

REF.: Brevet 832 C I -Espagne



1975

413844

F.R. 5-11-75

Int. Cl.: C02D// D06L

NUMERO 413.844

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 17 Boulevard de la Libération, 93206

SAINT-DENIS Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UN COMPUESTO DE CUMARINA.

Prioridad: Patente francesa nº 72 13 524 del 18-4-72

l.a.

413844



1

Esta invención, realizada en los servicios de la firma solicitante, se refiere a nuevos derivados de cumarina y a su aplicación como productos de azulado de las fibras de poliéster.

5

Ya se ha propuesto utilizar como azulantes ópticos la 7-alcoxicumarinas sustituidas en la posición 3 con un radical 4-benzotriazolil(2)-fenilo (patente francesa número 1.411.433, presentada el 13 de Octubre de 1964). Pero, en general, estos compuestos dan sobre las fibras de poliésteres unos azulados tirando a verde, por lo tanto poco apreciados o poco eficaces. Presentan solideces mediocres a la luz.

10

15

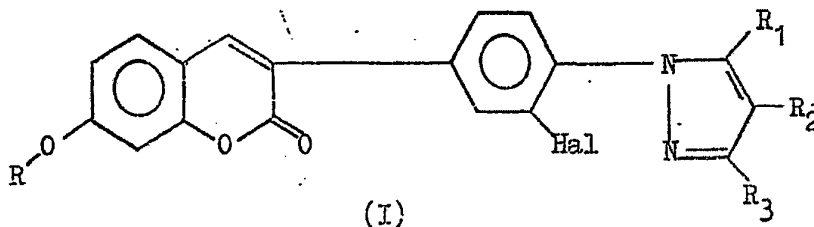
Ahora se ha encontrado, de acuerdo con esta invención, que es posible obtener en las fibras a base de poliésteres un efecto de blanqueo mucho más neutro, dotado de excelentes solideces generales.

20

Por fibras de poliésteres se entienden las fibras obtenidas por policondensación de diácidos con dialcoholes, en particular las resultantes de la policondensación del ácido tereftálico con etilenglicol. Estas fibras se venden en el mercado bajo los nombres de "Tergal", "Dacron", "Terylene".

Los compuestos que permiten obtener la mejora del efecto de blanqueo responden a la fórmula general:

25



30

donde Hal representa un halógeno, R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, eventualmente sustituido con un grupo no iónogeno y no cromóforo, cada uno de los sustit-

413844

19 AGO 1975



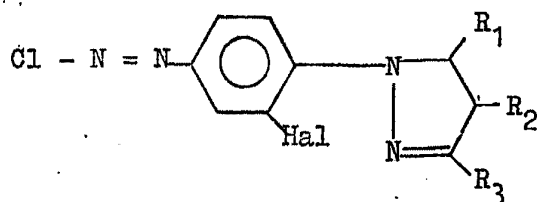
1 yentes  $R_1$ ,  $R_2$  o  $R_3$ , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o arilo.

5 Los grupos no ionógenos y no cromóforos pueden representar, por ejemplo, un halógeno o un grupo hidroxi, metoxi o etoxi.

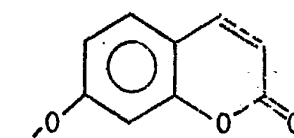
10 El grupo arilo es un radical bencénico eventualmente portador de 1 a 3 sustituyentes constituidos, por ejemplo, por un átomo de halógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

Estos nuevos agentes de blanqueo óptico pueden ser obtenidos por diversos procedimientos conocidos de la síntesis de las cumarinas.

15 1) Reacción de una sal de diazonio de fórmula (II) con una cumarina de fórmula (III):



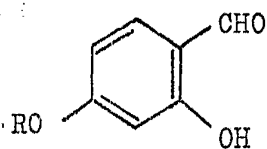
(II)



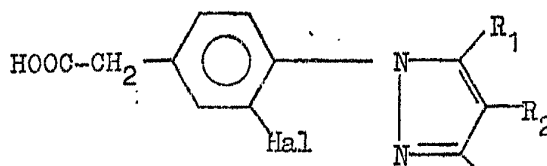
(III)

20 donde R,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado dado anteriormente.

