

382984

PATENTE DE INVENCION

COMISION TECNICA
REGISTRACION S.R.L.
CLASIFICACION <i>Cot</i>
SERIE <i>L</i>

Le. A 12 464-Sp.

382984

Memoria Descriptiva

22



sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de compuestos
de 4-cloropirazolilo-(1).

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

1

Constituyen el objeto de la presente invención

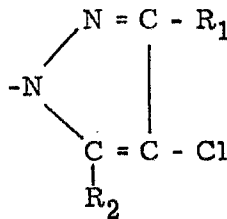
compuestos de 4-cloropirazolilo-(1) de la fórmula general



en la cual

5

P representa un resto



10

que está ligado con un átomo de carbono del resto F y en cuya fórmula

R₁ y R₂ representan miembros del grupo consistente en hidrógeno, radicales alquilo con 1 a 17 átomos de carbono y los radicales cicloalquilo, aralquilo y arilo,

15

F significa el resto de un sistema fluorescente y

Q representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y un resto P ligado con un átomo de carbono del resto F,

20

así como la preparación y aplicación de estos compuestos como agentes aclaradores ópticos.

Los restos R₁ y R₂ pueden ser iguales o distintos y eventualmente pueden tener sustituyentes no colorantes, por ejemplo átomos de halógeno, tales como átomos de fluor, cloro o bromo, grupos alcoxi con hasta 4 átomos de carbono, así como grupos

25

382984



1 ariloxi, alquiltercapto, arilmercapto, alquilsulfono, arilsulfono, ciano, acilamino, particularmente alquil- y fenilcarbonilamino, y grupos carbonamido, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico o sulfonamido.

5 Radicales alquilo apropiados son, por ejemplo:

$-\text{CH}_3$, C_2H_5 , $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-i-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9(n)$, $-i-\text{C}_4\text{H}_9$, $-t-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{C}_9\text{H}_9$, $-\text{C}_7\text{H}_{35}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}$

Radicales cicloalquilo apropiados son, por ejemplo:

los radicales ciclohexilo y metilciclohexilo o un radical ciclohexilo.

10 Radicales aralquilo apropiados son, por ejemplo:

los radicales bencilo, feniletilo, p-clorobencilo, p-metoxibencilo, p-carboxibencilo, p-cianobencilo o un radical p-butylbencilo.

Radicales arilo apropiados son, por ejemplo:

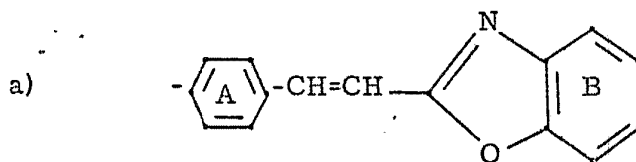
15 radicales fenilo o naftilo que pueden contener sustituyentes, por ejemplo, halógenos, tales como fluor, cloro y bromo, grupos alquilo con hasta 4 átomos de carbono, grupos alcoxi con hasta 4 átomos de carbono, grupos ciano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, acilamino, carbonamido, carboxi, éster de ácido carboxílico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico.

20 Como restos fluorescentes F entran en consideración particularmente tales con por lo menos 4 ligaduras dobles conjugadas $-\text{C}=\text{C}$ o $-\text{C}=\text{N}$, por ejemplo restos del estilbeno, del estireno, del 2-estirilbenzoxazol, de la naftalimida, de la benzidinsulfona, de la cumarina o del carboestirilo.

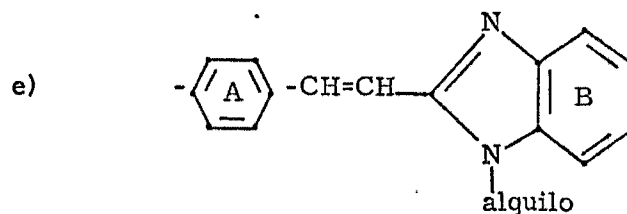
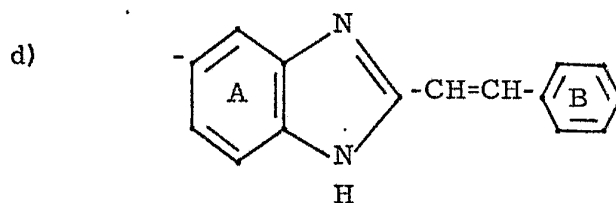
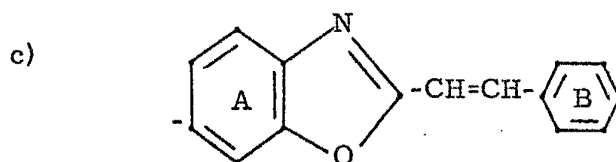
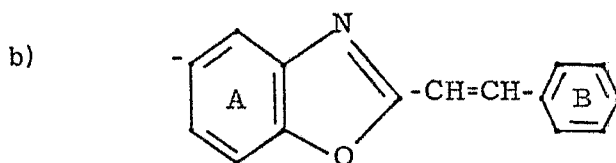
25 En lo demás, los restos F, así como R_1 y R_2

382984

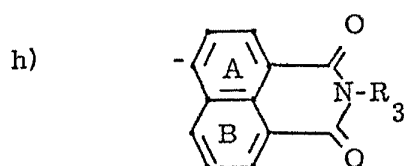
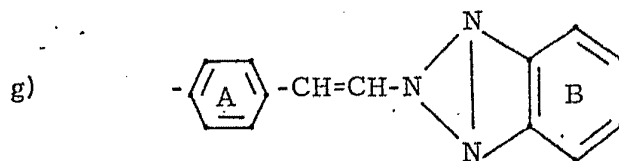
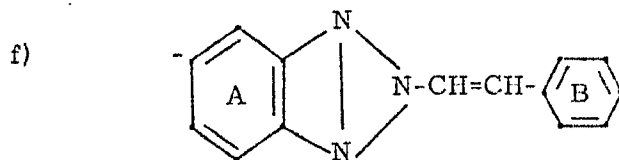
pueden tener cualesquiera sustituyentes, con excepción de sustituyentes colorantes. Como restos F sean citados particularmente los siguientes:



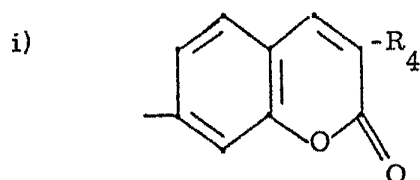
22 AGO. 1970 



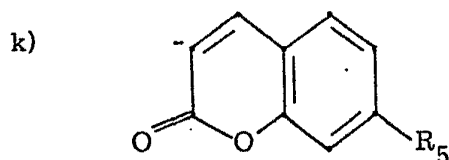
382984



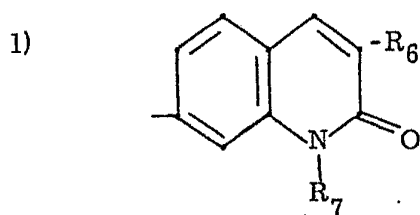
R_3 = H, alquilo, arilo
(eventualmente sustituido)



R_4 = resto aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico



R_5 = resto aromático-heterocíclico

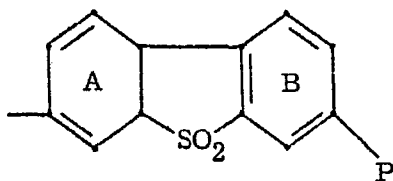


R_6 = resto aromático-carbocíclico

R_7 = alquil, cicloalquilo, carbonamido, éster carboxílico.

