílico.

7. Procedimiento para la preparación de compuestos de cumarina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Septiembre de 1.970
p.a.

JAIMÉ ISENA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