

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	12	FECHA DE PRESENTACION	
		431.031	
		2 ABR. 1975	

**PATENTE DE INVENCION**

13 PRIORIDADES: 14 NUMERO	15 FECHA	16 PAIS
14712/73	17 de octubre de 1.973	SUIZA

17 FORMA DE PUBLICIDAD	18 CLASIFICACION INTERNACIONAL	19 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C.07D: C.04B 506P	

20 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE CUMARINA SULFONADA.

21 SOLICITANTE (EN)
SANDOZ, A.G.

DIRECCION DEL SOLICITANTE
Basilea, Suiza.

22 INVENTOR (EN)

23 TITULAR (EN)

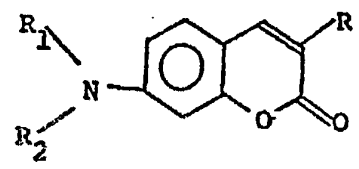
24 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

**POOR  
QUALITY**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar derivados de cumarina sulfonada.

El procedimiento de la presente invención proporciona, en particular, compuestos que corresponden a la fórmula I,

5



I

10

en la que o bien  $R_1$  significa un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sin sustituir o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sustituido por cloro o por ciano,

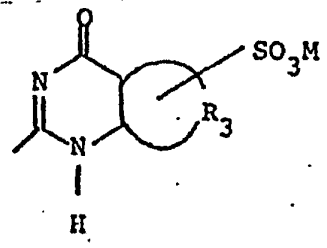
15

$R_2$  significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sin sustituir o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sustituido por cloro o por ciano,

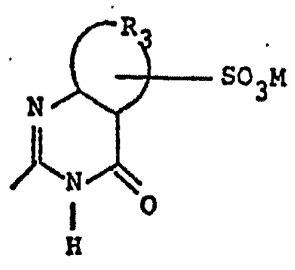
20

o bien  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, forman un ciclo pirrolidino, piperidino o morfolino, y R significa o un grupo de fórmula (a) o un grupo de fórmula (b)

25



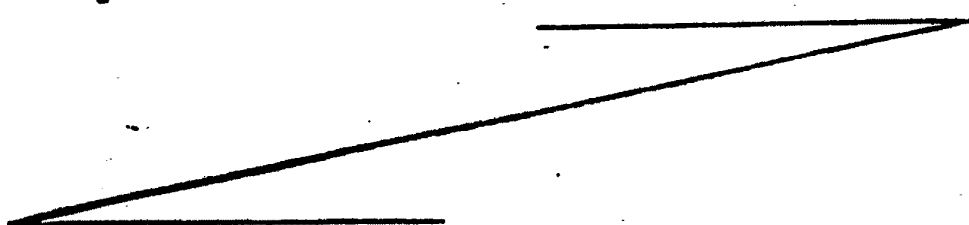
(a)



(b)

5 en la que  $R_3$  significa un ciclo pirimidino o piridino condensados, sin ulterior sustitución; un ciclo pirimidino o piridino condensados, ulteriormente sustituidos por un átomo de halógeno o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ); un ciclo naftaleno o benceno condensados, sin ulterior sustitución; o un ciclo benceno condensado, ulteriormente sustituido por un total de hasta dos sustituyentes seleccionados entre un máximo de dos átomos de halógeno y/o grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ) o alcoxi ( $C_1-C_4$ ), y/o por un grupo nitro, un grupo  $R'-CO-$  o un grupo  $R'-CO-NH-$ ,  
10 en donde  $R'$  significa un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ), y  
15  $M$  significa un ion hidrógeno o un catión equivalente.

20 En los compuestos de fórmula I, todos los radicales alquilo pueden ser en cadena recta o ramificada. Si  $R_1$  o  $R_2$  significa un radical alquilo sin sustituir, éste es preferiblemente lineal; si  $R_1$   
25 o  $R_2$  significa un radical alquilo sustituido, el radical alquilo con-



tiene preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono, por ejemplo 2-cloro-  
etilo-1, 2-cianoetilo-1, 1-cloropropilo-2, 1-cianopropilo-2 o 2-ciano-  
propilo-1. Se prefiere que  $R_2$  tenga uno de los significados indica-  
dos para  $R_1$ ; se prefiere aún más que  $R_2$  tenga el mismo significa-  
do que  $R_1$ .

