CASE 1472/1610

272880

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS FENILPIRAZOLINCARBOXILICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

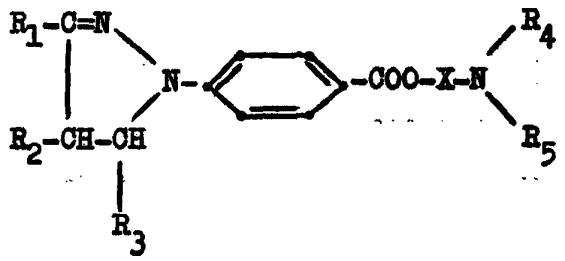
Este invento se refiere a ésteres básicos de ácidos fenilpirazolincarboxílicos, al procedimiento para su preparación, a su empleo para mejorar el aspecto de los polímeros de acrilonitrilo y, como producto industrial, al material mejorado de aspecto con ayuda de ellos.

Se ha descubierto que se obtienen compuestos aptos para aclarar el acrilonitrilo polimérico y copolimérico si se esterifica un alcanol provisto de nitrógeno básico terciario o cuaternario con un derivado funcional reaccionable de una 1-(4'-carboxifenil)-3-fenilpirazolina que puede contener,

272880

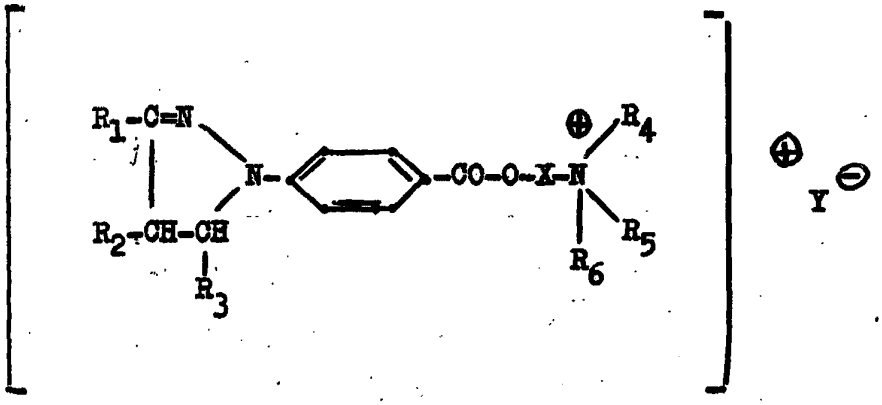
en posición 4, grupos de alquilo inferior, y en posición 5, grupos de alquilo inferior o grupos fenilo.

Los nuevos ésteres corresponden a las fórmulas generales I y II



(I)

y



(II)

en que

R_1 significa un radical fenilo insubstituído, o bien substituído por halógeno, grupos alquilo o grupos de alcoxi inferior,

R_2 significa hidrógeno o un radical alquiló inferior,

R_3 significa hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un radical fenilo insubstituído, o bien substituído ulteriormente por substituyentes no ionógenos, con excepción del grupo nitro,

X significa un radical alquileno inferior,

R_4 y R_5 significan, independientemente uno de otro, un grupo cada uno de alquilo inferior, hidroxialquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilenoxialquilo, cianalquilo, cicloalquilo o aralquilo, mientras

R_4 y R_5, junto con el átomo de nitrógeno, eventualmente con inclusión de oxígeno o de más nitrogeno, significan también un heterociclo,

R_6 significa un radical aralquilo o alquilo, substituído eventualmente de modo inerte, e

Y significa el anión de un ácido.

En estas fórmulas I y II se significa:

por R_1, en primer lugar un radical p-halogenfenilo, en particular el radical p-clorofenilo, o también el radical p-bromo o p-fluoro-fenilo; en segundo lugar, un radical fenilo insubstituído, además de un radical metilfenilo, dimetilfenilo, cloro-metilfenilo, etilfenilo, isopropilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, propoxifenilo o butoxifenilo;

por R_2, en primer lugar hidrógeno, y en segundo lugar, por ejemplo un radical metilo, etilo, n- o iso-propilo o butilo;

por R_3, en primer lugar hidrógeno, y en segundo lugar un radical insubstituído, o substituído de cualquier forma no ionógena, con exclusión de los substituyentes generadores de color o cromógenos, como los grupos nitro o arilazo, o sea por ejemplo un radical clorofenilo, bromofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, etilfenilo, metoxifenilo, dialquilsulfamilfenilo o alquilsulfonilfenilo, pudiendo existir también varios de los subs-

12380

tituyentes mencionados, iguales o diferentes;

por R_4 y R_5, independientemente uno de otro, en primer lugar grupos alquilo inferiores, como los grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo y n-butilo, además de grupos de alquilo inferior substituídos, como los grupos hidroxietilo, hidroxipropilo, 2,3-dihidroxi-propilo, cianetilo, metoxi- o etoxi-etilo y beta-hidroxietoxietilo. Si R_4 y R_5 junto con el nitrógeno significan heterociclos, entonces representan en primer lugar el radical pirrolidino, piperidino, morfolino o un radical N'-alquilpiperacino como, por ejemplo, el radical N'-metil-piperacino o N'-etilpiperacino;

por X, un radical alquileno inferior, en primer lugar el grupo etileno y el grupo 1,2- o 1,3-propileno, y en segundo lugar el grupo 1,4-, 2,3- o 1,3-butileno;

por R_6, por ejemplo, un radical de alquilo inferior, verbigracia el radical metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, o un radical aralquilo, verbigracia el radical bencilo;

y por Y, el anión de un ácido inorgánico, por ejemplo de un ácido halohídrico o del ácido sulfúrico, eventualmente esterificado una vez con alcanoles inferiores, o de un ácido sulfónico orgánico, por ejemplo de un ácido arilsulfónico, como acaso el ácido bencen- o p-toluensulfónico.

