



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

479475

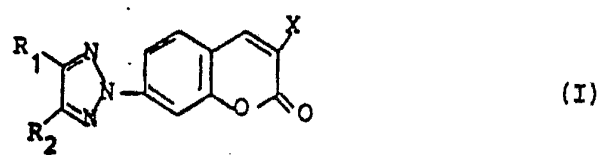
19 ES	11 NUMERO	10 AI
21		
23	23 FECHA DE PRESENTACION	
	10 ABR. 1978	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 16 028.3	13 de abril de 1.978	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D311/42; D06L3/00	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE CUMARINA.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Alfons Dorlars, Otto Neuner, Carl- Wolfgang Schellhammer, Josef Schroeder.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

ADUCASO

La invención se refiere a compuestos de cumarina de fórmula



5 a procedimientos para su obtención así como a su empleo como blanqueadores.

En la fórmula I significan:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> hidrógeno, alquilo, aralquilo, ó arilo, pudiendo los restos hidrocarburos mencionados estar sustituidos, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, sin embargo, no pueden significar simultáneamente hidrógeno; X significa ciano ó -COOR<sub>3</sub>, donde R<sub>3</sub> es un resto alquilo, en caso dado sustituido,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> en el significado de alquilo están especialmente por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo que, por ejemplo, puede estar sustituido por hidróxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, ciano, carboxi, sulfo, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi)-carbonilo, amino, mono- y di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo)-amino, aminocarbonilo, mono- y di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo)-aminocarbonilo, aminosulfonilo, mono- y di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo)-aminosulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halógeno, preferentemente fluor, cloro ó bromo, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi)-carbonilo, sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilo y fenilo.

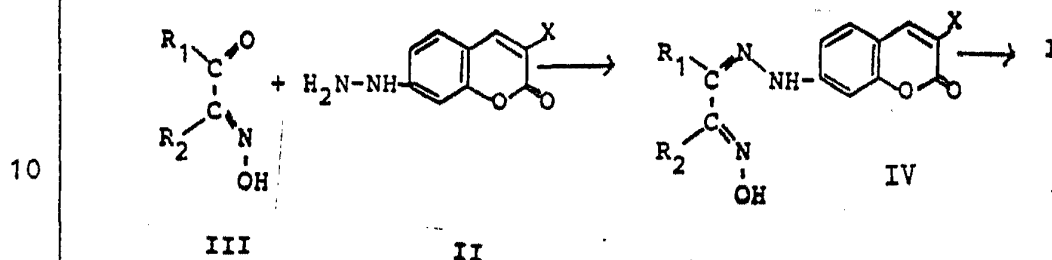
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en el significado de arilo están preferentemente por fenilo que puede estar sustituido, por ejemplo, por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, trifluormetilo, cloro, bromo, ciano (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi)-carbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi y fenilo.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en el significado de aralquilo están espe-

cialmente por fenilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, que puede estar sustituido en el núcleo fenilo además por ejemplo por cloro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo y C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi.

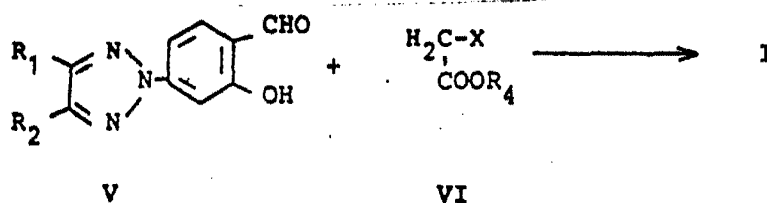
Para la síntesis de los compuestos de fórmula (I) se disponen de distintas formas:

A. Los compuestos 7-hidrazino-cumarínicos II se pueden condensar con  $\alpha$ -isonitrosocetonas III a las hidrazonas IV que en la ciclización realizada en la forma usual dan los compuestos de 7-[1,2,3-triazolil-(2)]-cumarina I.