5

El sustituyente alquilo preferido en el ciclo pirimidino  
o piridino, representado por  $R_3$ , es metilo. Los radicales alquilo  
y alcoxi que entran en consideración como sustituyentes en el ciclo  
bencénico fusionado son preferiblemente etilo, etoxi, metilo y metoxi,  
prefiriéndose el metilo y el metoxi. Sin embargo, aparte del grupo  
sulfo llevado por dicho ciclo, cualquier ciclo bencénico fusionado,  
representado por  $R_3$ , es preferiblemente sustituido por no más de  
un solo sustituyente, prefiriéndose aún más que quede sin sustituir.

10

15

Si  $R_3$  significa un ciclo naftaleno condensado, como ejem-  
plos entran en consideración los ciclos nafto-1,2 y nafto-2,3, hallán-  
dose el grupo sulfo preferiblemente en el ciclo alejado del núcleo  
de cumarina.

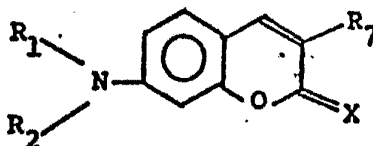
20

25

M puede ser hidrógeno o uno cualquiera de los cationes  
habitualmente utilizados en colorantes aniónicos, por ejemplo catio-  
nes de metales alcalinos, cationes amonio, mono-, di- o tri-(alcohol  
 $C_2-C_3$ )-amonio o mono-, di-, tri- o tetra-(alquil  $C_1-C_4$ )-amonio, pre-  
firiéndose los cationes de metales alcalinos, tales como los catio-  
nes litio, sodio o potasio, en particular el catión sodio. Por moti-  
vos de simplicidad, la M se indica aquí como monovalente. Dicha M  
puede ser, sin embargo, también di- o poli-valente.

Por "halógeno" se entiende cloro o bromo, prefiriéndose el cloro.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, tal como definida más arriba, caracterizándose por el hecho de que se sulfona un compuesto de fórmula II,

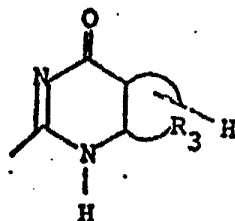


II

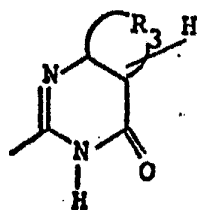
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba,

$X$  significa O ó NH, y

$R_7$  significa un radical de fórmula (a<sub>1</sub>) o (b<sub>1</sub>)



(a<sub>1</sub>)



(b<sub>1</sub>)

en donde  $R_3$  es tal como definida más arriba,

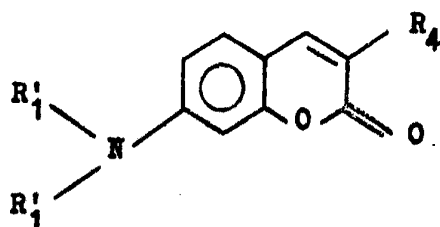
En los compuestos de la fórmula II, el símbolo X significa preferiblemente = O.

5 La reacción de sulfonación (i) puede efectuarse de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, en ácido sulfúrico, principalmente con oleum, trióxido de azufre, o con un agente que desprende  $\text{SO}_3$ , en presencia o en ausencia de un disolvente orgánico. Además, la sulfonación puede efectuarse asimismo con ácido clorosulfónico.

10 El tratamiento con  $\text{SO}_3$  (en forma de gas, por ejemplo, diluido con aire o bien como compuesto de adición a la piridina o al dioxano) o con ácido clorosulfónico puede efectuarse, por ejemplo, en un disolvente inerte, tal como cloroformo, 1,2-dicloroetano o nitrobenceno. La temperatura adecuada es situada preferiblemente entre  $0^\circ$  y  $70^\circ\text{C}$ , de preferencia entre  $15^\circ$  y  $30^\circ\text{C}$ . La sulfonación se efectúa generalmente a las temperaturas indicadas más arriba con ácido sulfúrico concentrado (al 96 % - 100 %) o con oleum que tiene preferiblemente un contenido en  $\text{SO}_3$  del 30 % al 75 %. Si, en el compuesto de fórmula II, X significa un grupo = NH, tal grupo se hidroliza a =O durante la reacción de sulfonación.

20 Si, en la reacción mencionada más arriba, fuera necesario de convertir el grupo =NH en =O, tal conversión puede efectuarse de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo mediante un tratamiento con ácidos con calentamiento.