Si los ésteres de ácidos fenilpirazolincarboxílicos preparables según este invento corresponden a la fórmula general I, pueden formar con los ácidos inorgánicos y los ácidos orgánicos sales de fácil a muy fácil solubilidad en agua.

Por reacción con un éster reaccionable de la fórmula general III

$R_6 - Y$ (III)

en que R_6 e Y tienen el significado expresado antes, se los puede convertir también en los correspondientes compuestos amónicos cuaternarios, que pueden refinarse muy bien por recristalización en disolventes polares, como los alcanoles inferiores, por ejemplo metanol o etanol, o las cetonas alifáticas inferiores, como la acetona.

Esteres reaccionables de la fórmula III utilizables según este invento son, por ejemplo, los ésteres metílicos, etílico, propílico, butílico o bencilico del ácido clorhídrico o del ácido bromhídrico, o los ésteres dimetílico y dietílico del ácido sulfúrico, o los ésteres metílico y etílico del ácido bencensulfónico o del ácido p-toluensulfónico.

La reacción del compuesto de la fórmula I con el éster reaccionable de la fórmula III para formar el compuesto de la fórmula II se efectúa convenientemente por calentamiento de ambos materiales de partida en un disolvente orgánico inerte. En concepto de disolventes orgánicos inertes entran en consideración, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como los halogen- o nitrobencenos, o los hidrocarburos alifáticos, eventualmente halogenados, como el tricloroetileno o el tetracloroetano, así como también los alcanoles inferiores, por ejemplo el metanol o el etanol.

Como materiales de partida para el procedimiento de este invento entran en consideración en primer término las alcanolaminas terciarias, por ejemplo el dimetilamino-, el dietilamino-, el dipropilamino-, el dibutilamino-etanol o -propanol, y además el pirrolidino-, piperidino-, morfolino-, N'-metil- o etilpiperacino-etanol o -propanol, así como las sales amónicas cuaternarias derivadas de ellos.

Los alcanoles que contienen nitrógeno cuaternizado se obtienen por ejemplo por reacción de los correspondientes alcanoles provistos de un grupo aminoterciario con un éster reaccionable de la fórmula III.

Como derivados funcionales reaccionables de una 1-(4'-carboxifenil)-3-fenilpirazolina entran en consideración en primer término los haluros de ácido carboxílico, en particular los cloruros de ácido carboxílico, pero también los ésteres de ácido carboxílico, sobre todo el éster de ácido carboxílico con alcanoles inferiores, como el éster metílico o etílico. Estos derivados se obtienen por reacción de los correspondientes ácidos carboxílicos con agentes corrientes de halogenación o esterificación.

Según este invento se emplean conv ventaja los derivados funcionales reaccionables de la 1-(4'-carboxifenil)-3-fenil-pirazolina que están insubstituídos en posición 4 y 5; entre ellos se halla la 1-(p-clorocarbonilfenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina, preferida como material de partida a causa de la favorable tonalidad de la luz fluorescente; también son favorables las correspondientes -3-(4'-fluorofenil)-, -3-(3',4'-diclorofenil)-pirazolinas.

Para productos finales con solidez mejorada frente a la acción de la luz, se emplean con ventaja los correspondientes compuestos que están también substituídos en posición 5, en particular por grupos fenilo. Pero también se pueden emplear los derivados funcionales reaccionables de las 1-(4'-carboxifenil)-3-fenilpirazolinas que, conforme a la definición, están substituídos en posición 4 y en posición 4 y 5.

La preparación de los ésteres básicos de este invento a base de los correspondientes haluros de ácido pirazolin-

carboxílico y de alcanoles que contiene nitrógeno terciario, se efectúa convenientemente en disolventes inertes, como por ejemplo hidrocarburos aromáticos o cetonas alifáticas inferiores, en presencia de agentes fijadores de ácido. Como agentes fijadores de ácido pueden utilizarse, por ejemplo, aminas terciarias, como verbigracia exceso de alcanol que contenga nitrógeno terciario.

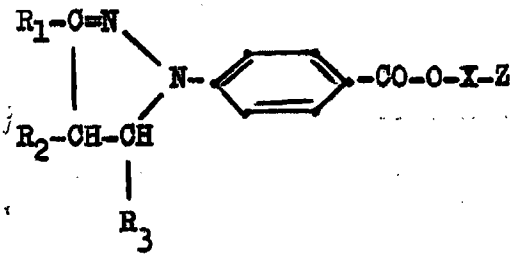
Para la esterificación de una 1-(p-carbalcoxifenil)-3-fenil-pirazolina con un alcanol que contenga nitrógeno terciario, se emplean catalizadores de esterificación corrientes, por ejemplo metilato sódico o etilato sódico. La esterificación se efectúa a temperatura elevada, y como disolvente puede emplearse exceso de alcanol que contenga nitrógeno terciario, o un diluente inerte, como por ejemplo el benceno o el tolueno. El alcohol inferior que se forma al esterificar se elimina de preferencia en forma continua, por destilación (dislocación del equilibrio reaccional).

Una variante del procedimiento de preparación consiste en hacer actuar sobre una sal metálica de un 1-(4'-carboxifenil)-3-fenilpirazolina, que puede contener, en posición 4, grupos de alquilo inferior y, en posición 5, grupos de fenilo o alquilo inferior, eventualmente en presencia de diluentes inertes, por ejemplo sobre suspensiones de las sales alcalinas en hidrocarburos o clorohidrocarburos, el éster de un alcanol provisto de nitrógeno terciario o cuaternario con un ácido fuerte, por ejemplo un cloruro ó bromuro de alquilo provisto de nitrógeno terciario o cuaternario o un sulfato de alcanolarilo.