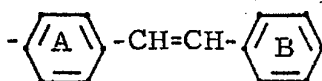
382984

m)



22 A

n)



Los núcleos bencénicos B, así como los radicales R pueden contener restos P ligados por ejemplo, por vía de un átomo de carbono.

Los núcleos bencénicos, respectivamente los anillos heterocíclicos en los restos a) hasta n), naturalmente pueden tener sustituyentes ulteriores no colorantes, por ejemplo: grupos alquilo, arilo, alcoxi, ácido sulfónico y ciano, halógeno, grupos sulfonamido, carbonamido, acilamino y éster de ácido carboxílico o núcleos bencénicos condensados ulteriores.

Restos a) preferidos son tales en que el anillo B no está sustituido ulteriormente o que, como sustituyentes llevan radicales alquilo o fenilo.

Restos b) y c) preferidos son tales en que el anillo B no tiene sustituyentes o lleva un resto P.

Restos g) preferidos son tales en que el anillo A no está sustituido o lleva un grupo sulfo y en que el anillo B tampoco está sustituido o bien contiene, como sustituyente, un radical fenilo o un núcleo bencénico condensado.

382984

22 AGZ 

1 Restos m) preferidos son tales en que los anillos A y B no están sustituidos o, como sustituyentes, comprenden un grupo ácido sulfónico.

5 Restos h) preferidos son tales en que R₃ representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquil-carboniloxialquilo y en que los anillos A y B no están sustituidos ulteriormente.

10 Restos i) preferidos son tales en que R₄ representa un grupo fenilo eventualmente sustituido por halógeno, particularmente cloro, o por grupos alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o bien representa un resto heterocíclico ligado por vía de un átomo de nitrógeno, por ejemplo, un resto triazolilo-(1,2,4) eventualmente cuaternado.

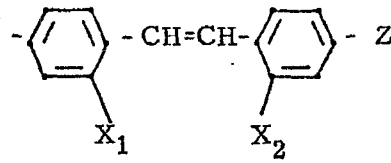
15 Restos k) preferidos son tales en que R₅ representa un resto heterocíclico, preferiblemente un resto pirazolilo-(1), triazolilo-(1,2,4), triazolilo-(1,2,3), benzotriazolilo-(2) o naftotriazolilo-(2) ligado por vía de un átomo de nitrógeno, eventualmente sustituido ulteriormente, entrando en consideración, como sustituyentes para los citados restos heterocíclicos, particularmente halógenos, tales como cloro, radicales alquilo y alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, así como radicales fenilo, pudiendo los radicales fenilo, alquilo y alcoxi tener sustituyentes ulteriores, por ejemplo, OH, halógeno, alcoxi.

20

25 Restos l) preferidos son tales en que R₅ representa un grupo fenilo eventualmente sustituido y R₆ un grupo éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo

382984

1



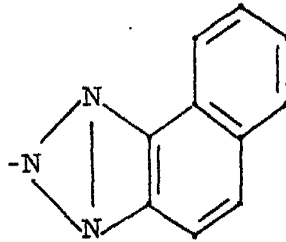
5

en la cual

X_1 y X_2 tienen los significados arriba indicados y

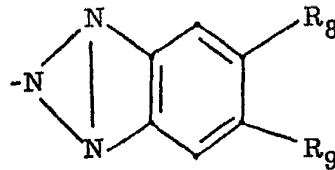
Z representa un resto

10



eventualmente sustituido ulteriormente, o un resto

15



representando

R_8 hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R_9 hidrógeno o un grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono.

20

Restos preferidos P son bien generalmente tales

en que R_1 representa un grupo alquilo eventualmente sustituido con

1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenilo eventualmente sustituido y

R_2 representa hidrógeno.

25

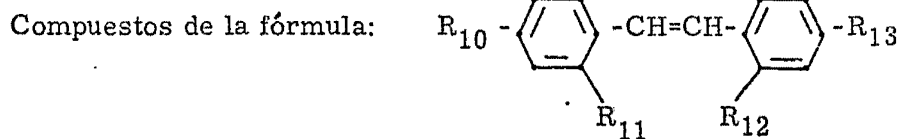
Compuestos preferidos de la serie de estilbeno

382984

están resumidos en la siguiente tabla:



TABLA I



	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}
a)		-H	-H	
b)		-CN	-CN	
c)		-SO ₃ H	-SO ₃ H	
d)		-SO ₃ H	-SO ₃ H	

382984

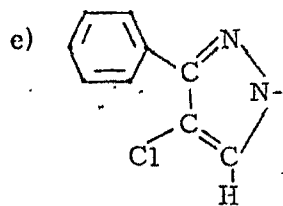


R₁₀

R₁₁

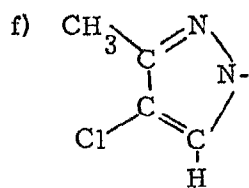
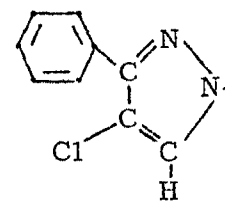
R₁₂

R₁₃



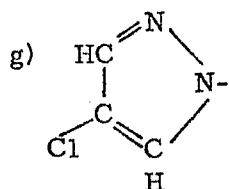
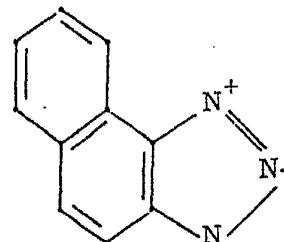
-SO₃H

-H



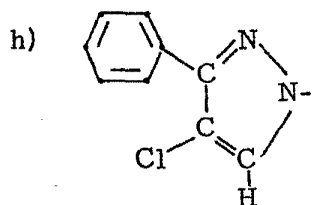
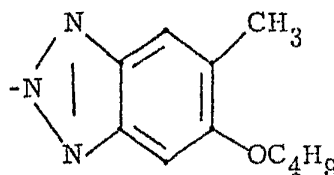
-SO₃H

-SO₃H



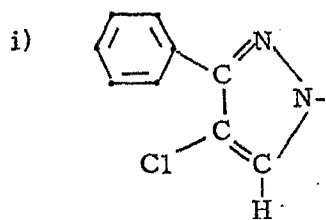
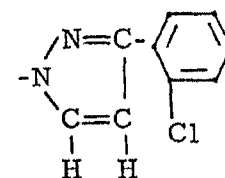
-SO₃H