25 Los compuestos de fórmula I preferidos son los que corresponden a la fórmula Ia,

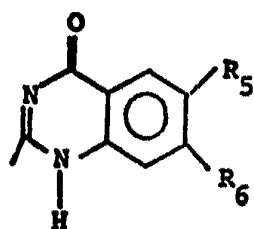


Ia

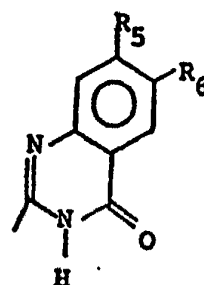
5

en la que cada una de  $R_1'$ , que pueden ser iguales o diferentes, significa un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) o un radical alquilo ( $C_2-C_3$ ) sustituido por cloro o por ciano,  $R_4$  significa un radical de fórmula (c), (d), (e) ó (f),

10

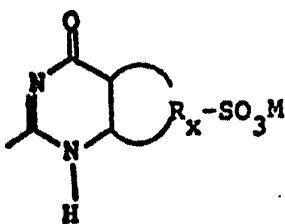


(c)

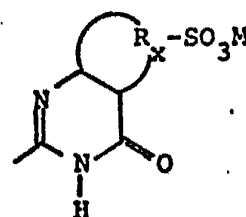


(d)

15



(e)



(f)

20

25

en donde uno de los símbolos  $R_5$  y  $R_6$  significa  $-SO_3M$ , en donde  $M$  es tal como definido más arriba, mientras que el otro significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ), alquilcarbonilo ( $C_1-C_4$ ) o alquilcarbonilamino ( $C_1-C_4$ ), y  $R_x$  significa

los átomos necesarios para formar un núcleo nafto-1,2 ó nafto-2,3 condensados, en los que el grupo  $SO_3M$  está ligado al ciclo alejado del núcleo de cumarina,  $R_4$  significa preferiblemente un radical de fórmula (c) ó de fórmula (d).

5 De entre los compuestos de fórmula Ia se prefieren aquellos en los que  $R_4$  significa un radical de fórmula (c) ó (d), en donde uno de los símbolos  $R_5$  y  $R_6$  significa  $SO_3M$  y el otro significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, o un grupo metilo, y cada una de  $R_1$  significa un grupo  $\beta$ -clo  
10 roetilo o  $\beta$ -cianoetilo.

Las materias de partida de la fórmula II puede obtenerse de acuerdo con métodos conocidos. Así, por ejemplo, se pueden preparar los compuestos de la fórmula II según descrito en DOS 2.306.740 ó 2.005.933.

15 Como puede apreciarse, tanto los productos finales, como los productos intermedios sulfonados pueden convertirse a partir del ácido libre en la forma de sal o viceversa de manera habitual.

Los compuestos de fórmula I son idóneos como colorantes aniónicos para la tinción de sustratos orgánicos de materia natural o sintética. Los sustratos que pueden ser teñidos con los compuestos de la invención son sustratos que se constituyen de o contienen celulosa natural o regenerada, polipropileno básicamente modificado, poliuretanos o poliamidas  
20 naturales o sintéticas. Los sustratos pueden estar presentes en forma de fibra suelta, de hilado o de género tejido.

Las tinturas pueden efectuarse por métodos en sí conocidos, por ejemplo por métodos a la continua o a la discon

tínua, tales como la tintura por agotamiento, por fulardado o por estampación. Los compuestos de fórmula I son apropiados para la tintura por los procedimientos de inmersión a la continua, y particularmente idóneos para la tintura desde un baño largo o la tintura por agotamiento.

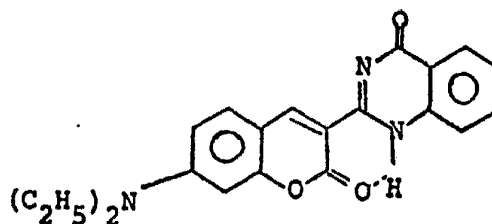
5                   Aplicados desde un baño entre neutro y ácido, los compuestos de la presente invención son particularmente apropiados para la tintura de poliamidas sintéticas. Los compuestos se caracterizan por una notable migración, un buen poder tintóreo y buen poder cubridor. Las tinturas obtenidas poseen notables propiedades de solidez a los  
10                   tratamientos húmedos y al frote y estabilidad a los ácidos o a los álcalis; son estables asimismo al pH y, en forma de sales de metales alcalinos, poseen una buena solubilidad en agua.

                  Los compuestos de fórmula I, en la forma de sal, son apropiados asimismo para la tintura de hilado de plásticos en la masa,  
15                   disueltos en disolventes orgánicos, preferiblemente en disolventes orgánicos polares. Además, los compuestos son idóneos para la tintura de plásticos y de lacas, así como para la coloración de preparaciones de estampación.