Para esta variante del procedimiento de preparación se emplean como materiales de partida los ésteres de los

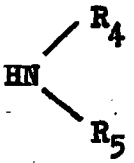
aminoalcanoles terciarios antes mencionados, por ejemplo de los dimetilamino-, dietilamino-, morfolino-, piperidino-, pirrolidino-, N'-metil- o N'-etil-piperacino-etanoles o -propanoles con ácidos minerales fuertes, en particular con ácidos halohídricos o ácidos arilsulfónicos, así como también las sales amónicas cuaternarias derivadas de ellos.

Otra variante del procedimiento para la preparación de ésteres básicos de los ácidos fenilpirazolincarboxílicos de las fórmulas generales I y II consiste en hacer reaccionar un éster reaccionable de un ácido fenilpirazolincarboxílico de la fórmula general IV



(IV)

con una amina secundaria de la fórmula general



o respectivamente con una amina terciaria de la fórmula general

en que R_1 a R_6 y X tienen el significado expresado antes, mientras Z significa halógeno o $-OSO_2$-arilo. Los materiales de partida de la fórmula general IV necesarios para este procedimiento se obtienen por ejemplo haciendo actuar derivados funcionales reaccionables de una 1-(4'-carboxifenil)-3-fenil-pirazolina sobre compuestos de la fórmula general V

$$HO - X - Z \qquad (V)$$

en que X y Z tienen el significado expresado antes, o haciendo reaccionar sales metálicas de una 1-(4'-carboxifenil)-3-fenil-pirazolina con haluros de halogenalquilo.

La refinación de las materias finales de la fórmula general I a que se refiere este invento se puede efectuar eventualmente eliminando las alcanolaminas excedentes por disolución con agua y eventualmente por hidrólisis del ácido carboxílico originado, transformándolo en las sales alcalinas, por ejemplo con soluciones acuosas diluídas de lejía sódica o carbonato sódico. La elaboración final se realiza por los métodos corrientes.

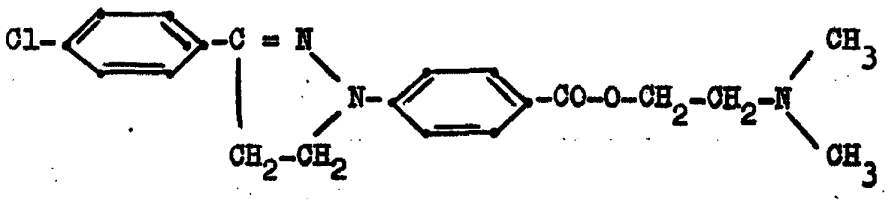
Los ésteres básicos de las 1-(4'-carboxifenil)-3-fenilpirazolinas correspondientes a la fórmula I de este invento son solubles en ácidos acuosos diluídos. Pueden confeccionarse como mezclas con sales ácidas, por ejemplo con

bisulfatos alcalinos, para formar polvos secos que son solubles en agua.

Los ésteres de este invento de los ácidos fenilpirazolincarboxílicos de las fórmulas generales I y II se fijan en solución ácidoacuosa sobre fibras y géneros textiles a base de acrilonitrilo polimérico y copolimérico en las condiciones de teñido corrientes, y ya en pequeñas cantidades, por ejemplo de 0,005 a 0,5% confieran a las fibras y géneros textiles amarilleados, a base de polímeros de acrilonitrilo, un aspecto de blancuro muy mejorado, a la luz del día.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar este invento. En ellos, en tanto no se indique expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso. Las temperaturas están registradas en grados Celisus. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico.

E J E M P L O 1.



64 partes de 1-(p-clorocarbonilfenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina se disuelven en caliente en 1000 volúmenes de tolueno y la solución obtenida se incorpora a temperatura de 75 a 85º y agitando a una mezcla de 36 partes de N,N-dimetil-2-hidroxietilamina y 500 volúmenes de tolueno. Después de breve agitación, se enfría la mezcla a tempera-

12880

tura de 0 a 10º, se separa por aspiración el precipitado cristalizado, se le lava con agua fría y se le seca en vacío a 70º. El éster beta-dimetilaminoetílico del ácido 1-fenil-3-(p-clorofenil)-pirazolin-4'-carboxílico obtenido cristalina de benceno/ligroína en agujas largas finas y amarillas, de punto de fusión 161º.

Análisis: $C_{20}H_{22}ClN_3O_2$

Calculado:	64,59% C;	5,96% H;	9,54% Cl;	11,30% N
Hallado:	54,51% C;	6,01% H;	9,53% Cl;	11,01% N.

El producto da, en solución orgánica, fluorescencia de un azul vivo a un violado azulado y se presta admirablemente para aclarar las fibras de poliacrilonitrilo.

Por concentración de lejía madre toluénica y precipitación con éter de petróleo, se pueden obtener otras cantidades del éster básico.

Se obtienen aclaradores de eficacia completamente igual, si en este ejemplo se substituyen las

36 partes de N,N-dimetil-2-hidroxietilamina por

47 partes de N,N-dietil-2-hidroxietilamina

42 partes de N,N-dimetil-3-hidroxipropilamina

53 partes de N,N-dietil-3-hidroxipropilamina

47 partes de N-hidroxietilpirrolidina

52 partes de N-hidroxietilpiperidina

53 partes de N-hidroxietilmorfolina

58 partes de N-(beta-hidroxietil)-N'-metilpiperacina

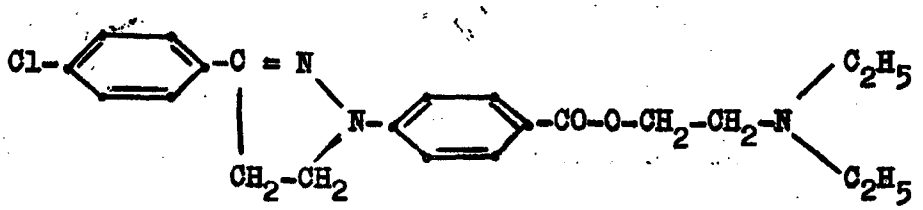
64 partes de N-(beta-hidroxietil)-N'-etilpiperacina

58 partes de N,N-dipropil-2-hidroxietilamina o

70 partes de N,N-dibutil-2-hidroxietilamina.