-SO₃H



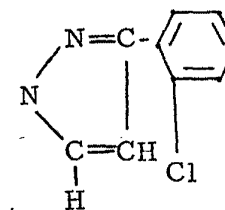
-SO₂NH₂

-SO₂NH₂



-SOOH

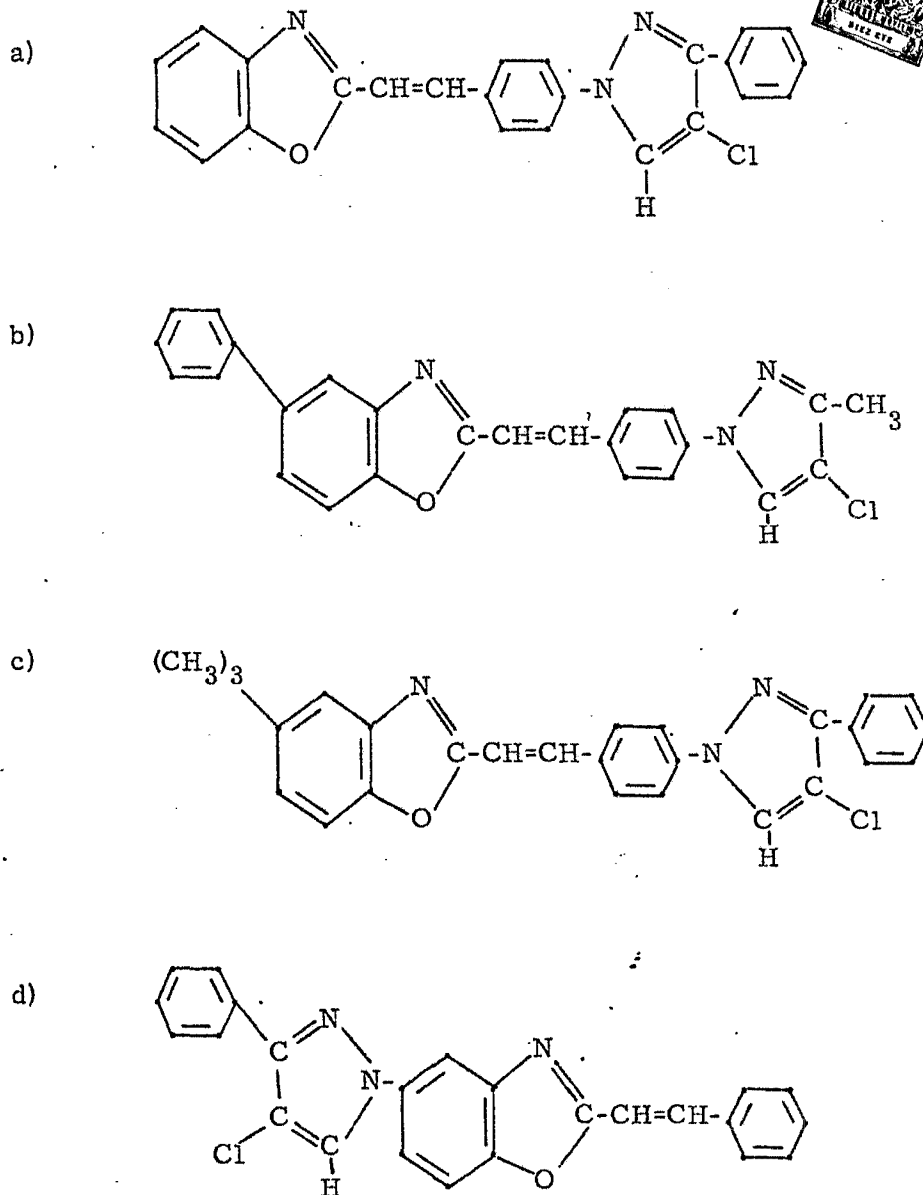
-SOOH



382984

Compuestos apropiados de la serie de estil-
benzazol son, por ejemplo, los indicados en la Tabla II:

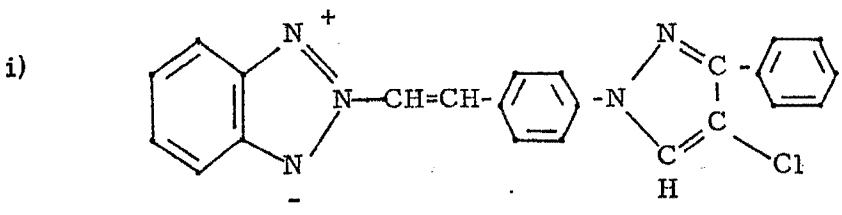
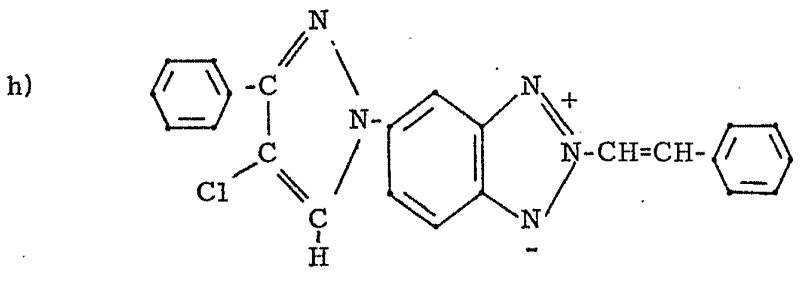
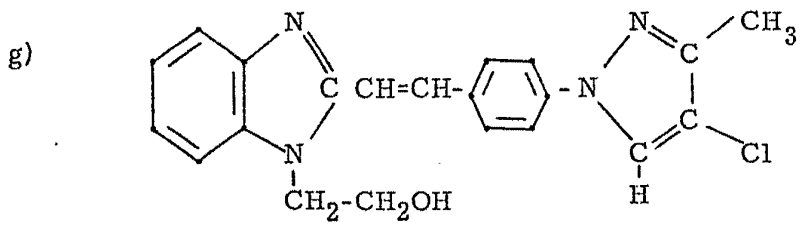
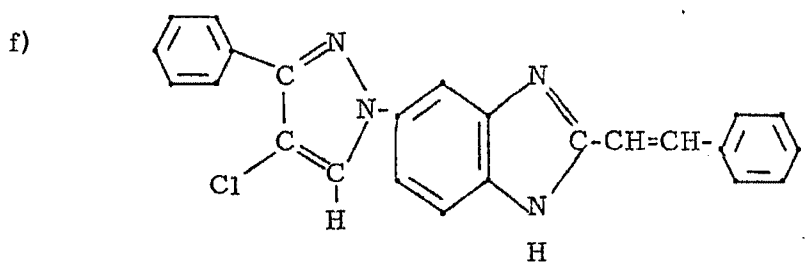
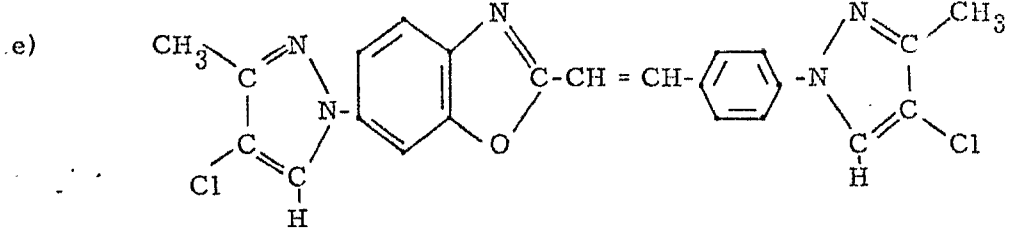
T A B L A II