                  Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar más  
20                   detalladamente la invención. En los Ejemplos, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados, a menos que se den otras indicaciones.

E J E M P L O 1

18 partes de un compuesto producido de acuerdo con la descripción de la Patente alemana publicada No. 2.306.740 o 2.306.843, y que corresponde , según se supone, a la fórmula

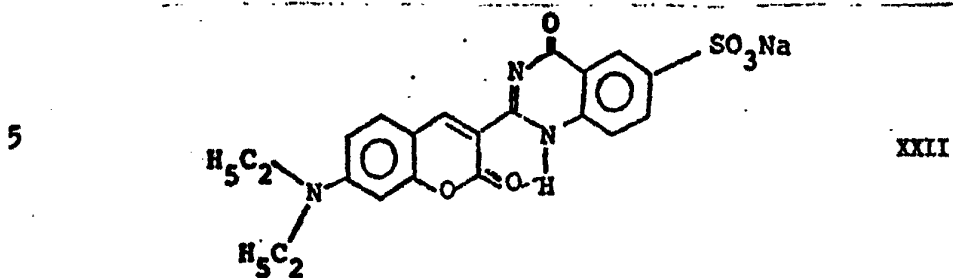


5 se introducen por espacio de 2 horas en 250 partes de oleum al 55% - 70%. Se mantiene la temperatura entre 5° y 10° por enfriamiento externo. A continuación se deja subir la temperatura de la reacción a temperatura ambiente. Seguidamente se calienta la mezcla de la reacción a 60° - 65° durante el transcurso de 45 minutos y se la

10 agita a esta temperatura por espacio de 120 minutos. Luego se enfría la mezcla y el producto de la reacción se vierte sobre 3.000 partes de una mezcla de hielo/salmuera. A continuación se añaden 200 partes de cloruro de sodio y se calienta la mezcla a 90°. Después de enfriar, se filtra, y el filtrado se lava con 100 partes

15 de salmuera. El producto resultante se seca en vacío a 80°. Una muestra del producto obtenido cromatográficamente purificada muestra, en dimetilformamida como disolvente, un máximo de absorción de ( $\epsilon = 37000$ ) a una longitud de onda de 450 - 451 m $\mu$ .

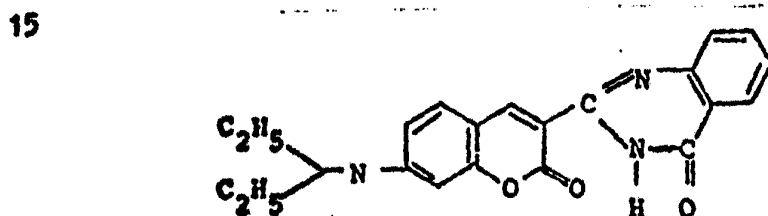
El compuesto resultante que corresponde, según se supone a la fórmula



10 tinte nylon en un matiz amarillo fluorescente con buenas propiedades generales.

EJEMPLO 2

20 partes del compuesto que corresponde, según se supone a la fórmula

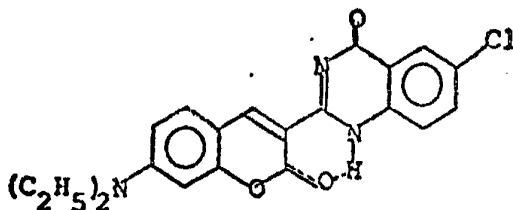


25 producido de acuerdo con la descripción dada en el Ejemplo de la publicación de Patente Alemana 2.005.933, se introducen en 100 partes de oleum al 65 % por espacio de 3 horas, a temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se calienta a 65° durante el transcurso de 1 hora y se la agita a esta temperatura durante 3 horas. La elaboración se lleva a cabo de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1.