EJEMPLO 2.

272880



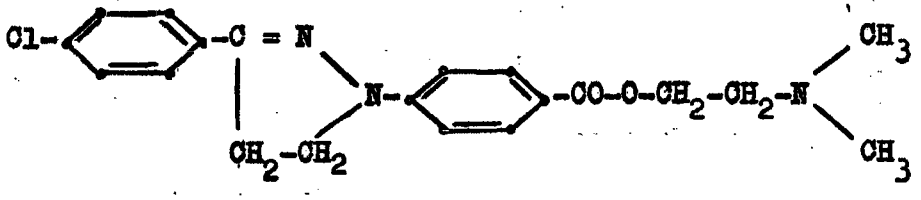
50 partes de N,N-dietil-2-hidroxietilamina se disuelven en 500 partes de acetona y se tratan a temperatura de 0 a 10º y agitando con 63,8 partes de 1-(p-clorocarbonilfenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina. La suspensión amarilla obtenida se agita todavía durante 2 horas a temperatura de 10 a 20º y luego se calienta a 50-55º, se filtra para separar las porciones no disueltas y se lava finalmente con 100 a 200 volúmenes de acetona. De la solución acetónica amarilla se precipita el producto con agua fría, se separa éste por filtración, se le lava con agua, y después de secarlo, se le refina recristalizándolo en ligroína. El éster 2-dietilaminoetanólico de 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina que así se obtiene forma cristalitos amarillentos, de punto de fusión 118º. El producto se disuelve muy bien en benceno, con fluorescencia violadoazolada intensa. La solución acuosa del clorhidrato tiene coloración amarillenta y muestra fluorescencia azulada sólo en dilución relativamente fuerte.

El producto puede emplearse según los ejemplos 12 a 14 para aclarar las fibras de poliacrilonitrilo.

Para dicha aplicación se obtienen productos de eficacia igualmente buena si en este ejemplo se reemplazan las 63,8 partes de cloruro del ácido 1-(fenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolin-4'-carboxílico por la cantidad equivalente de cloruro de ácido de los siguientes ácidos pirazolincarboxílicos:

- 1-(p-carboxifenil)-3-fenilpirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(-p-metilfenil)-pirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-fluorofenil)-pirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-metoxifenil)-pirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-fenil-4-metilpirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-4-metilpirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-5-metilpirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-fenil-5-metilpirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-5-etil-pirazolina o
- 1-(p-carboxifenil)-3-fenil-5-etil-pirazolina.

E J E M P L O 3.



18 partes de 1-(p-carbometoxifenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina se deslien bien, agitando, en 25 partes de N,N-dimetil-2-hidroxietilamina y, después de añadir 0,3 partes de metilato sódico, se calientan durante 2 horas a 110-115º. A continuación se destilan en el refrigerador descendente 5 volúmenes de una mezcla de metanol y N,N-dime-

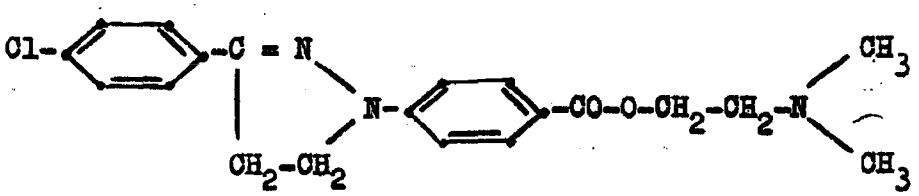
172880

til-2-hidroxietilamina. La temperatura interna sube entonces a 125-130º. La papilla amarilla y espesa que se obtiene se trata a temperatura de 70 a 80º con una mezcla de 50 volúmenes de benceno y 25 volúmenes de ligroína, se homogeneiza bien y se separa por filtración a 10-20º.

El producto bruto, de color amarillento pálido, se lava con agua fría para eliminar la amina, se seca y se refina por recristalización en benceno/bencina. El producto obtenido funde a 160-161º y es idéntico al éster 2-dimetilaminoetanólico sintetizado según el ejemplo 1.

20 partes del éster betaodimetilaminoetílico de 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina antes obtenido se disuelven en 200 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y 200 partes de agua. La solución límida se enfría a 0-5º y se separa por filtración el clorhidrato cristalizado del éster básico. El producto bruto se recristaliza en etanol. La sal pura se disuelve bien en agua y funde a 245-247º.

E J E M P L O 4.



30 partes de sal sódica de 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina se suspenden en 450 partes de clorobenceno y se calientan a 80º agitando bien. A dicha temperatura, se instila en el curso de una hora una solución de 14 partes de cloruro de N,N-dimetilaminoetilo en 50 partes de cloro-

272880

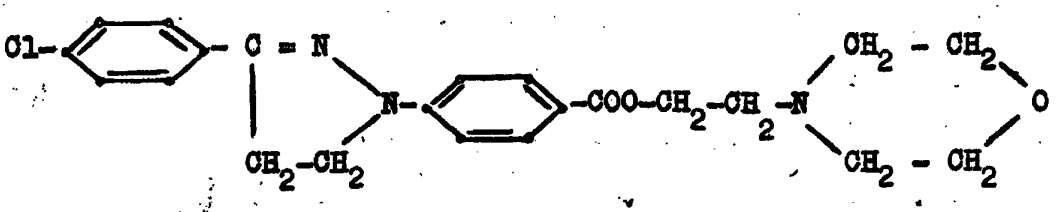
benceno. Después de añadir esta solución, se calienta a 110º durante 5 horas. Se filtra la solución caliente para separar el cloruro sódico precipitado y se concentra el filtrado a la cuarta parte del volumen. Al enfriar a 0-5º, el producto cristaliza en hermosas agujetas. Se le filtra y se lava finalmente con un poco de metanol.