382984



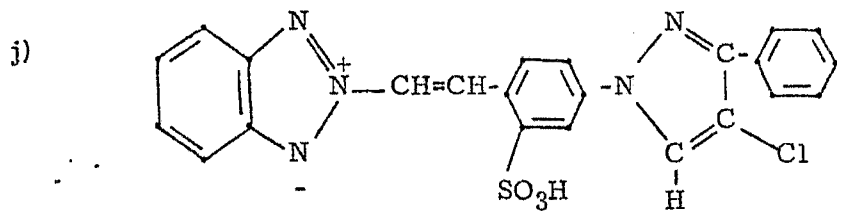
22



382984

1

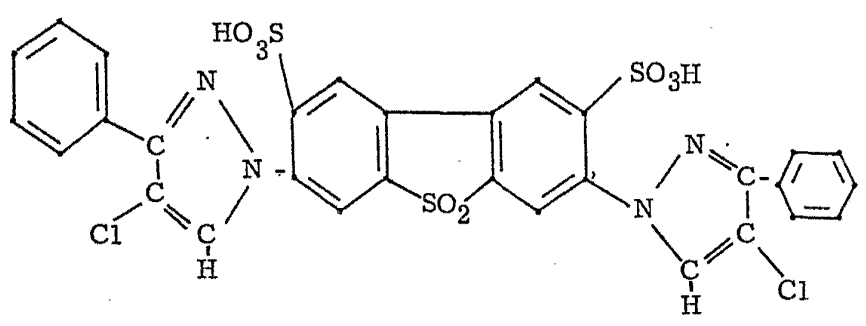
22



5

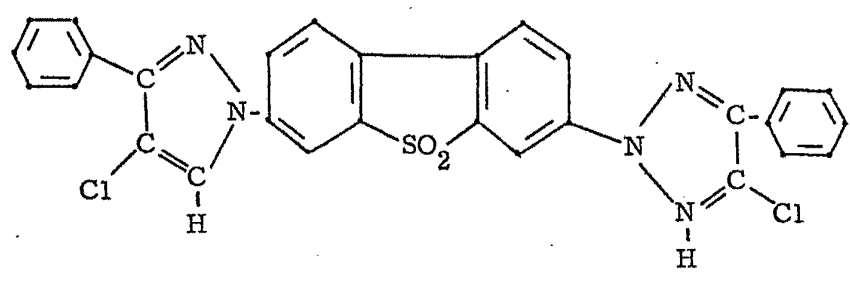
De la serie de la benzidinsulfona, son particularmente ventajosos los siguientes compuestos:

10



y

15



20

Compuestos apropiados de la serie de naftalimida están indicados en la Tabla III:

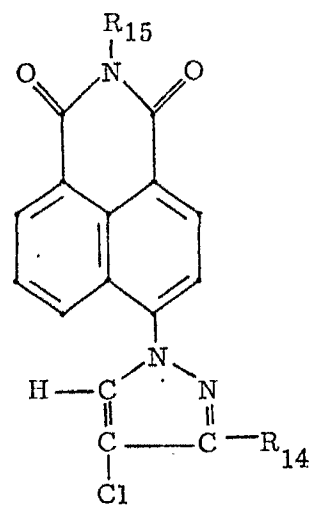
25

382984



TABLA III

Compuestos de la fórmula:



Nr.	R ₁₅	R ₁₄
1	n-C ₄ H ₉	H
2	C ₂ H ₅	CH ₃
3	n-C ₃ H ₇	CH ₃
4	CH ₂ CH ₂ OCOC ₃ H ₇ (n)	CH ₃

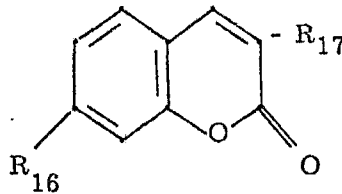
Compuestos apropiados de la serie de cumarina son, por ejemplo, los siguientes:

382984

TABLA IV



Compuestos de la fórmula:



Nr.	R ₁₆	R ₁₇
1		
2	"	
3	"	
4		
5		
6		"

382984



Nr.	R ₁₆	R ₁₇
7		
8		"
9		"
10		"
11	"	"
12		"

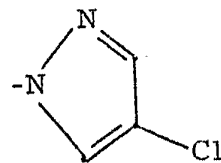
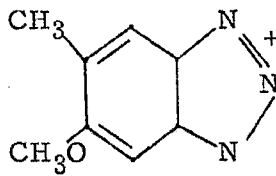
382984

22 AGO 1970
R17

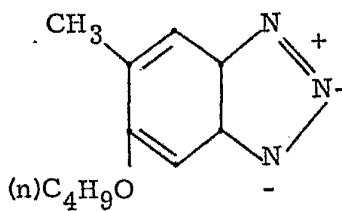
Nr.

R₁₆

13

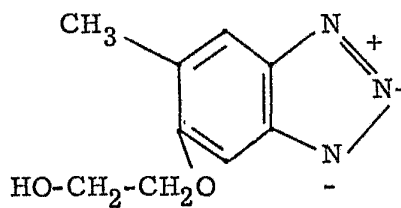


14



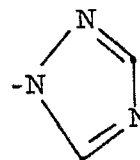
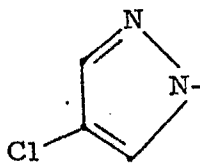
"

15

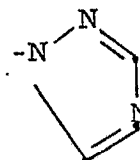
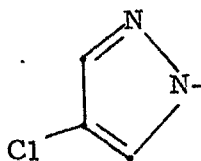


"

16



17



382984



22 AG 1947

Nr.	R ₁₆	R ₁₇
18		
19		
20	"	
21		
22		

382984

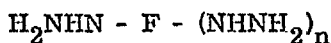
1

La preparación de los nuevos compuestos (I)

22 AGO. 1970

puede ser efectuada de distintas maneras:

A) Por reacción de hidracinas de la fórmula



(II)

5

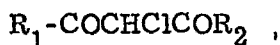
en la cual

F tiene el significado arriba indicado y

n representa uno de los números 0 y 1,

con compuestos de α -cloro- β -dicarbonilo de la fórmula general

10



(III)

en la cual

R_1 y R_2 tienen los significados arriba definidos.

Hidracinas apropiadas (II) son, por ejemplo:

15

4,4'-dihidracino-estilbeno, 4,4'-dihidracino-2,2'-dicianoestilbeno,
 2-[4-hidracinoestiril]-benzoxazol, 2-estiril-5-hidracino-benzoxazol,
 2-estiril-6-hidracino-benzoxazol, 2-(4-hidracinoestiril)-benzimidazol,
 1-metil-2-(4-hidracinoestiril)-benzimidazol, 2-(4-hidracinoestiril)-benzotriazol,
 2-estiril-5-hidracino-benzotriazol, 2,7-dihidracino-benzidinsulfona,
 ácido 2,7-dihidracino-benzidinsulfono-3,6-disulfónico,
 7-hidracino-3-fenilcumarina, 7-hidracino-3-[1,2,4-triazolil-(1)]-cumarina,
 7-hidracino-3-[4-cloropirazolil-(1)]-cumarina,
 7-hidracino-3-fenil-1-metil-carboestirilo, 4-hidracino-naftalimida,
 N-n-propil-4-hidracino-naftalimida.

25

Se obtienen las hidracinas (II) por reducción de

382984

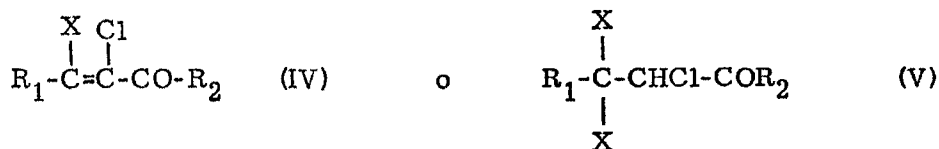


22 AGO

1 correspondientes sales de diazonio con cloruro de estaño bivalente,
 sulfito de sodio e hidrógeno o ditionito de sodio a temperaturas entre
 0° y 30°C.