El compuesto posee las mismas propiedades tintóreas que el compuesto del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

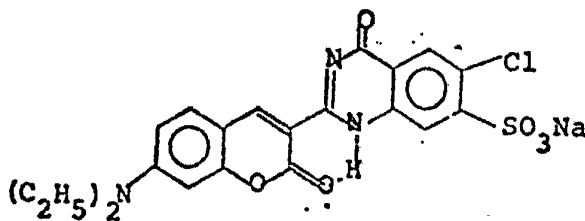
Reemplazando las 18 partes del compuesto de fórmula XXI usadas en el Ejemplo 1, por una cantidad correspondiente del compuesto de la supuesta fórmula



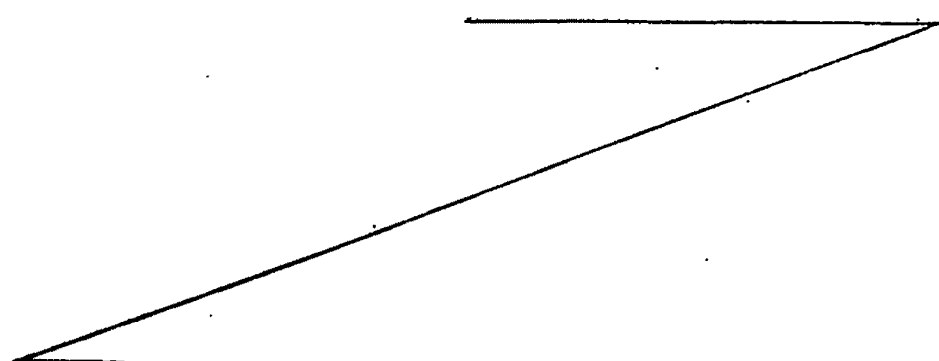
XXIII

5 o bien reemplazando las 265 partes de la sal sódica del anhídrido del ácido 5-sulfo-isatoico empleadas en el Ejemplo 2, por la cantidad correspondiente de la sal sódica del anhídrido del ácido  
5-cloro-4-sulfo-isatoico, y operando de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 o 2, se obtiene el compuesto que corresponde, según se supone, a la fórmula

10



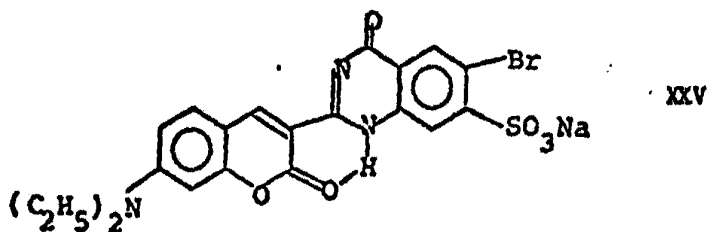
XXIV



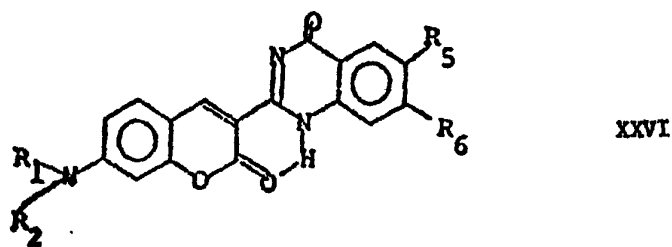
EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero reemplazando los derivados de cloro por los derivados de bromo correspondientes, se obtiene el compuesto que, según se supone, corresponde a la fórmula

5

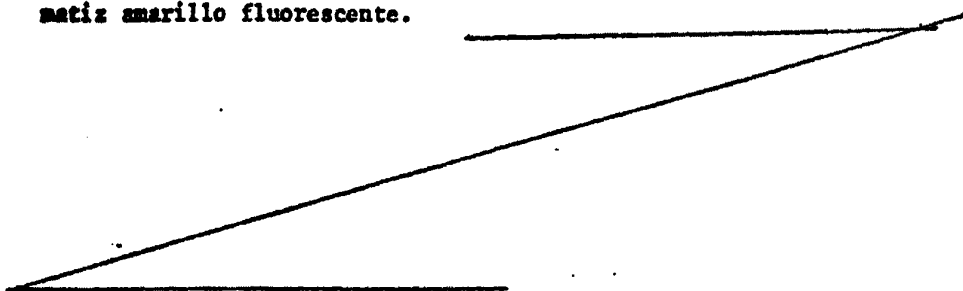


En la Tabla siguiente se indican ulteriores compuestos que fueron producidos de acuerdo con la invención y que corresponden, según se supone, a la fórmula



Dichos compuestos pueden producirse en analogía con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 o 2, y tienen sustratos de nylon en un matiz amarillo fluorescente.

