

413845

1972



Int. No. 007D // DOGL

Nº 413.845

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN

RESIDENCIA: 17 Boulevard de la Libération, 93206

SAINT-DENIS, Francia.

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

Prioridad: Patente francesa n.º 72.13.524 del 18-4-72



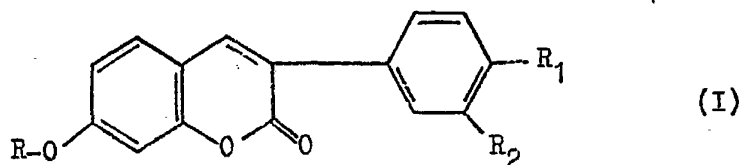
1 Esta invención, realizada en los servicios de la
firma solicitante, se refiere a nuevos derivados de cumarina
y a su aplicación como productos de azulado de las fibras de
poliéster.

5 Ya se ha propuesto utilizar como azulantes ópticos
las 7-alcoxi-cumarinas 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 ge-
neral, estos compuestos dan sobre las fibras de poliésteres
10 unos azulados tirando a verde, por lo tanto poco apreciados
o poco eficaces. Presentan solideces mediocres a la luz.

Ahora se ha encontrado, de acuerdo con esta inven-
ción, que es posible obtener sobre las fibras a base de po-
liéster un efecto de blanqueamiento mucho más neutro, dotado
15 de excelentes solideces generales.

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

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



30 donde R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de car-
bono, eventualmente sustituido por un grupo no ionógeno y no
cromóforo, uno de los sustituyentes R₁ o R₂ representa un ra-
dical triazólico y el otro representa un átomo de hidrógeno o

413845

- 3 -



1 de halógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, siendo el radical triazólico eventualmente portador de uno o dos sustituyentes constituídos por un grupo alquilo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono o por un grupo arilo.

5 El radical triazólico puede ser portador, por ejemplo, de dos sustituyentes diferentes.

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

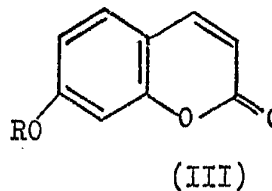
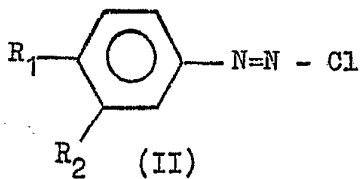
10 En los nuevos compuestos, el radical triazólico puede tener la estructura 1.2.4 y estar unido de preferencia por su posición 1 al radical fenilo.

15 También puede presentar la estructura 1.2.3 y estar ligado de preferencia por una de sus posiciones 4 o 2 al radical fenilo.

Los grupos no iónogenos y no cromóforos pueden representar, por ejemplo, un átomo de halógeno, o un grupo hidróxi, metoxi o etoxi.

20 Estos nuevos agentes de blanqueamiento óptico pueden ser obtenidos por diversos procedimientos conocidos para la síntesis de cumarinas.

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



30 donde R, R₁ y R₂ tienen el significado indicado anteriormente.

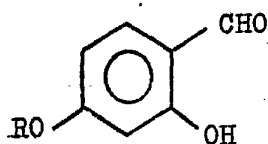
413845

- 4 -

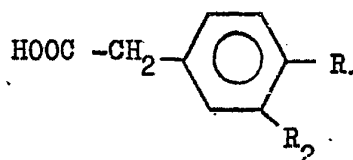


19 AGO. 1960

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



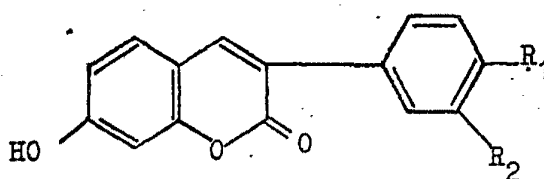
(IV)



(V)

5 donde R, R₁ y R₂ tienen el significado dado anteriormente. Los derivados funcionales del ácido (V) pueden ser, por ejemplo, una sal alcalina, el nitrilo o un éster metílico o etílico.