5 La reacción procede, por lo general, a tempera-
 turas de aproximadamente 20 a 150°C, preferiblemente de un disolven-
 te, tal como N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etilen-
 glicol, éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monometí-
 lico de etilenglicol, dietilenglicol, agua, ácido clorhídrico al 10%,
 ácido acético.

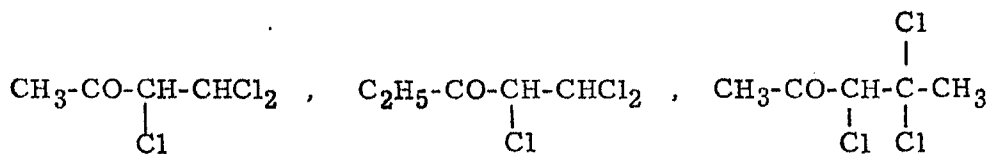
10 B) Por reacción de hidracinas de la fórmula (II) con compuestos de
 la fórmula general



15 en cuyas fórmulas

X representa halógeno, particularmente cloro, -OH, -O-alquilo,
 -O-arilo, -SO₃H, -SO₂-alquilo, -SO₂-arilo, un grupo amino
 eventualmente sustituido o un resto de amonio cuaternario.

20 Compuestos apropiados (IV) son, por ejemplo:



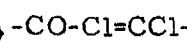
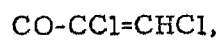
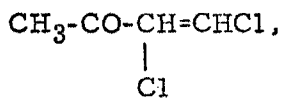
25

Compuestos apropiados (V) son, por ejemplo:

382984



1



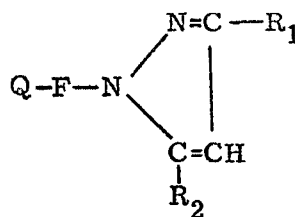
5

La reacción procede, por lo general, a temperaturas entre 20 y 160°C en dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etilenglicol, dietilenglicol, éter glicolmonometílico, acetato de éter glicolmonometílico, agua o ácido acético, eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácidos, tales como acetato de sodio o carbonato de potasio.

10

C) Por cloración de compuestos de la fórmula general

15



(VI)

en la cual

F, Q, R₁ y R₂ tienen los significados arriba indicados.

20

La cloración es efectuada, por ejemplo, con cloro o cloruro de sulfonilo en disolventes inertes, tales como tetracloruro de carbono o ácido clorhídrico a temperaturas de aproximadamente 0° a 100°C.

25

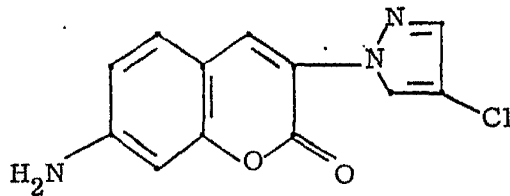
Compuestos (VI) apropiados se hallan descritos, por ejemplo, en la Patente norte-americana No. 3.362.958 y la Patente francesa No. 1.567.497.

382984

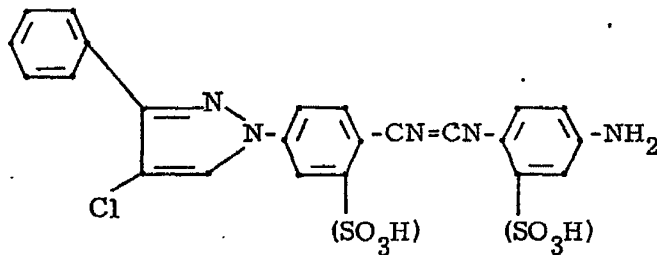


1 D) Por transformación de productos intermedios apropiados que
 contienen el resto P. Productos intermedios apropiados son, por
 ejemplo,

5



10



15 que pueden ser transformados en los agentes aclaradores, por ejemplo
 por acilación o triazolación.

Los nuevos agentes aclaradores ópticos de la fórmula (I) pueden ser aplicados para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos de elevado o bajo peso molecular; a título de ejemplo, sean mencionados los siguientes materiales:

20

Materiales orgánicos sintéticos de elevado peso molecular, por ejemplo, productos de polimerización a base de compuestos orgánicos conteniendo por lo menos una ligadura doble de carbono-carbono polimerizable, así como de los productos de transformación, tales como productos de reticulación, de injerto o de descomposición, diluciones de polimerizados, etc., tales como polimerizados

25

382984



1 a base de ácidos carboxílicos α, β -insaturados y sus derivados, de
olefinas-hidrocarburos, polimerizados a base de compuestos de vinilo
y de vinilideno, de hidrocarburos halogenados, productos de polimeri-
zación obtenibles por apertura de anillo, tales como poliamidas del
5 tipo de policaprolactama; además, polimerizados de formaldehido o
polímeros que son obtenibles tanto por poliadición, como también por
policondensación, tales como poliéteres, politioéteres, poliacetales,
tio-plásticos; productos de policondensación o precondensados a base
de compuestos bi- o polifuncionales con grupos condensables, sus
10 productos de homo-condensación y de co-condensación, tales como
por ejemplo, policondensados saturados (por ejemplo, polietilenteref-
talato) o policondensados insaturados (por ejemplo, policondensados
de ácido maleíco-dialcoholes, así como sus productos de reticulación
con monómeros de vinilo polimerizables); poliésteres, poliamidas
15 (por ejemplo, adipato de hexametilendiamina), resinas de maleinato,
resinas de melamina, resinas de fenol (novolacas), resinas de anili-
na, resinas de furano, resinas de carbamida o también sus precon-
densados y productos de estructura análoga, policarbonatos, resinas
de silicona y otros; productos de poliadición, tales como poliuretanos,
20 resinas epoxídicas; además, materiales orgánicos semisintéticos, ta-
les como ésteres de celulosa o ésteres mixtos (acetato, propionato),
nitrocelulosa, éter celulósico, celulosa regenerada o sus productos
de tratamiento posterior, plásticos de caseína, además, materiales
orgánicos naturales de origen animal o vegetal, por ejemplo a base de
25 celulosa o proteínas, tales como lana, algodón o seda.

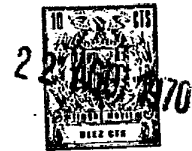


1 Los materiales orgánicos que entran en consideración
pueden estar presentes en los más diversos estados de elaboración y es-
tados de agregación, por ejemplo, como bloques, planchas o placas, re-
cortes, granulados, películas, hojas, lacas, cintas, revestimientos,
5 impregnaciones y recubrimientos o hilos, fibras, copos. Los citados
materiales, por otra parte, pueden existir también en las más diversas
formas de distribución o estados de agregación homogéneos o no homo-
géneos, por ejemplo, como polvos, soluciones, emulsiones, disper-
siones.

10 Los materiales fibrosos pueden estar presentes
como hilos sin fin, fibras cortas, copos, hebras, hilos textiles, he-
bras retorcidas, vellones de fibras o como tejidos textiles, materia-
les textiles compuestos, tejidos de punto y también como papeles, car-
tones o masas o pastas de papel, etc.