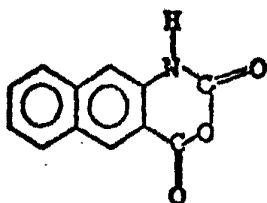
10



T A B L A

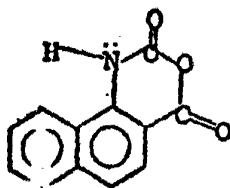
Ejemplo No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
5	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-SO <sub>3</sub> Na
6	do.	do.	-CH <sub>3</sub>	do.
7	do.	do.	-OCH <sub>3</sub>	do.
8	do.	do.	-NHCOCH <sub>3</sub>	do.
9	do.	do.	-SO <sub>3</sub> Na	-CH <sub>3</sub>
10	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-SO <sub>3</sub> Na	-H
11	do.	do.	-Cl	-SO <sub>3</sub> Na
12	do.	do.	-Br	do.
13	do.	do.	-COCH <sub>3</sub>	do.
14	do.	do.	-CH <sub>3</sub>	do.
15	do.	do.	-OCH <sub>3</sub>	do.
16	do.	do.	-NHCOCH <sub>3</sub>	do.
17	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-SO <sub>3</sub> Na	H
18	do.	do.	-Cl	SO <sub>3</sub> Na
19	do.	do.	-Br	do.
20	do.	do.	-COCH <sub>3</sub>	do.
21	do.	do.	-CH <sub>3</sub>	do.
22	do.	do.	-OCH <sub>3</sub>	do.
23	do.	do.	-NHCOCH <sub>3</sub>	do.

Partiendo de los compuestos de las fórmulas



XXVII

8



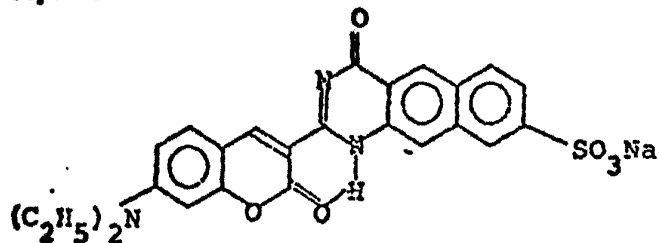
XXVIII

y trabajando de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtienen los compuestos siguientes:

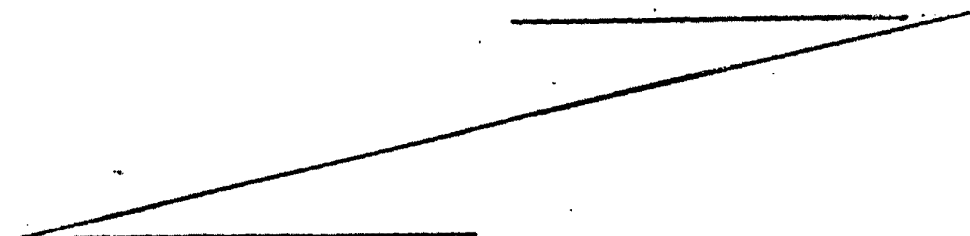
EJEMPLO 24

5

Fórmula supuesta

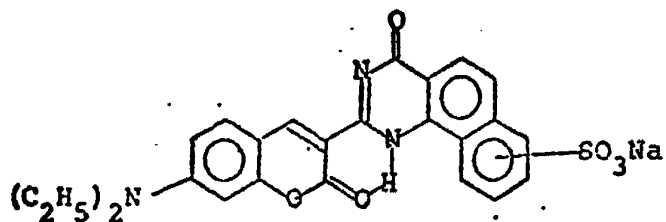


XXIX



EJEMPLO 25

Fórmula supuesta

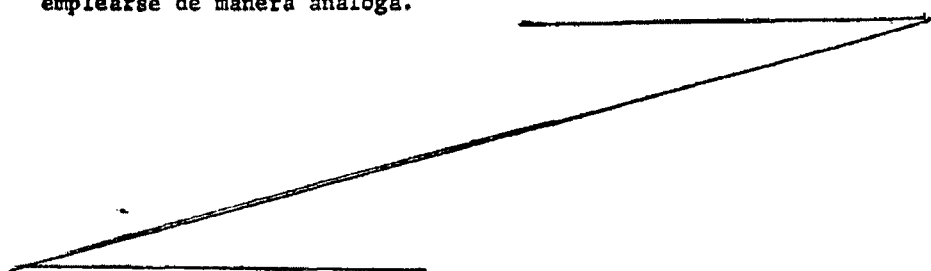


EJEMPLO DE APLICACION A

En un baño de tintura que consta de 4.000 partes de agua,  
5 de 10 partes de sulfato de sodio anhidro y de 2 partes del colorante del Ejemplo 1, se introducen, a 40°, 100 partes de un género de nylon previamente remojado.