- 10 3) Alquilación de un compuesto de fórmula:



(VI)

15 donde R₁ y R₂ tienen el significado dado anteriormente, mediante un agente alquilante como un sulfato de dialquilo, por ejemplo sulfato de dimetilo o de dietilo.

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

- 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. Los derivados funcionales del ácido (V) 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 los alcoholes, dioxano e hidro-

30

413845

- 5 -



1 carburos aromáticos, donde presentan una fluorescencia muy
intensa azul violácea.

5 Para azular las materias fibrosas orgánicas, en
especial las fibras de poliésteres, se utilizan los compues-
tos de la invención en forma de dispersiones acuosas. La con-
centración de azulante puede variar entre 0,005 y 0,5 % con
relación al peso de la materia fibrosa. El azulado puede rea-
lizarse por teñido a presión, por ejemplo entre 120 y 130°C
o a ebullición a la presión atmosférica, en presencia de un
10 agente hinchante de la fibra ("vehiculador"). Las fibras azu-
ladas con las cumarinas de la invención presentan un efecto
de blanqueamiento deslumbrante a la luz del día, así como ex-
celentes solideces generales, en especial a la luz.

15 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-1,2,4-triazol-1-il)-3-cloro-
20 fenil]-7-hidroxicumarina

20 Se disuelven 11,15 partes de 1-(4-amino-2-cloro)-
fenil-3,5-dimetil-1,2,4-triazol 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. Se añade con agitación esta solución de la
25 sal de diazonio a una solución de 8,8 partes de 7-metoxicumar-
na en 50 partes de acetona conteniendo 10 partes de acetato
sódico. Se añaden inmediatamente 1,25 partes de cloruro cu-
proso en solución en 5 partes de agua y se agita durante 3 ho-
ras hasta que cesa el desprendimiento de gas. El aceite obte-
30 nido por decantación se recoge con un poco de alcohol y se

413845

- 6 -



1 filtra. El derivado de cumarina obtenido (2,6 partes) se
cristaliza entonces en etanol. Funde a 219°C y presenta una
intensa fluorescencia azul violácea en solución alcohólica.

Análisis para $C_{20}H_{16}ClN_3O_2$:

5 Calculado : C, 62,9 %; N, 11,0 %; Cl, 9,30 %

Encontrado: C, 62,8 %; N, 10,9 %; Cl, 9,27 %

El aminotriazol de partida se obtiene por conden-
sación de 2-cloro-4-nitro-fenilhidrazina y diacetamida y des-
pués reducción del grupo nitro.

10

EJEMPLO 2

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, pero
utilizando 22 partes de 1-(5-amino-2-cloro)fenil-3,5-dimetil-
1,2,4-triazol y 17,6 partes de 7-metoxicumarina, se obtienen
8 partes de 3-[3-(3,5-dimetil-1,2,4-triazol-1-il)-4-clorofe-
15 nil]-7-metoxicumarina, que funde a 210°C.

Análisis para $C_{20}H_{16}ClN_3O_3$:

Calculado : C, 62,9; N, 4,19; Cl, 11,0 %

Encontrado: C, 62,6; N, 4,29; Cl, 11,0 %

20

El compuesto de partida se obtiene por nitración
del 2'-cloro-1-fenil-3,5-dimetil-1,2,4-triazol y después re-
ducción del grupo nitro.

EJEMPLO 3

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 pero uti-
lizando 20 partes de 4'-amino-4-fenil-2-metil-1,2,3-triazol
y 20 partes de 7-metoxicumarina, se obtienen 20 partes de 3-
[4-(2-metil-1,2,3-triazol-4-il)fenil]-7-metoxicumarina que
funde a 231°C.