15 La aclaración de materiales textiles procede pre-
feriblemente con los agentes aclaradores en un medio acuoso como so-
lución o dispersión. En el caso dado, pueden agregarse agentes disper-
santes, tales como jabones, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos,
aminas grasas o fenoles alquílicos, lejías de desecho de sulfito de ce-
20 lulosa o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos even-
tualmente alquilados con formaldehído. La aclaración puede ser efec-
tuada en baño neutro, debilmente alcalino o ácido a temperaturas ele-
vadas. Los agentes aclaradores pueden ser aplicados también en solu-
ciones en disolventes orgánicos.

25 Los nuevos agentes ópticos pueden ser agregados



1 a respectivamente incorporados en los materiales también antes de su
configuración o moldeo o durante de su configuración. Así, por ejem-
plo, en la producción de películas, hojas, cintas o cuerpos configurados,
pueden agregarse los mismos a la masa a prensar o a la masa de mol-
5 deo por inyección o se los pueden disolver o dispersar en la masa a hi-
lar. Los agentes aclaradores ópticos pueden ser agregados también
a los componentes de partida, a las mezclas de reacción o a los produc-
tos intermedios para la producción de materiales orgánicos sintéticos
o semi-sintéticos, vale decir, también antes de reacción química o du-
10 rante la reacción química, por ejemplo en una policondensación, poli-
merización o poliadición.

Los nuevos agentes aclaradores se distinguen
por una resistencia particularmente buena a cloritos.

15 La cantidad de los nuevos agentes aclaradores a
aplicar según la invención, calculada sobre el material a aclarar ópti-
camente, puede variar dentro de límites amplios. Por lo general, se
aplican cantidades de entre 0,01 y 0,2% en peso.

Los nuevos agentes aclaradores pueden ser apli-
cados también, por ejemplo, en las siguientes formas:

- 20 a) En mezclas con colorantes o pigmentos o como aditivo a baños de
teñir, pastas de estampado, de estampado cáustico o de estampado en
reserva. Además, también para el tratamiento posterior de teñiduras,
estampados o estampados cáusticos.
- b) En mezclas con las llamadas sustancias portadoras "carriers",
25 con agentes antioxidantes, agentes protectores contra la luz, agentes

382984



1 estabilizadores térmicos, agentes químicos de blanqueo o como aditivo
a baños de blanqueo.

5 c) En mezcla con agentes de reticulación, con agentes de apresto,
tales como almidón y aprestos sintéticamente preparables. Los produc-
tos según la invención pueden ser agregados ventajosamente a los baños
utilizados para lograr un acabado inarrugable.

10 d) En combinación con detergentes. Los detergentes y los agentes
aclaradores pueden ser agregados separadamente a los baños de lavar
a utilizar. También es ventajosamente emplear detergentes que contie-
nen los agentes aclaradores mezclados con ellos. Como detergentes
son apropiados, por ejemplo: jabones, sales de detergentes de sulfona-
tos, tales como por ejemplo, benzimidazoles sulfonados sustituidos en
el átomo de carbono en la posición 2 por radicales alquilo de elevado
peso molecular; además, sales de ésteres de ácido monocarboxílico
15 del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos de elevado peso molecu-
lar; además, sales de sulfonatos de alcoholes grasos, ácidos alquilaril-
sulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos de elevado pe-
so molecular con ácidos oxi- o aminosulfónicos alifáticos. Finalmente
pueden aplicarse detergentes no ionógenos, por ejemplo, éteres poli-
20 glicólicos que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos de ele-
vado peso molecular, fenoles alquílicos y aminas grasas.

25 e) En combinación con materiales de vehículo polímeros (produc-
tos de polimerización, policondensación o poliadición), en los cuales
los agentes aclaradores, eventualmente además de otras sustancias,
están incorporados en forma disuelta o dispersada, por ejemplo, en

382984



1 el caso de medios de recubrimiento, de impregnación o de ligadura
(soluciones, dispersiones, emulsiones) para materiales textiles, ve-
llones, papel, cuero.

Ejemplo 1

5 Un tejido de algodón es movido moderadamente
en un baño, en la relación de baño de 1 : 20, a 70-80°C durante 30
minutos. El baño contiene por litro 0,06 g del agente aclarador c)
de la Tabla 1, y 2 g de clorito de sodio. Subsiguientemente, el tejido
es enjuagado y secado. Sufrió una aclaración tirante a azul; los efec-
10 tos de aclaración muestran una buena resistencia a la luz

El agente aclarador utilizado fué preparado de
la siguiente manera: 40 g (0,1 mol) de ácido 4,4'-dihidracinoestilben-
2,2'-disulfónico son disueltos, bajo adición de álcali, en 450 cm³ de
agua. En la solución se distribuye bajo agitación una solución de 44 g
15 de α, β -dicloro-acrilofenona en 300 cm³ de éter monometílico de
etilenglicol y se calienta la mezcla durante 2 horas a la temperatura
de ebullición con reflujo. Entonces se ajusta el valor pH a 6 y se ca-
lienta todavía durante 4 horas a la temperatura de ebullición, corri-
giéndose de vez en cuando el valor pH a 6 por adición de una solución
20 de sosa. Con el enfriamiento se separa un material amarillo que es
recogido por succión y redisuelto en agua / éter monometílico de etil-
englicol. Con el mismo resultado pueden aplicarse los agentes acla-
radores d), f) y g) de la Tabla I para aclarar tejidos de algodón.

25

382984

22 AGO. 1970

1

Ejemplo 2

Un tejido de poli- ϵ -caprolactama es movido moderadamente, en la relación de baño de 1 : 40, a 80-90°C en un baño que por litro contiene 0,2 g del agente aclarador h) de la Tabla I, durante 30 minutos. Después del enjuague y del secamiento, el tejido queda excelentemente aclarado. Los efectos de aclaración son estables frente a una solución alcalina de hipoclorito de sodio.

5

10

El agente aclarador fué obtenido por transformación del agente aclarador c) de la Tabla I en cloruro disulfónico mediante pentacloruro de fósforo y por reacción del cloruro disulfónico con amoníaco.

Ejemplo 3

15

Se lava ropa blanca de algodón o de poliamida en presencia de un detergente corriente en el comercio en la relación de baño de 1 : 20 a 60-90°C bajo adición de 0,1 g/litro del agente aclarador e) de la Tabla I o del agente aclarador j) de la Tabla II. Después del enjuague y del secamiento, la ropa queda excelentemente aclarada. Los efectos de aclaración no son disminuídos por la adición de una solución de hipoclorito de sodio a la lejía de lavar.

20

El agente aclarador e) de la Tabla I se prepara a partir de ácido 4,4'-dihidracinoestilben-2-sulfónico y de α, β -dicloro acrilofenona, análogamente al agente aclarador c) de la Tabla I.

25

El agente aclarador j) de la Tabla II es obtenido a partir de 4-hidracino-2-sulfo-estiril)-2-benzotiazol y de α, β -dicloroacrilofenona en agua/éter monometílico de glicol en presencia

382984

1 de acetato de sodio.



Ejemplo 4

5 Se mezcla 1 kg de copos de jabón con 1 g del agente aclarador d) de la Tabla I y se elabora la mezcla en pedazos de jabón que entonces a la luz del día tienen un aspecto de excelente blancura.