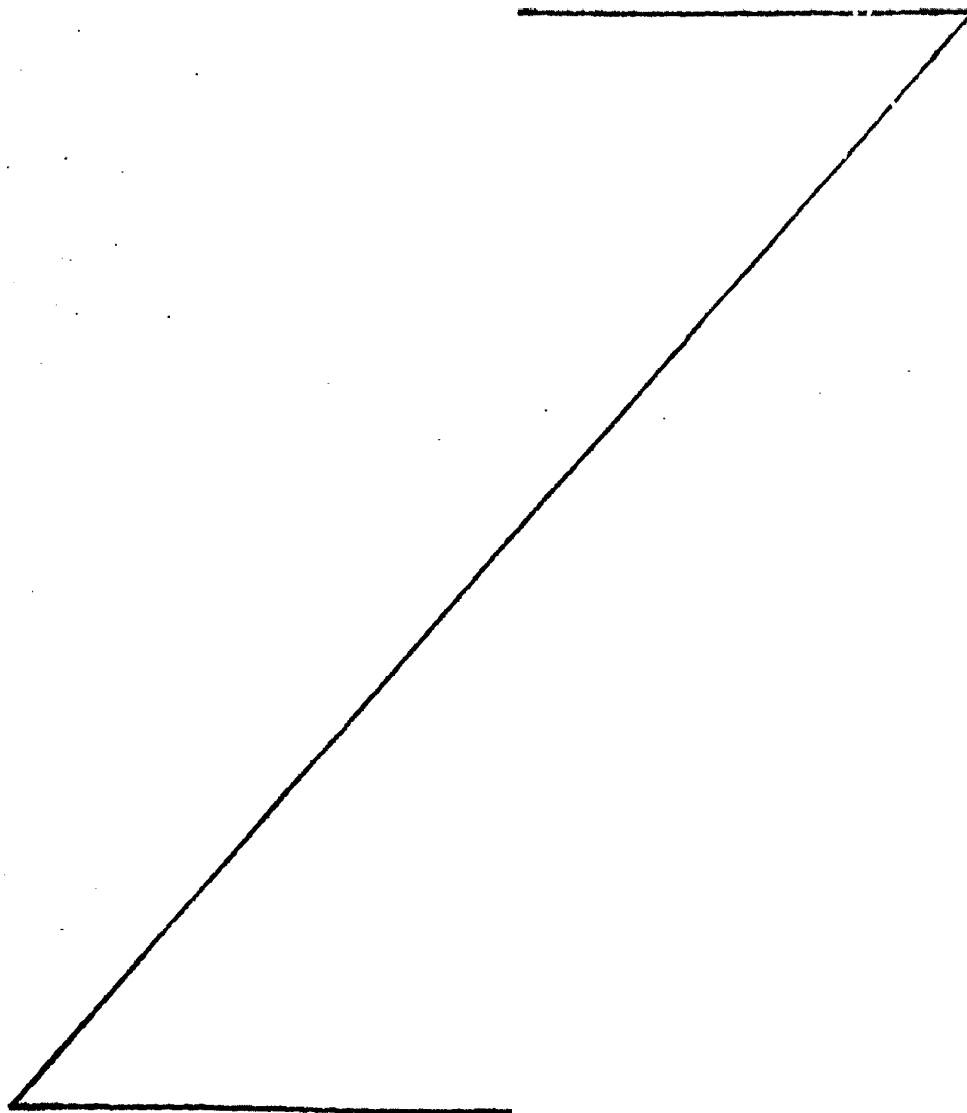
Se calienta el baño hasta ebullición por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a ebullición durante 1 hora. A continuación  
10 se añaden 4 partes de ácido acético glacial y se continúa la tintura durante otros 30 minutos. Durante el proceso de tintura se reemplaza continuamente el agua evaporada. El género de nylon es teñido en un matiz amarillo fluorescente. De acuerdo con el mismo procedimiento se puede teñir asimismo lana. Las tinturas poseen buenas  
15 solidez a la luz y al mojado.

Los colorantes obtenidos en los Ejemplos de 4 a 25 pueden emplearse de manera análoga.