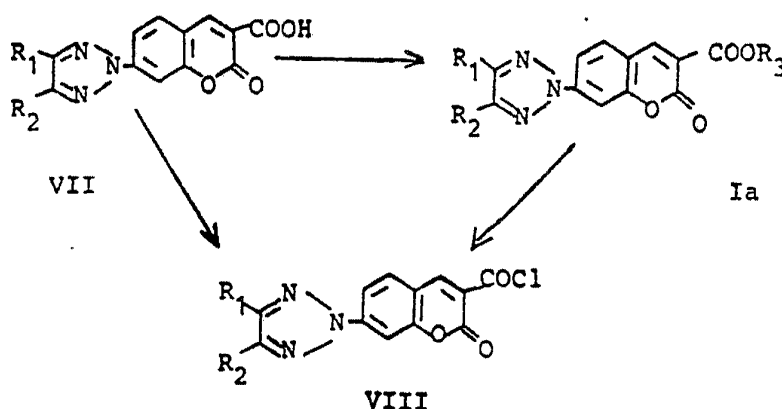
B. La condensación de 4-[1,2,3-triazolil-(2)]-salicilaldehidos V con ésteres dialquílicos de ácido malónico ó ésteres cianacéticos VI en presencia de catalizadores básicos suministran asimismo los compuestos de 7-[1,2,3-triazolil-(2)]-cumarina I

15



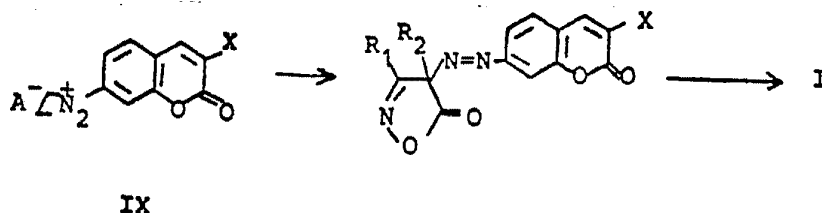
En la fórmula VI significa R<sub>4</sub> un resto alquilo, preferentemente el resto metilo ó etilo.

C. El ácido 7-[1,2,3-triazolil-(2)]-cumarin-3-carboxílico VII se puede hacer reaccionar con un alcohol  $R_3OH$  adecuado directamente ó, después de la transformación en el cloruro de ácido VIII a los compuestos de fórmula Ia



D. En la copulación de sales de 3-carboalcoxi- ó 3-ciano-cumarin-7-diazonium IX sobre las isoxazolin-5-onas sustituidas en la posición 3 y 4 se forman colorantes azóicos en X que, al calentar en presencia de aminas terciarias y de alcoholes secundarios se transforman bajo pérdida de  $CO_2$  en compuestos de 7-[1,2,3-triazolil-(2)]-cumarina I.

10



Los compuestos de partida de fórmulas II, III, V, VI y VII y IX son conocidos por la literatura ó se pueden obtener por procedimientos análogos.

15

Los compuestos de fórmula I según la presente invención se pueden emplear como blanqueadores. Son adecuados

para blanquear materiales de alto peso molecular orgánicos sintéticos, semisintéticos y naturales, especialmente para blanquear fibras, hilos, tejidos, tricotados ó láminas de origen sintético, preferentemente para blanquear polietilenglicoltereftalato. Se pueden emplear en la forma usual, por ejemplo, en forma de dispersiones acuosas, ó en forma de soluciones en disolventes indiferentes. Las cantidades de blanqueador en cada caso necesarias se encuentran por lo general por debajo de un 0,5%, referido al peso del material a tratar. Los blanqueos logrados son sólidos a la luz y estables al lavado.

EJEMPLO 1.-

Un tejido de polietilenglicoltereftalato se introduce en una proporción de flota de 1:40 en un baño que por litro contiene 1,5 g de oleilsulfato sódico, 0,75 g de ácido fórmico y 0,05 g de 7-[4-metil-5-fenil-1,2,3,-triazolil-(2)]7-3-carboetoxi-cumarina. El baño se calienta en el transcurso de 30 minutos a 97°C y se mantiene durante 45 minutos a esta temperatura moviéndose el tejido moderadamente. A continuación se enjuaga y seca. Tiene éste entonces un blanqueo excelente, tirando a rojo.