El agente aclarador d) de la Tabla I es preparado por sulfonación del agente aclarador c) de la Tabla I con ácido sulfúrico concentrado a 100-120°C.

10 Ejemplo 5

Fibras de poliacrilonitrilo son introducidas, en la relación de baño de 1 : 40, en un baño acuoso que por litro contiene 1 g de ácido oxálico, 1 g de clorito de sodio, así como 0,1 g del agente aclarador 20) Tabla IV. El baño es llevado a la ebullición dentro de 20 minutos y es mantenido a esta temperatura durante 45 a 60 minutos. Subsiguientemente, las fibras de poliacrilonitrilo son enjuagadas y secadas. Las fibras quedan entonces excelentemente aclaradas.

20 El agente aclarador utilizado fué preparado de la siguiente manera:

Se disolvieron 59 g de 7-[3-metil-pirazolil-(1)]-3-[1,2,4-triazolil-(1)]-cumarina en 500 cm³ de ácido clorhídrico concentrado. Entonces a 30°C se agregó gota a gota una solución de 7,5 g de clorato de sodio en 75 cm³ de agua. Al cabo de media hora, se vertió el contenido del matraz sobre 1 kg de hielo, la

25



1 solución obtenida fué casi neutralizada con lejía sódica al 45%. El ma-
terial precipitado fué recogido por succión, lavado con agua, secado
y redissuelto en 1,2-diclorobenceno. Así se obtienen 45 g de 7-[3-
metil-4-cloro-pirazolil-(1)]-3-[1,2,4-triazolil-(1)]-cumarina del
5 P.f. = 281-283°C como cristalitas de color amarillo claro (agente aclara-
rador 19 de la Tabla IV).

En una solución de 25 g del agente aclarador 19
de la Tabla IV en un litro de 1,2-diclorobenceno en ebullición se dis-
tribuyen 10 g de sulfato de dimetilo. Al cabo de poco tiempo se preci-
10 pita sulfato metílico de 7-[3-metil-4-cloro-pirazolil-(1)]-3-[4-
metil-1,2,4-triazol-(1)-il]-cumarina (agente aclarador 20 de la
Tabla IV) que funde a 237-240°C.

Ejemplo 6

Un tejido producido a partir de ácido tereftálico
15 y glicol, es tratado, en la relación de baño de 1 : 40, en un baño que
por litro contiene 1 g de sulfonato de alcohol oleílico, 0,75 g de ácido fór-
mico y 0,06 g del agente aclarador 2) de la Tabla III o 0,05 g del agen-
te aclarador 6) de la Tabla IV. Subsiguientemente se calienta el baño
a la temperatura de ebullición y se lo mantiene a esta temperatura du-
rante 30 a 60 minutos. Después del enjuague y del secamiento, las fi-
20 bras de poliéster muestran una aclaración excelente.

El agente aclarador 2) de la Tabla III fué obte-
nido de la siguiente manera:

Se disolvieron 31 g de N-etil-4-[3-metil-pira-
25 zolil-(1)]-naftalimida en 500 cm³ de ácido clorhídrico concentrado.



1 A 30°C se agregó gota a gota una solución de 4 g de clorato de sodio
en 30 cm³ de agua, al cabo de una hora se vertió el contenido del ma-
traz sobre 2 kg de hielo, se recogió por succión el material precipi-
tado y se lo lavó con agua hasta la reacción neutra. La N-etil-4-[3-
5 metil-4-cloro-pirazolil-(1)]-naftilimida, redisuelta, después del se-
camiento, en n-butanol (agente aclarador 2) de la Tabla III funde a
192-194°C.

El agente aclarador 6) de la Tabla IV fué sin-
tetizado de la siguiente manera:

10 Se agitan 1,14 kg de ácido pirazolil-(1)-acético
en 6 litros de ácido clorhídrico concentrado. A 30°C se instila debajo
de la superficie una solución de 324 g de clorato de sodio en 1,35 kg
de agua y entonces se agita todavía durante 30 minutos. Se diluye la
mezcla con hielo hasta 18 litros y se recoge por succión el material
15 precipitado. Después de lavar la torta de filtración y de secarla a
120°C, se obtienen 1,068 kg de ácido 4-cloro-pirazolil-(1)-acético
del P.f. = 160°C.

Se calientan 2,04 kg de anhídrido de ácido acé-
tico, 1,016 kg de 4-acetilaminosalicilidenaniína, 0,41 kg de acetato
20 de sodio anhidro y 0,803 kg de ácido 4-cloro-pirazolil-(1)-acético
durante 15 horas a 145°C. Entonces se deja bajar la temperatura de
la masa fundida a 90°C, se la mezcla con 4 kg de hielo y se recoge
por succión la 7-acetilamino-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina
que se precipitó después del enfriamiento hasta 20°C. Se lava la tor-
ta de filtración con 4 kg de acetona. Después del secamiento se ob-
25

382984



22

1 tienen 0,847 kg de 7-acetilamino-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina en forma de cristaliticos parduzcos del P.f. = 288-290°C.

5 Se agitan 92 g de 7-acetilamino-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina en 180 cm³ de ácido sulfúrico al 78% durante una hora a 100°C. Entonces se enfria la mezcla hasta 20°C, se distribuyen en ella 600 cm³ de ácido acético glacial y se la somete a +16°C a una diazotación con una solución de 21 g de nitrilo de sodio en 100 cm³ de agua. Al cabo de 3 horas se enfria la solución de sal de diazonio hasta 0°C y se agrega una solución de 136 g de cloruro de estaño bivalente en 300 cm³ de ácido clorhídrico concentrado. Al cabo de una hora se recoge por succión el material amarillo precipitado, se lo suspende en 2 litros de agua y se ajusta la suspensión a la condición amoniacal. Después de recoger por succión, de lavar con agua y de secar, se obtienen 93 g de 7-hidracino-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina del P.f. = 209°C (descomposición).

15 Se calientan 14 g de 7-hidracino-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina en 100 cm³ de metilglicol con 8 g de dimetil-acetal de 3-cetobutiraldehido con reflujo durante 4 horas bajo agitación. Entonces se introducen 5 cm³ de ácido clorhídrico concentrado y se calienta todavía durante 2 horas a la temperatura de ebullición. El material precipitado después del enfriamiento es recogido por succión, lavado con metanol y redissuelto en acetato de éter monometílico de glicol/carbón activo. Así se obtienen 11 g de 7-[3-metil-pirazolil-(1)]-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina (agente aclarador 6, 20 Tabla IV) del P.f. = 241-244°C.

25

382984

22 AGO



Ejemplo 7

1 Un tejido de fibras de poliéster es impregnado
en una solución acuosa que contiene por litro 1 g del agente aclarador
12) de la Tabla IV, 2 g de un agente dispersante corriente en el comer-
5 cio y 1 g de un agente humectante corriente en el comercio. Entonces
el tejido es exprimido hasta un aumento de peso de 100%, subsiguien-
temente es secado y calentado durante 20 segundos a 190°C. El teji-
do así tratado muestra, en comparación con un tejido no tratado, una
fuerte aclaración de una muy buena resistencia a cloritos y a la luz.