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental

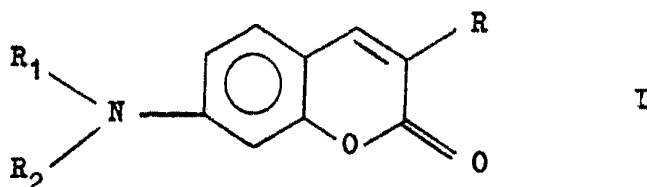
5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar derivados de cumarina sulfonada, de fórmula:

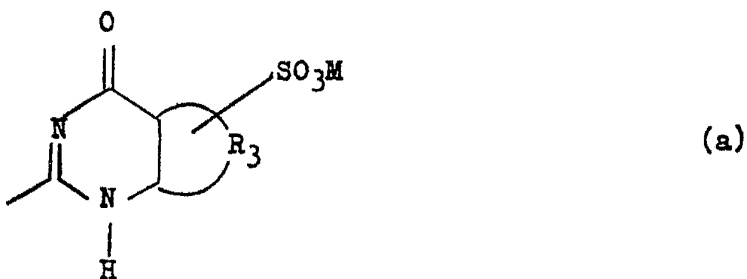
5



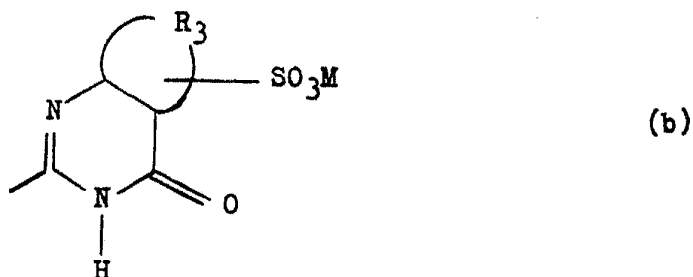
10

en la que o bien  $R_1$  significa un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sin sustituir o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sustituido por cloro o por ciano,  $R_2$  significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sin sustituir o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) sustituido por cloro o por ciano, o bien  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, forman un ciclo pirrolidino, piperidino o morfolino, y R significa o un grupo de fórmula (a) o un grupo de fórmula (b)

20

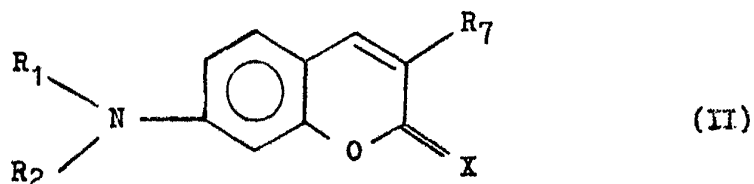


25



en la que  $R_3$  significa un ciclo pirimidino o piridino con-  
 densados, sin ulterior sustitución; un ciclo pirimidino o  
 piridino condensados, ulteriormente sustituidos por un átomo  
 de halógeno o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ); un ciclo nafta-  
 5 lano o benceno condensados, sin ulterior sustitución; o un  
 ciclo benceno condensados, ulteriormente sustituido por un  
 total de hasta dos sustituyentes seleccionados entre un má-  
 ximo de dos átomos de halógeno y/o grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ) o  
 alcoxi ( $C_1-C_4$ ), y/o por un grupo nitro, un grupo  $R'-CO-$  o un  
 10 grupo  $R'-CO-NH-$ , en donde  $R'$  significa un radical alquilo  
 ( $C_1-C_4$ ) y  $M$  significa un ión hidrógeno o un catión equiva-  
 lente; caracterizado porque: se sulfona un compuesto de fór-  
 mula II,

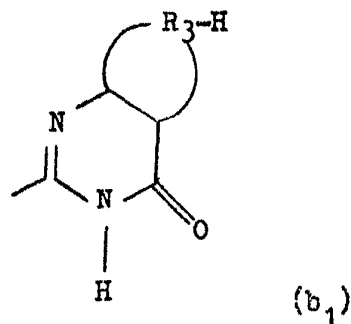
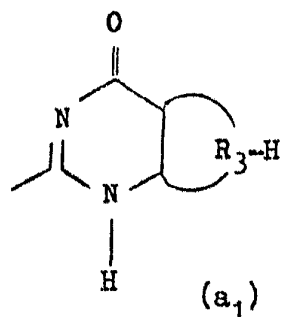
15



20

en la que  $R_1$  y  $R_2$  se definen como anteriormente,  $X$  significa  
 O ó NH, y  $R_7$  significa un radical de fórmula (a<sub>1</sub>) ó (b<sub>1</sub>),

25



en donde  $R_3$  se define como anteriormente.

2.- Procedimiento para preparar derivados de coumarina sulfonada; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5                    Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 2 ABR. 1976

SANDOZ, A.G.

GOMEZ ACEBO Y MODEI  
P. p. Firmador L. Gesta FeraLodes