El producto bruto, de color amarillento, se distingue por gran pureza y no necesita recristalizarse. Funde a 159-160º y es idéntico al compuesto sintetizado según los ejemplos 1 y 3.

De manera análoga se obtienen producto de eficacia igualmente buena si en este ejemplo se reemplazan las 30 partes de sal sódica de 1-(p-carboxifenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina por las cantidades equivalentes de sal sódica de los ácidos siguientes:

- 1-(p-carboxifenil)-3-fenilpirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-metilfenil)-pirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-fluorofenil)-pirazolina
- 1-(p-carboxifenil)-3-(p-metoxifenil)-pirazolina

E J E M P L O 5.

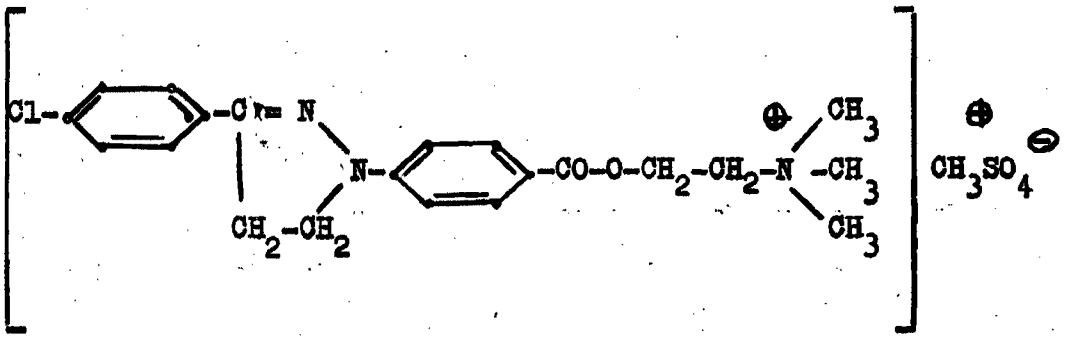


9 partes del éster 2-cloroetílico de 1-(p-carboxifenil)-3-(p'-clorofenil)-pirazolina y 8 partes de morfo-

272880

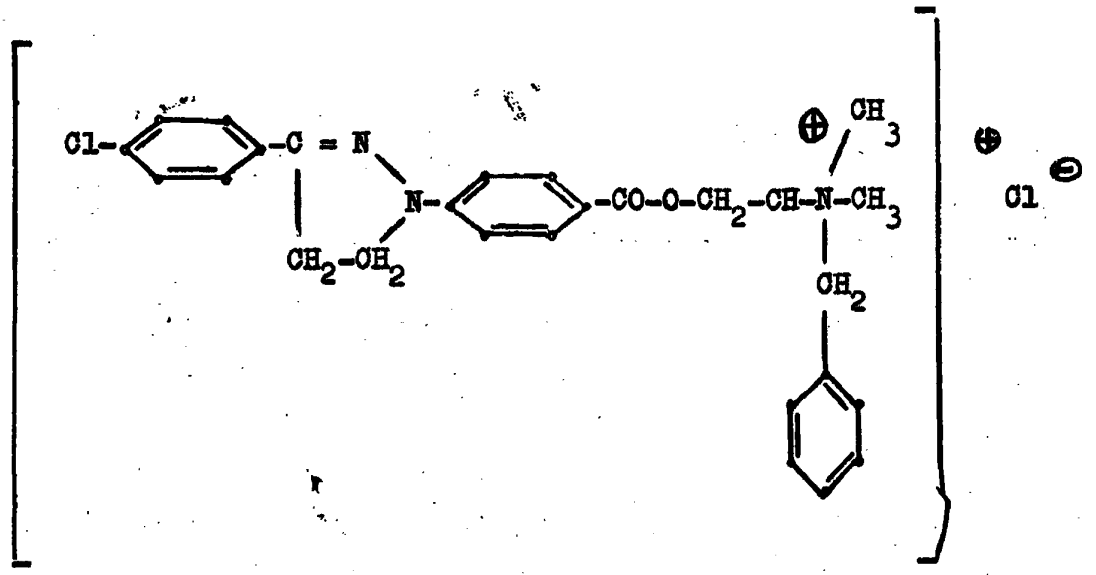
lina se calientan durante 36 horas a 120-130º en 60 partes de clorobenceno. La mezcla se concentra en vacío hasta sequedad. El residuo se recoge en alcohol caliente. Por enfriamiento a 0º, cristaliza el producto. Este puede recristalizarse en ligroína. El producto puro funde a 157-159º.

E J E M P L O 6.



8 partes del éster beta-dimetilamino etílico de 1-(4'-carboxifenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina se disuelven en 160 volúmenes de metanol con calentamiento. Se añaden 10 volúmenes de sulfato de dimetilo y a continuación se calienta la mezcla en reflujo durante 2 horas. Se enfría la solución a 0-5º, se separa por aspiración el compuesto cristalizado y se le lava con un poco de metanol frío. El producto bruto, todavía húmedo, se recristaliza en metanol y se seca en vacío a 50-60º. El producto puro funde a 226-228º.

