



10 ES	11 NUMERO 450.384	12 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	

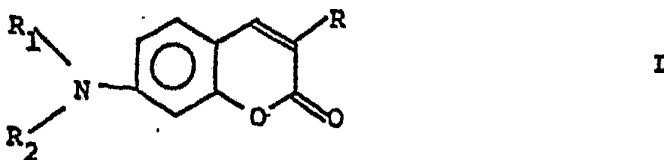
PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
14712/73	17 de octubre de 1973	SUIZA
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO9B/D06P	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
67 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE CUMARINA SULFONADA		
68 SOLICITANTE (S) SANDOZ, A.G.		
69 DOMICILIO DEL SOLICITANTE Basilea, Suiza.		
70 INVENTOR (ES) Werner Koch.		
71 TITULAR (ES)		
72 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

POOR
QUALITY

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

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



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,

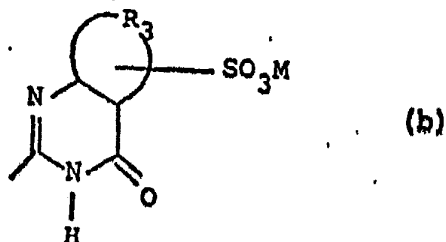
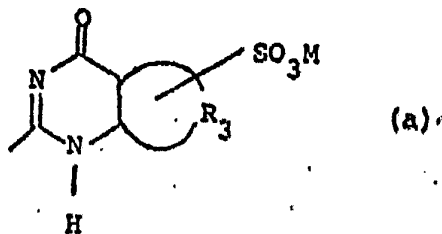
10

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

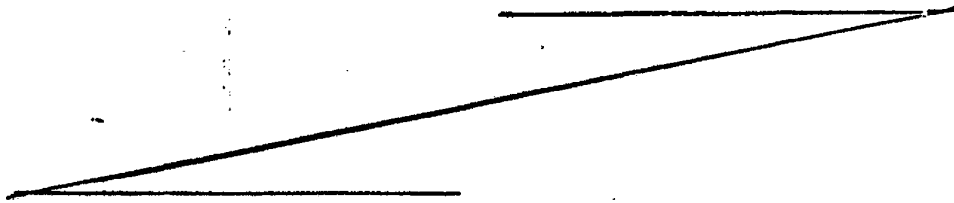
15

R significa o un grupo de fórmula (a) o un grupo de fórmula (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

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.

15

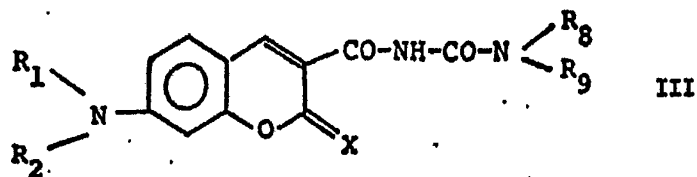
M puede ser hidrógeno o uno cualquiera de los cationes
habitualmente utilizados en colorantes aniónicos, por ejemplo cationes
de metales alcalinos, cationes amonio, mono-, di- o tri-(alquil
C₂-C₃)-amonio o mono-, di-, tri- o tetra-(alquil C₁-C₄)-amonio, pre-
firiéndose los cationes de metales alcalinos, 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.

20

25

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 condensa un compuesto de fórmula III,

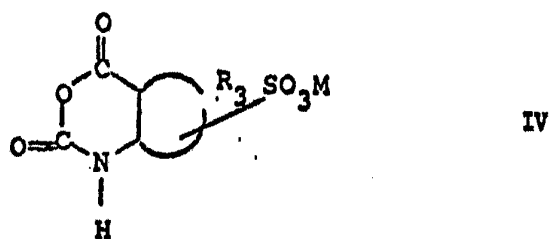


en la que R_1 , R_2 y X son tales como definidas más arriba,

R_8 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) o fenilo sin sustituir o sustituidos,

R_9 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) sin sustituir o sustituido,

con un compuesto de fórmula IV,



en la que R_3 y M son tales como definidas más arriba,

y, en el caso de que fuera necesario, se hidroliza el grupo =NH a =O.