25 2) Reacción de un orto-hidroxibenzaldehído de fórmula (IV) con un ácido de fórmula (V) o uno de sus derivados funcionales:



(IV)



(V)

30

413844

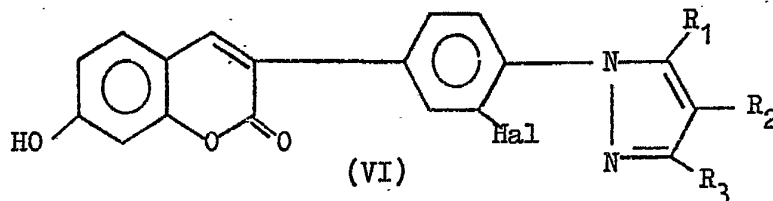


1

donde  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado dado anteriormente. Los derivados funcionales del ácido (V) pueden ser por ejemplo, una sal alcalina, el nitrilo o un éster de metilo o etilo.

5

3) Alquilación de un compuesto de fórmula:



10

donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado dado anteriormente, mediante un agente alquilante como un sulfato de dialquilo, por ejemplo un sulfato de dimetilo o de dietilo.

El compuesto de fórmula (VI) puede ser preparado a su vez según uno de los métodos siguientes:

15

- reacción de la sal de diazonio de fórmula (II) con 7-hidroxicumarina.
- reacción del ácido de fórmula (V) o de uno de sus derivados funcionales con 2,4-dihidroxibenzaldehído.

20

Estos derivados funcionales pueden ser, por ejemplo, una sal alcalina, el nitrilo o el éster metílico o etílico.

25

Los compuestos de la invención son polvos de color amarillo claro o casi blancos, insolubles en agua, solubles en los medios orgánicos como alcoholes, dicxano o hidrocarburos aromáticos, donde presentan una fluorescencia muy intensa azul violácea.

30

Para azular las materias fibrosas orgánicas, en particular las fibras de poliésteres, se utilizan los compuestos de la invención en forma de dispersiones acuosas. La concentración de azulante puede variar entre 0,005 y 0,5 % con

413844 1



1 respecto al peso de la materia fibrosa. El azulado puede rea-  
lizarse por teñido a presión, por ejemplo entre 120 y 130°C  
5 o a ebullición a la presión atmosférica, en presencia de un  
agente hinchante de la fibra ("vehiculador"). Las fibras azu-  
ladas con las cumarinas según la invención presentan un efec-  
to de blanqueo deslumbrante a la luz del día, así como exce-  
lentes solideces generales, especialmente a la luz.

10 Los ejemplos siguientes ilustran esta invención  
sin limitar su alcance. Las partes y porcentajes se dan en  
peso.

EJEMPLO 1

Preparación de 3-[4-(3,5-dimetil-1,2-pirazol-1-il)-3-cloro-  
fenil]-7-metoxicumarina

15 Se disuelven 11 partes de 1-(4-amino-2-clorofe-  
nil)-3,5-dimetilpirazol (p.f. = 149°C) en 50 partes de agua  
y 12,5 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se enfría a  
0°C y se diazota con una solución de 3,5 partes de nitrito  
sódico en 10 partes de agua. Esta solución de sal de diazo-  
20 nio se añade con agitación a una solución de 8,8 partes de  
7-metoxicumarina en 50 partes de acetona conteniendo 10 par-  
tes de acetato sódico. Se añaden inmediatamente 1,25 partes  
de cloruro cuproso en solución en 5 partes de agua y se agi-  
ta durante 3 horas hasta que cesa el desprendimiento gaseoso.  
25 El aceite obtenido por decantación se recoge con un poco de  
alcohol y se filtra. El derivado de cumarina obtenido (7,3  
partes) se cristaliza entonces en etanol. Funde a 215°C y  
presenta una intensa fluorescencia azul violeta en solución  
alcohólica.

30 Análisis:

413844



1

Calculado : C, 66,2; N, 7,35; H, 4,46; Cl, 9,32 %

Encontrado: C, 65,3; N, 7,17; H, 4,48; Cl, 9,20 %

EJEMPLO 2

5

Preparación de 3-[4-(3,5-dimetil-1,2-pirazol-1-il)-3-cloro-  
fenil]-7-etoxicumarina

Sustituyendo en el Ejemplo 1 las 8,8 partes de 7-metoxicumarina por 9,5 partes de 7-etoxicumarina, se obtienen 3,5 partes del derivado de cumarina que, después de cristalizado en etanol, funde a 185°C.