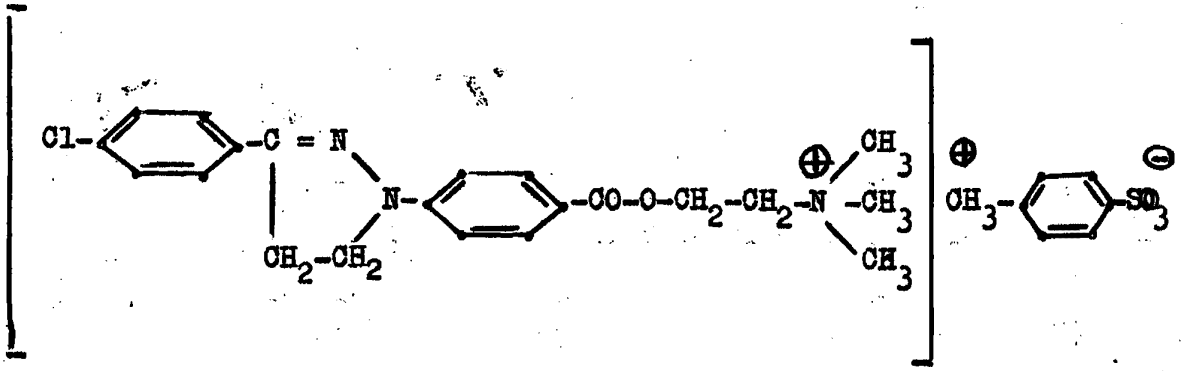
E J E M P L O 7.



15 partes del éster beta-dimetilaminoetílico de 1-(4'-carboxifenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina se disuelven en 100 volúmenes de clorobenceno. Agitando bien, se trata la solución con 7,5 partes de cloruro de bencilo, con lo que la sal naciente se precipita de modo casi instantáneo. Se prosigue la agitación de la mezcla a 120º durante 30 minutos todavía, se enfría a 0-10º y se separa por filtración. El producto recristalizado en etanol funde a 254-256º.

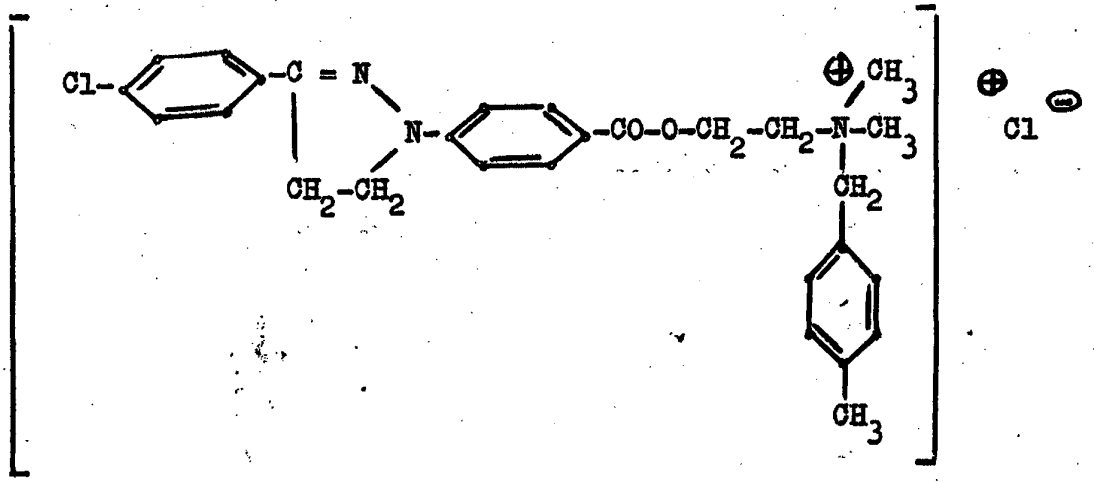
Si en vez de 7,5 partes de cloruro de bencilo se emplean 16 partes de cloruro de p-clorobencilo, se obtiene de manera análoga una sal cuaternaria que, recristalizada en etanol, funde a 243-244º.

E J E M P L O 8.



A una solución de 10 partes de éster beta-dimetil-aminoetílico de 1-(4'-carboxifenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina en 100 partes de clorobenceno a 50º, se añaden con buena agitación 7,5 partes de éster metílico del ácido p-toluensulfónico. La sal cuaternaria se precipita inmediatamente. Se prosigue la agitación de la mezcla durante 15 minutos todavía, a 100º. El producto bruto se separa por succión y se lava con éter. Recristalizada en etanol, la sal funde a 230-232º.

E J E M P L O 9.

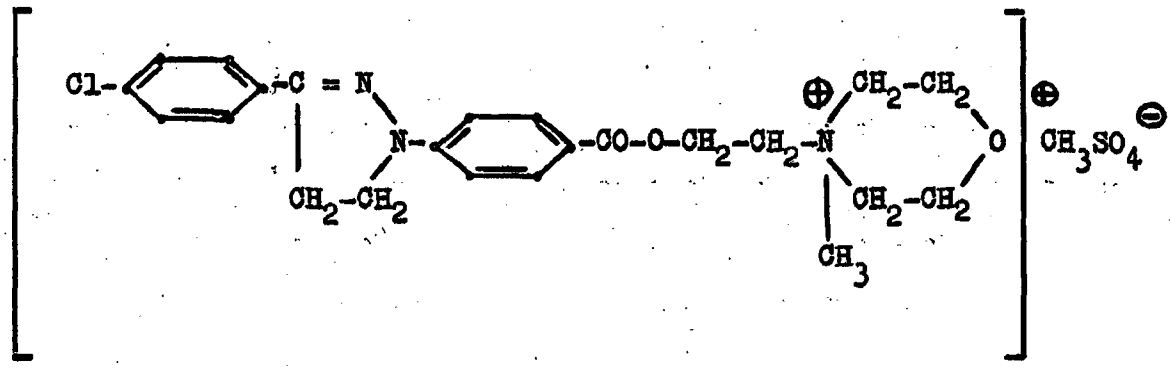


884

10 partes de éster beta-dimetilaminoetílico de 1-(4'-carboxifenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina se disuelven por calentamiento en 100 partes de clorobenceno. A la solución límpida se añaden 5,6 partes de cloruro de p-metilbencilo y a continuación se calienta el conjunto a 120º durante tres horas, con buena agitación. Se enfría la mezcla a 0-5º y se separa por filtración el producto precipitado. Por último, se le lava con un poco de clorobenceno.