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

5 La reacción se efectúa de manera análoga a la descrita en DOS 2.306.843 y 2.306.740, o sea a temperaturas situadas entre 160° y 240°C y, de preferencia, en un medio anhidro. Conviene efectuar la reacción en estado de fusión. También es posible realizar la reacción en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes, en la que por lo menos uno, pero de preferencia ambos componentes de la reacción sean disueltos. Entre los disolventes apropiados se incluyen los alcoholes; las amidas (dimetilformamida, hexametil-amida fosforosa, dimetilacetamida); los glicoles; di- o triclorobenceno; dimetilsulfóxido; o dioxano.

10

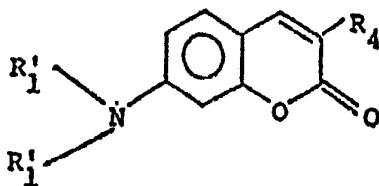
15

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.

20 Se supone que la reacción, más arriba indicada, proporciona compuestos de fórmula I, en la que R corresponde a la fórmula (a).

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

25

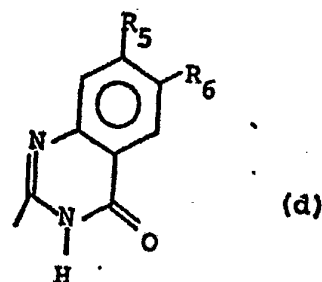
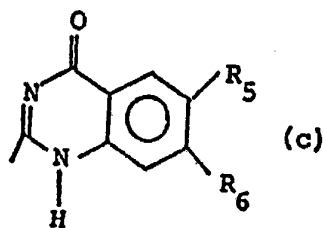


Ia

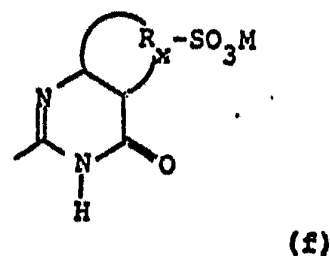
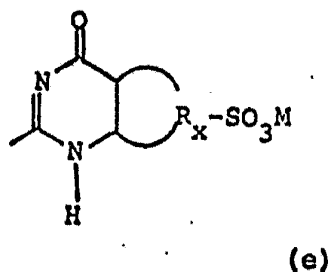
en la que cada una de R_1 , que pueden ser iguales o diferentes, significa un radical alquilo (C_1-C_4) o un radical alquilo (C_2-C_3) sustituido por cloro o por ciano, R_4 significa un radical de fórmula (c), (d), (e) o (f),

5

10



15



20

25

en donde uno de los símbolos R_5 y R_6 significa $-SO_3M$, en donde M es tal como definida 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).

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 β -cloroetilo o β -cianoetilo.

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

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 tintura 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 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 discontinua, tales como la tintura por agotamiento, por fularado o por estampación. Los compuestos de fórmula I son apro-

piados 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 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.

10

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

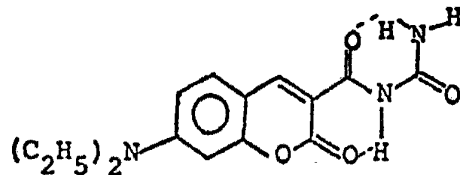
15

Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar más 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.