El blanqueador empleado se obtiene como sigue:  
27,5 g de 7-acetilamino-3-carboetoxi-cumarina (p.f. 243-244°C) se calientan en 250 cc de etanol bajo adición de 50 cc de ácido clorhídrico concentrado durante 6 horas hasta hervir, se enfria, el hidrocioruro amínico se separa por succión y se lava con poco etanol. El producto sólido se diazota en una mezcla de 150 cc de cloruro sódico y 6 cc de ácido sulfúrico concentrado a 0 hasta 10°C con una solución acuosa de nitrito sódico y en forma conocida se reduce con cloruro de

estaño(II).

28,2 g de 7-hidrazino-3-carboetoxi-cumarina (p.f. 185-186°C) se disuelven en 150 cc de etilenglicolmonometiléter en presencia de 10 cc de ácido acético al 50% a 70°C, se mezcla con 28,4 g de oximinopropiofenona y en total se agita durante 6 horas a 90 hasta 100°C. La oximinohidrazona cristalizada se separa por succión y se seca.

32 g de oximinohidrazona del p.f. 247-249°C se agitan en 150 cc de acetato de etilenglicolmonometiléter en presencia de 8 g de acetato sódico anhidro con 10 cc de anhídrido de ácido acético durante 3 horas a 80°C y una hora a 120°C. El triazol que cristaliza al enfriar funde, después de disolver y precipitar en dioxano, a 181 hasta 184°C. Rendimiento 20 g.

#### EJEMPLO 2.-

Un resultado de teñido similar a ejemplo 1 se obtiene si, en lugar del blanqueador allí mencionado se emplea la 7- $\overline{4}$ -etil-5-metil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-carboetoxi-cumarina. Para la síntesis de este compuesto se hierven bajo reflujo durante 5 horas 23,1 g de aldehído 4- $\overline{4}$ -etil-5-metil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -salicílico, 19,2 g de malonato de dietilo, 2 cc de piperidina y 60 cc de etanol. El cristalizado aislado después de enfriar se disuelve y precipita en tolueno; se obtienen 22,9 g de cristales amarillos del p.f. 159°C.

#### EJEMPLO 3.-

Tejido de polietilenglicoltereftalato se trata en un autoclave en proporción de flota 1:25 en un baño de la siguiente composición: 0,2% (referido al peso de la fibra del tejido a blanquear) de 7- $\overline{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-carbometoxi-cumarina en forma finamente dispersada,

1 g de alcohol estearílico etoxilado, 1000 cc de agua desendurecida. La mezcla se calienta en el transcurso de 30 min. de 40 a 120°C, se deja durante otros 30 minutos a 120°C, se enfría, se enjuaga y se seca. Se obtiene así un tejido de poliéster de un blanco brillante tirando a rojo.

Para la obtención de la 7- $\sqrt{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -3-carbometoxi-cumarina se transforma ácido 7- $\sqrt{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -cumarin-3-carboxílico con cloruro tionílico en el cloruro del ácido del p.f. 198°C que, al hervir con metanol da el éster de metilo descrito en el ejemplo del p.f. 178°C.

#### EJEMPLOS 4 y 5.-

Con un resultado de blanqueo similarmente bueno como en el ejemplo 3 se pueden emplear el 7- $\sqrt{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -cumarin-3-carboxilato de  $\beta$ -metoxietilo del p.f. 145°C ó 7- $\sqrt{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -cumarin-3-carboxilato de butilo del p.f. 147°C.

#### EJEMPLO 6.-

Un tejido de polietilenglicoltereftalato se impregna con una suspensión acuosa que por litro contiene 1 g de 7- $\sqrt{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -3-carboetoxi-cumarina, 2 g de un agente de dispersión comercial y 1 g de agente de humectación comercial. El tejido se exprime entonces hasta un aumento en peso de un 100% se seca a 60°C y se calienta durante 40 segundos a 170°C. El tejido así tratado muestra, en comparación con una mercancía sin tratar, un fuerte blanqueo tirando a rojo de buena estabilidad a la luz.

#### EJEMPLOS 7 hasta 11.-

Blanqueos con buenos efectos y solideces se obtienen también sí, según el ejemplo 6, el tejido de polietilenglicol-

tereftalato se trata con los siguientes compuestos:

7- $\overline{4}$ -fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-carboetoxi-cumarina del p.f. 196°C.