El producto bruto, de color amarillo verdusco, se recristaliza en etanol. La sal se disuelve bien en agua y funde a 238-240º.

E J E M P L O 10.



15 partes del éster 2-morfolino-(N)-etílico de 1-(4'-carboxifenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina se disuelven en 150 partes de benceno y se tratan con 9,5 partes de sulfato de dimetilo. Se hierve la mezcla en reflujo durante 3 horas, con lo que la sal formada se precipita primeramente en forma oleosa y luego, lentamente, se vuelve cristalina. Se la separa por filtración, se la lava con un poco de benceno y se la recristaliza en etanol.

El producto funde a 180-183º y tiene buena solubilidad en agua.

E J E M P L O 11.

100 partes de un tejido de fibra de poliacrilonitrilo en hebra (tipo Orlon 42, de Du Pont, Wilmington, Estados Unidos) se introducen en un baño que contiene 0,02 partes del aclarador del ejemplo 6 y 4 partes de ácido fórmico en 4000 partes de agua.

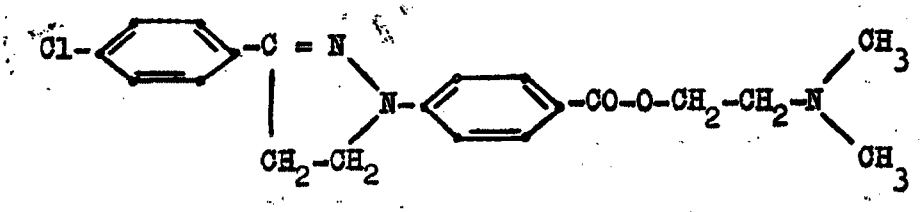
Se aumenta la temperatura hasta 95º en el curso de 30 minutos y se mantiene el baño durante 30 minutos a dicha temperatura. A continuación se aclara el tejido, primeramente con agua tibia y luego con agua fría, y se le seca. El género así tratado muestra a la luz del día un aspecto notablemente más blanco que la muestra no tratada.

E J E M P L O 12.

20 partes de tejido de poliacrilonitrilo (nombre comercial "Orlon", tipo 42, de E.J. Du Pont de Nemours, de Wilmington, Del., Estados Unidos) se introducen a 55º en un baño que contiene 0,01 parte del éster básico obtenible según el ejemplo 1 y 1,0 parte de ácido fórmico en 600 partes de agua. Se aumenta la temperatura del baño hasta 95º en el curso de 15 minutos y se mantiene el baño a dicha temperatura durante 30 minutos. El tejido así tratado muestra, después de aclarado y secado, un aspecto blanco brillante.

E J E M P L O 13.

10 partes del éster básico 272880

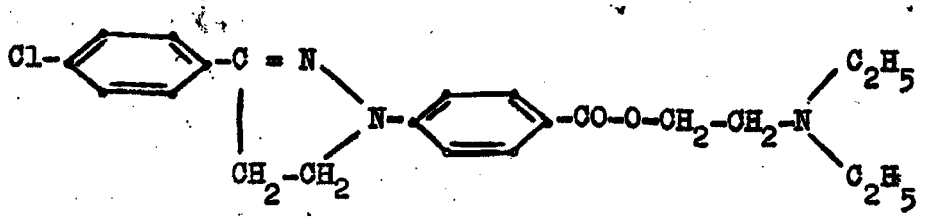


se mezclan íntimamente con 90 partes de hidrosulfato sódico y se convierten en un polvo homogéneo. El preparado, ligeramente amarillento, se disuelve en agua dando coloración amarillenta y posee, en mayor dilución, fluorescencia azulada a la luz del día.

20 partes de hilo de poliacrilonitrilo ("Orlon", tipo 42 de la cada Du Pont, de Wilmington, Estados Unidos) se introducen a 50º en un baño que contiene 0,02 partes de la preparación ácida antes descrita, así como 0,6 partes de ácido fórmico, en 800 partes de agua.

Se aumenta la temperatura a 95º en el curso de 15 minutos y se la mantiene a este nivel durante 20 minutos. Después de aclarar y secar como de ordinario, se obtiene un hilo que a la luz del día presenta un aspecto blanco brillante.

E J E M P L O 14.



E. 12380

y 5 partes de ácido acético en 4000 partes de agua.

En el curso de 30 minutos se eleva la temperatura a 90º y se mantiene el baño durante 30 minutos más a temperatura de 90 a 95º. A continuación se aclara el tejido, primeramente con agua tibia y luego con agua fría, y se le seca. El género así tratado muestra a la luz del día un aspecto notablemente más blanco que el de la muestra no tratada.

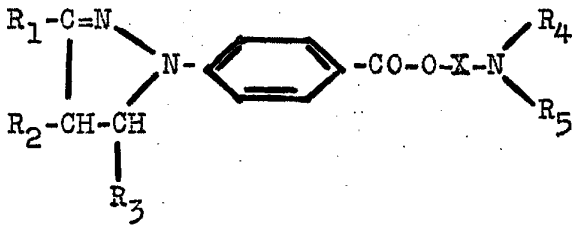
= o =

272880

N O T A

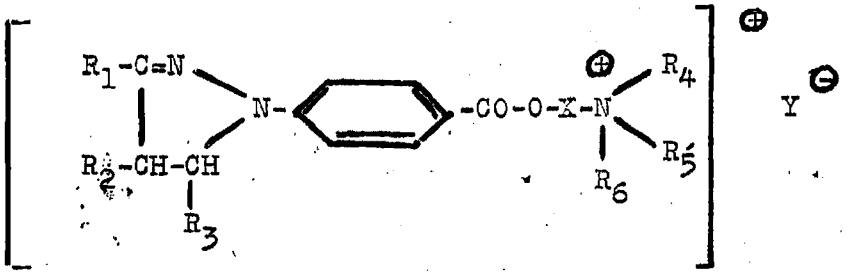
Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nº 13416/60 del 30 de noviembre de 1960 y Nº 12890/61 del 8 de noviembre de 1961, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos fenilpirazolincarboxílicos, caracterizado por el hecho de que un alcanol que contiene nitrógeno básico terciario o cuaternario se esterifica con un derivado funcional reaccionable de una 1-(4'-carboxifenil)-3-fenilpirazolina, que puede contener grupos de alquilo inferior en posición 4 y grupos de fenilo o alquilo inferior en posición 5, para formar compuestos de las fórmulas generales I y II