25

Análisis para $C_{19}H_{15}N_3O_3$:

Calculado : C, 68,4; N, 12,6 %

Encontrado: C, 68,0; N, 12,7 %

30

413845



1

EJEMPLO 4

Se disuelven 5 partes de N₁-óxido de 3-[3-(4,5-di
 metil-1,2,3-triazol-2-il)-4-clorofenil]-7-metoxicumarina en
 250 partes de etanol, se añaden 10 partes de cinc en polvo,
 se lleva a reflujo y se añaden en 2 horas 30 partes de áci-
 do clorhídrico concentrado. Se concentra y diluye el filtra-
 do con agua. El precipitado se filtra, se lava con agua y
 después con etanol. Por cristalización en acetona, se obtie-
 nen 1,3 partes de 3-[4-(4,5-dimetil-1,2,3-triazol-2-il)-3-
 clorofenil]-7-metoxicumarina que funde a 170°C.

5

10

Análisis para C₂₀H₁₀ClN₃O₃:

Calculado : C, 62,9; H, 4,19; N, 11,0; Cl, 9,30

Encontrado: C, 62,9; H, 4,44; N, 10,8; Cl, 9,20

15

El compuesto de partida se obtiene por el procedi-
 miento del Ejemplo 1, partiendo de 22,5 partes de N₁-óxido
 de 3-[2-(4-amino-2-cloro-fenil)-4,5-dimetil]-1,2,3-triazol
 y 17 partes de 7-metoxicumarina. Se obtienen así 5 partes de
 derivado de cumarina, p.f. 191°C (etanol).

EJEMPLO 5

20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, pero uti-
 lizando 6,7 partes de 5-amino-2-cloro-2-fenil-4,5-dimetil-
 1,2,3-triazol y 5,3 partes de 7-metoxicumarina, se obtienen
 2,5 partes de 3-[4-(4,5-dimetil-1,2,3-triazol-2-il)-3-cloro-
 fenil]-7-metoxicumarina con un punto de fusión de 180°C (ace-
 tona).

25

El aminofeniltriazol de partida se obtiene por
 nitración de (2'-cloro-2-fenil-4,5-dimetil)-1,2,3-triazol se-
 guido de reducción.

EJEMPLO 6

30

Se dispersan 0,005 partes del derivado de cumari-

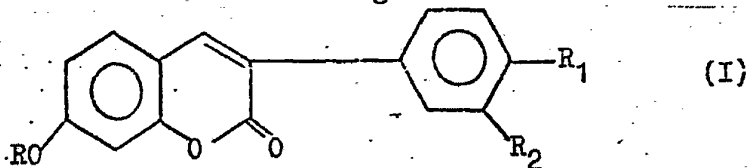


na obtenido en el Ejemplo 1 con 0,010 partes de dispersante en 100 partes de agua y después se tiñe bajo presión a 130°C durante $1\frac{1}{2}$ horas 1,25 partes de fibras de poliésteres. Después de enjuagar y secar, la fibra así tratada presenta un efecto de blanqueamiento muy neutro y de excelentes solidez generales.

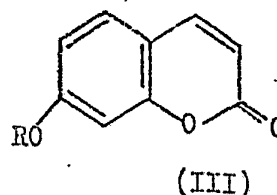
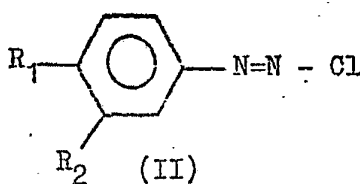
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de cumarina de fórmula general:



donde R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, eventualmente sustituido por un grupo no ionógeno y no cromóforo, uno de los sustituyentes R_1 o R_2 representa un radical triazólico y el otro representa hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, siendo el radical triazólico eventualmente portador de uno o dos sustituyentes constituidos por un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o por un grupo arilo, caracterizado el procedimiento por la reacción de una sal de diazonio de fórmula (II) con una cumarina de fórmula (III)





1 donde R, R₁ y R₂ tienen el significado indicado anteriormente.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el radical triazólico tiene la estructura 1.2.4.

5 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el radical triazólico está unido por su posición 1 al radical fenilo.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el radical triazólico tiene la estructura 1.2.3.

10 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el radical triazólico está unido por su posición 4 al radical fenilo.

15 6. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el radical triazólico está unido por su posición 2 al radical fenilo.

7. 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.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de Abril de 1973
BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30