5 7- $\overline{4}$ -bifenilil-5-metil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-carboetoxi-cumarina del p.f. 240°C,

7- $\overline{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-ciano-cumarina del p.f. 223-227°C

7- $\overline{5}$ -fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-ciano-cumarina del p.f. 285-287°C 6

10 7- $\overline{4}$ -etil-5-metil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-ciano-cumarina del p.f. 253-256°C.

EJEMPLO 12.-

15 Fibras de poliacrilonitrilo se introducen en una proporción de flota de 1:40 en un baño acuoso que por litro contiene 1 g de ácido oxálico, 1 g de clorito sódico así como 0,05 g de 7- $\overline{4}$ -metil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-carboetoxi-cumarina. El baño se calienta en el transcurso de 20 minutos a 98°C y se mantiene durante 60 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga el material a blanquear 20 y se seca y está entonces blanqueado tirando a rojo en forma muy bonita.

EJEMPLO 13.-

25 Un tejido de fibras de acetato de celulosa se impregna con una solución de 1 g de 7- $\overline{4}$ -bencil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -3-carboetoxi-cumarina en 1 litro de percloroetileno. Se exprime entonces hasta un aumento en peso de un 70%, se seca a 50°C y el blanqueador se fija entonces por calentamiento a 190°C durante 20 segundos. El tejido está entonces excelentemente blanqueado tirando a rojo. El agente de blanqueo empleado se ha obtenido de la manera siguiente: 30

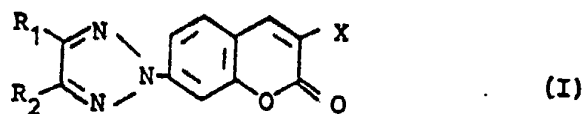
11,7 g de 3-carboetoxi-7-amino-cumarina se disuelven en 200 cc de ácido acético glacial, a 20°C se mezcla con 30 cc de ácido clorhídrico al 37% y a 0 hasta 5°C se diazotan con una solución de 3,5 g de nitrito sódico en 10 cc de agua. Después de 30 minutos se agrega una solución de 15 g de 3-fenil-4-bencil-isoxazolin-5-ona en 100 cc de ácido acético glacial y después de 4 horas se separa por succión el colorante formado. Se lava con agua y se seca. Rendimiento 26,6 g, p.f. 114-115°C (descomposición)

El colorante se suspende en 175 cc de xileno y se gottea a 150 cc de 1-dimetilamino-2-propanol que se ha calentado a 100 hasta 110°C. Se hierve entonces bajo reflujo aún durante  $\frac{1}{2}$  hora y finalmente se concentra en vacío. El residuo se mezcla con 200 cc de metanol, el material separado se separa por succión y se disuelve y precipita en un litro de alcohol. Se obtienen 9,6 g de 7-[4-bencil-5-fenil-1,2,3-triazolil-(2)]-3-carboetoxi-cumarina del p.f. 151-152°C.

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.

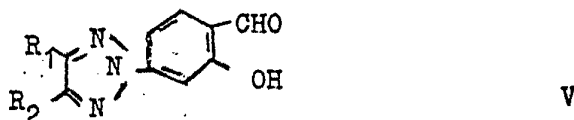
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de cumarina de efecto blanqueador, de fórmula

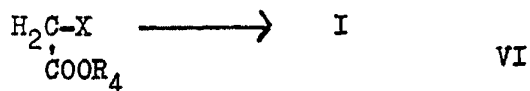


5 donde  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno, alquilo, aralquilo ó arilo, donde los restos hidrocarburo mencionados pueden estar sustituidos,  $R_1$  y  $R_2$ , sin embargo, no pueden estar simultáneamente por hidrógeno, X significa ciano ó  $-COOR_3$ , donde  $R_3$  significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, caracterizado porque 4- $\left[1,2,3\text{-triazolil-(2)}\right]$ -salicil-aldehído

10 de fórmula



se condensan con ésteres de dialquilo del ácido malónico ó ésteres cianacéticos de fórmula



15

en presencia de catalizadores básicos.

2.- Procedimiento para la obtención de compuestos de cumarina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 10 ABR. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmador: Alejandro Calle López