20

EJEMPLO 1

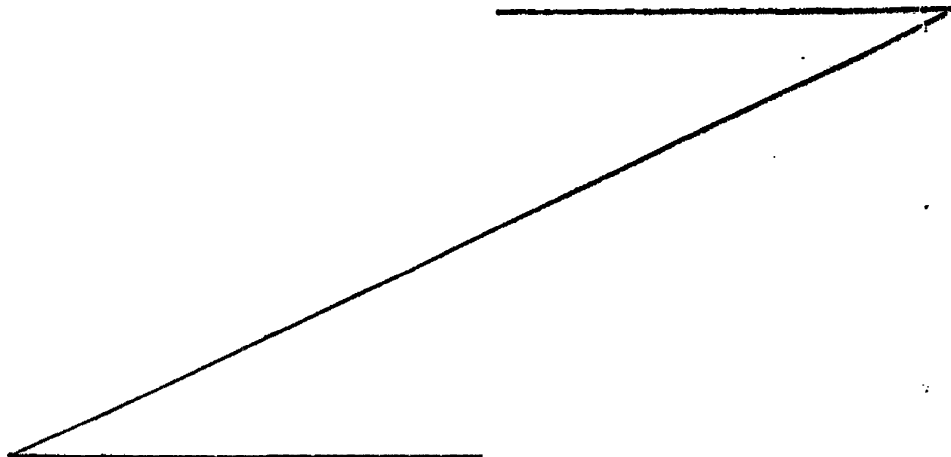
25 30,3 partes de un compuesto producido de acuerdo con la descripción publicada en la Patente alemana No. 2.306.740 ó 2.306.843, que corresponde, según se supone, a la fórmula:



5

y 26,5 partes de la sal sódica del anhídrido de ácido 5-sulfo-isatoico, producido de acuerdo con la Patente alemana publicada por la anterior Oficina de Patentes alemana ("DRP")
10 499.822, se mezclan íntimamente, y la mezcla de la reacción, agitada, se calienta gradualmente hasta la temperatura de fusión ($\sim 250^\circ$) en una atmósfera de nitrógeno. La condensación se efectúa durante el transcurso de 2 horas con fuerte evolución de amoníaco y de dióxido de carbono. Después de
15 enfriar a temperatura ambiente, se separa el producto por filtración y se lo lava bien con una pequeña cantidad de etanol con el fin de eliminar las impurezas.

El producto obtenido de este modo se seca en vacío a 100° .



T A B L A

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

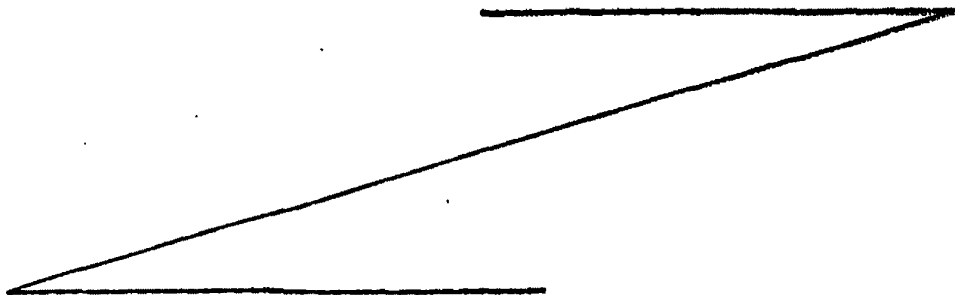
EJEMPLO DE APLICACION A

En un baño de tintura que consta de 4.000 partes de agua, de 10 partes de sulfato de sodio anhidro y de 2 partes del colorante del Ejemplo 1, se introducen, a 40° ,
5 100 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 se añaden 4 partes de ácido acético glacial y se continúa la tintura durante otros 30 minutos. Durante
10 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 solidesces a la luz y al mojado.

15 Los colorantes obtenidos en los Ejemplos 2 a 20 pueden emplearse de manera análoga.

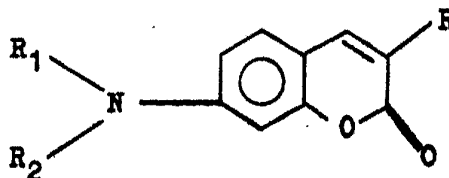
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
20 das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para preparar derivados de coumarina sulfonada, de fórmula:

5

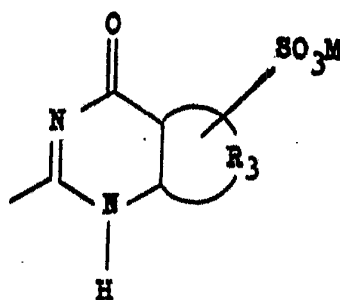


10

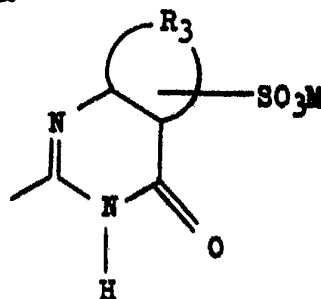
en la que o bien R_1 significa un radical alquilo (C_1-C_4) sin sustituir o un radical alquilo (C_1-C_4) sustituido por cloro o por ciano, R_2 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C_1-C_4) sin sustituir o un radical alquilo (C_1-C_4) sustituido por cloro o por ciano, o bien R_1 y R_2 , 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),

15

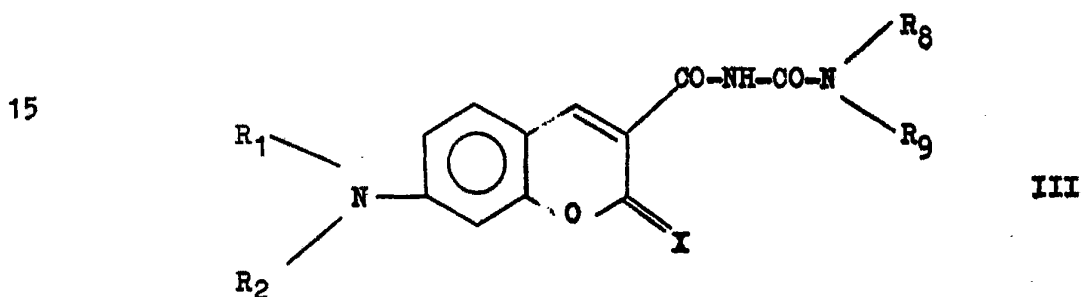
20



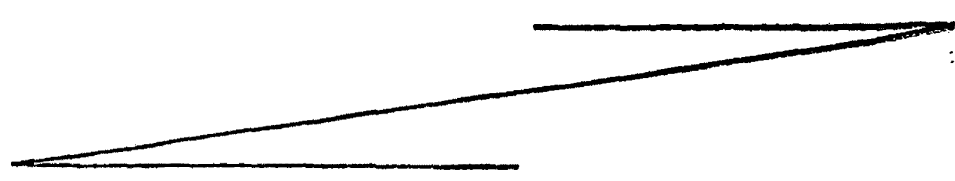
25



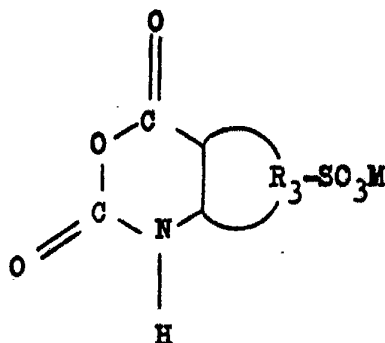
en la que R_3 significa un ciclo pirimidino o piridino condensados, sin ulterior sustitución; un ciclo pirimidino o piridino condensados, ulteriormente sustituidos por un átomo de halógeno o un radical alquilo (C_1-C_4); un ciclo naftaleno o benceno condensados, sin ulterior sustitución; o un ciclo benceno condensados, 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 $R'-CO-NH-$, en donde R' significa un radical alquilo (C_1-C_4), y M significa un ion hidrógeno o un catión equivalente; caracterizado porque: se condensa un compuesto de fórmula III,



20 en la que R_1 , R_2 y X se definen como más arriba, R_8 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4), o fenilo sin sustituir o sustituidos, R_9 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) sin sustituir o sustituido, con un compuesto de fórmula IV,



5



IV

10 en la que R₃ y M se definen como más arriba, y, en el caso de que fuera necesario, se hidroliza el grupo -NH a =O.

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

15 Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 23 EGO. 1977

SALDOZ, A.G.

J. M. GOMEZ ASEBO Y POMBO
p.p. Firmado: Alejandro Calle López