(I)

y



(II)

272880

en que

R_1 significa un radical fenilo insubstituído, o bien substituído por halógeno, grupos de alquilo inferior o grupos de alcoxi inferior,

R_2 significa hidrógeno o un radical alquilo inferior,

R_3 significa hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un radical fenilo insubstituído, o bien substituído alteriormente por substituyentes no ionógenos, con excepción del grupo nitro,

X significa un radical alquileno inferior,

R_4 y R_5 significan, independientemente uno de otro, un grupo cada uno de alquilo inferior, hidroxialquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilenoxialquilo, cianalquilo o aralquilo, mientras

R_4 y R_5, junto con el átomo de nitrógeno, eventualmente con inclusión de óxígeno o de más nitrógeno, significan también un heterociclo,

R_6 significa un radical aralquilo o alquilo, substituído eventualmente de modo inerte, e

Y significa el anión de un ácido,

y, si el éster obtenido corresponde a la fórmula general I, se cuaterniza éste, si se desea, con un compuesto reaccionable de la fórmula general III

$$R_6 - Y \qquad \text{(III)}$$

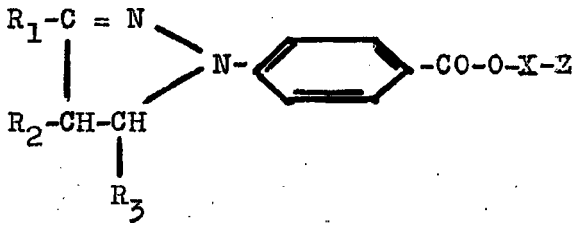
en que R_6 e Y tienen el significado expresado antes, para formar un compuesto de la fórmula general II.

279840

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la reacción de una beta-dialquilaminoetanolamina en que los grupos alquilo presentan a lo sumo 2 átomos de carbono.

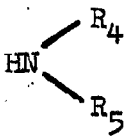
3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que una alternativa de realización esta caracterizada por el hecho de que sobre una sal metálica de una 1-(p-carboxifenil)-3-fenilpirazolina, que puede contener grupos de alquilo inferior en posición 4 y grupos de fenilo o alquilo inferior en posición 5, se hace actuar, eventualmente en presencia de diluentes inertes, el éster de un alcanol provisto de nitrógeno terciario o cuaternario con un ácido fuerte.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, en el que otra alternativa de realización esta caracterizada por el hecho de que se hace reaccionar un éster reaccionable de un ácido fenilpirazolincarboxílico de la fórmula general

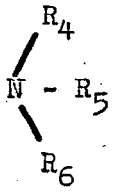


IV

con una amina secundaria de la fórmula general



o con una amina terciaria de la fórmula general



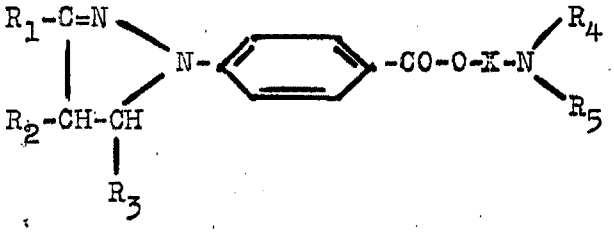
172880

donde

R_1 a R_6 y X tienen el significado expresado en la reivindicación 1, mientras

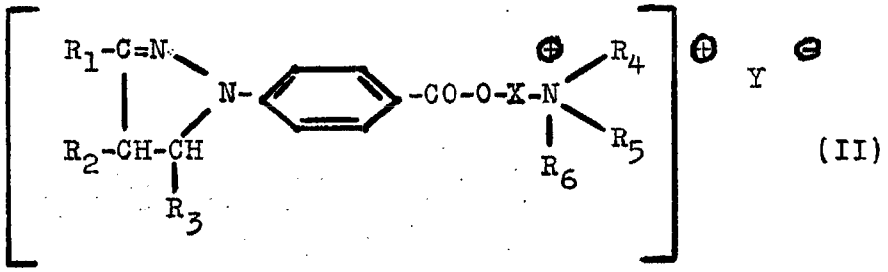
Z significa halógeno o $-OSO_2$-arilo.

5. Procedimiento según se viene reivindicando, caracterizado por el hecho de que para aclarar acrilonitrilo polimérico y copolimérico, se incorporan a éste pequeñas cantidades de éster de las fórmulas generales I y II



(I)

o bien



(II)

en las que

R_1 significa un radical fenilo insubstituído, o bien

272800

substituído por halógeno, grupos de alcoxi inferior o grupos de alquilo inferior,

R_2 significa hidrógeno o un radical alquilo inferior,

R_3 significa hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un radical fenilo insubstituido, o ulteriormente substituido por substituyentes no ionógenos, con excepción del grupo nitro,

X significa un radical de alquileno inferior,

R_4 y R_5 significan, independientemente uno de otro, un grupo cada uno de alquilo inferior, hidroxialquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilenoxialquilo, cianalquilo o aralquilo, en tanto que

R_4 y R_5, junto con el átomo de nitrógeno, eventualmente con inclusión de oxígeno o de más nitrógeno, significan también un heterociclo,

R_6 significa un radical aralquilo o alquilo, eventualmente substituído de modo inerte, e

Y significa el anión de un ácido.

6. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos fenilpirazolincarboxílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 29 de noviembre de 1.961.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES
P.P.