10

Análisis:

Calculado : C, 66,92; N, 7,09; H, 4,81; Cl, 8,99 %

Encontrado: C, 66,79; N, 7,04; H, 4,86; Cl, 9,07 %

EJEMPLO 3

15

Se disuelven 11 partes de 3-[4-(3,5-dimetil-1,2-pirazol-1-il)-3-clorofenil]-7-hidroxycumarina en 150 partes de acetona y se añaden 4,6 partes de carbonato potásico y después 3 partes de sulfato de metilo. Se calienta durante 6 horas a reflujo, se destila la acetona y se añaden 100 partes de agua. Se agita media hora y después se filtra y lava con agua. Se obtienen 10 partes de producto idéntico al del Ejemplo 1, con un punto de fusión de 215°C.

20

El producto de partida se prepara por un procedimiento análogo al del Ejemplo 1, por reacción de la sal de diazonio de 11 partes de 4-amino-2-cloro-1-fenil-3,5-dimetilpirazol con 8,1 partes de 7-hidroxycumarina. Después de cristalizar en alcohol, se obtienen 4,9 partes de 3-[4-(3,5-dimetil-1,2-pirazol-1-il)-3-clorofenil]-7-hidroxycumarina, p.f. 303°C.

25

EJEMPLO 4

30

Se dispersan 0,005 partes del derivado de cumarina



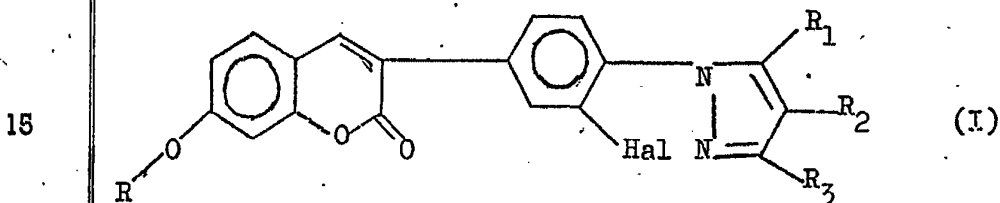
41384419

1 obtenido en el Ejemplo 1 con 0,010 partes de dispersante en  
 100 partes de agua y después se tiñe bajo presión a 130°C  
 durante 1 1/2 horas 1,25 partes de fibras de poliéster. Des-  
 pués de enjuagar y secar, la fibra así tratada presenta un  
 5 efecto de balnqueo muy neutro y de excelentes solídecas ge-  
 nerales.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la preparación de un compues-  
 to de cumarina de fórmula general:

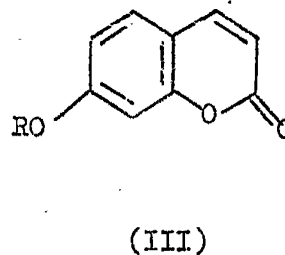
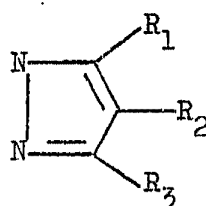
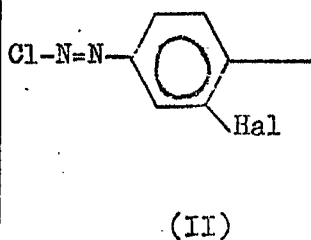


donde Hal representa un halógeno, R representa un grupo al-  
 quilo de 1 a 5 átomos de carbono, eventualmente sustituido  
 por un grupo no ionógeno y no cromóforo, cada uno de los sus-  
 tituyentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, iguales o diferentes, representan un  
 20 átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo de 1 a  
 3 átomos de carbono o arilo, que consiste en hacer reaccionar  
 una sal de diazonio de fórmula (II) con una cumarina de fór-  
 mula (III):

25

16

30



-8 -  
413844

19



1 donde R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o hidrógeno y  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado dado anteriormente y cuando R representa hidrógeno, tratar con un agente alquilante.

5 2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE CUMARINA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de abril de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.D.

15

20

25

30