10 El agente aclarador aplicado fué preparado de
la siguiente manera: 30,5 g de 7-acetilamino-3-[4-cloro-pirazolil-
(1)]-cumarina, cuya preparación está descripta en el Ejemplo 6,
fueron agitados en 60 cm³ de ácido sulfúrico al 78% durante una hora
a 100°C. Se diluyó la solución a 100°C con 200 cm³ de ácido acético
15 glacial y se la diazota a 16°C con una solución de 7 g de nitrito de so-
dio en 30 cm³ de agua. Al cabo de una hora, a la solución de sal de
diazonio se agregó una solución de 15 g de 2-amino-naftalina en 200 cm³
de ácido acético glacial. Bajo enfriamiento con hielo se ajustó la mez-
cla con lejía sódica concentrada a un valor pH de 3 y se la agita duran-
20 te 3 horas. Entonces se recogió por succión el colorante o-amino-azói-
co rojo precipitado, se lo lavó con agua y se lo secó.

25 38,5 g de este colorante son disueltos en 600 cm³
de piridina caliente y en la solución a 90°C se distribuyen 40 g de ace-
tato de cobre bivalente. Cuando haya desaparecido el color rojo del
colorante, se vierte el contenido del matraz sobre una mezcla de 400 g

382984



1 de hielo y 700 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, se recoge por suc-
 ción el material precipitado y, después del lavado con agua, se lo seca.
 Después de la redisolución en 1,2,4-triclorobenceno o en sulfóxido de
 dimetilo, se obtiene la 7-[nafto[1,2:d]-triazolil-(2)]-3-[4-cloro-
 5 pirazolil-(1)]-cumarina (agente aclarador 12) de la Tabla IV) del
 P. f. = 266-268°C.

Ejemplo 8

En un autoclave con agitador de una capacidad
 de 20 litros, se mezclan 6 kg de éster dimetílico de ácido tereftálico
 y 5 litros de etilenglicol con 0,05% de acetato de zinc y 0,01% de 7-
 10 [5-β-hidroxi-6-metil-benzotriazolil-(2)]-3-[4-cloro-pirazolil-
 (1)]-cumarina (agente aclarador 15) de la Tabla IV). Bajo agitación
 se caliente el autoclave a 180°C, con lo que a aproximadamente 150°C
 se produce una reesterificación bajo disociación de metanol. El me-
 15 tanol disociado es eliminado por destilación mediante un refrigerador
 de reflujo. Al cabo de una hora se aumenta la temperatura a 200°C
 y al cabo de otros 45 minutos a 220°C. Al cabo de en total 2 horas
 45 minutos queda terminada la reesterificación, asciende la cantidad
 del metanol disociado a por lo menos 2,4 litros. Ahora se transfiere
 20 el producto para la precondensación mediante presión de nitrógeno a
 otro autoclave de una capacidad de 20 litros que fué calentado a 275°C.
 Durante la precondensación se hace pasar el glicol en exceso directa-
 mente por un refrigerador y se lo recoge. Al cabo de 45 minutos se
 aplica primeramente un vacío debil que en el transcurso de otros 45
 25 minutos es aumentado a menos de 1 mm Hg. La velocidad de agitación

1 es bajada de 60 r.p.m. a 40 r.p.m. Al cabo de 2 horas y media a con-
tar del momento en que se ha alcanzado una presión de 1 mm Hg, que-
da terminada la policondensación. Se hace pasar el producto sobre
una cubeta de hilar y se lo corta. Se obtiene un material excelentemen-
5 te aclarado de una excelente resistencia a la luz.

El agente aclarador empleado fué preparado de la siguiente manera: 30,5 g de 7-acetilamino-3-[4-cloro-pirazolil-(1)]-cumarina fueron saponificados y diazotados, como se ha indica- do en el Ejemplo 7. A un valor pH de 3, se sometió la sal de diazonio a la copulación sobre 18 g de 2-β-hidroxietoxi-4-amino-tolueno. El colorante o-amino-azóico rojo secado fué triazolado a 90°C en piri- dina con 40 g de acetato de cobre bivalente. Después de la redisolución del producto en bruto en 1,1,2,2-tetracloroetano, se obtienen 39 g del agente aclarador 15) de la Tabla IV, P. f. = 277-278°C.

15 Ejemplo 9

Fibras de polipropileno que tienen un aspecto amarillento, son sumergidas, en la relación de baño de 1 : 40, en un baño acuoso que por litro contiene 0,075 g del agente aclarador i) de la Tabla II y 0,5 g de un sulfonato de alquilnaftalina corriente en el comercio. Entonces dentro de 10 minutos se eleva la temperatura del baño a 90-95°C y se mantiene el baño a esta temperatura durante 30 minutos. Después del secamiento, las fibras de polipropileno mues- tran un aspecto puramente blanco. El efecto de aclaración tiene una buena resistencia a la luz y a cloritos.

25 El agente aclarador fué obtenido por reacción

382984



1 de 2-(4-hidracinoestiril)-benzotriazol con α, β -dicloroacrilofenona en metilglicol en presencia de acetato de sodio.

Ejemplo 10

5 En 1000 g de cloruro de polivinilo blando opaco, mediante cilindros, se incorpora 1 g del agente aclarador 3) de la Tabla III. El material queda excelentemente aclarado y muestra un matiz blanco neutro.

10 Se obtiene el agente aclarador 3) de la Tabla III, si se somete N-propil-4-[3-metil-pirazolil-(1)]-naftalimida a la cloración en forma análoga a la preparación del agente aclarador 2) de la Tabla III.

Ejemplo 11

15 En 1000 g de una laca incolora de éster celulósico se disuelven 0,6 g del agente aclarador 4) de la Tabla III. Se aplica la laca en una capa delgada a una base incolora. Después del secamiento, se obtienen excelentes efectos de aclaración tirante a rojo.

20 El agente aclarador 4) de la Tabla III es obtenido por cloración de N- β -hidroxietil-4-[3-metil-pirazolil-(1)]-naftalimida, realizada análogamente a aquella en la preparación del agente aclarador 2) de la Tabla III, y por esterificación del grupo hidroxilo de la N- β -hidroxietil-4-[3-metil-4-cloro-pirazolil-(1)]-naftalimida obtenida, por ejemplo con anhídrido de ácido butírico.

25

382984



22 AGO

N O T A

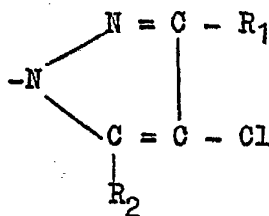
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

- 5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 23 de agosto de 1969, nº P 19 42 926.6, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
- 10. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la preparación de compuestos de 4-cloropirazolilo-(1); caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos de 4-cloropirazolilo-(1), de la fórmula general:



- 20. en la cual P representa un resto



25

que está ligado con un átomo de carbono del resto F y en

382984

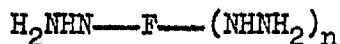
cuya fórmula;

R_1 y R_2 representan miembros del grupo consistente en hidrógeno, radicales alquilo con 1 a 17 átomos de carbono y los radicales cicloalquilo, aralquilo y arilo;

5.

F significa el resto de un sistema fluorescente, y Q representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y un resto P ligado con un átomo de carbono del resto F , caracterizado porque se hacen reaccio

10. nar hidracinas de la fórmula:



en la cual:

F tiene el significado arriba indicado, y

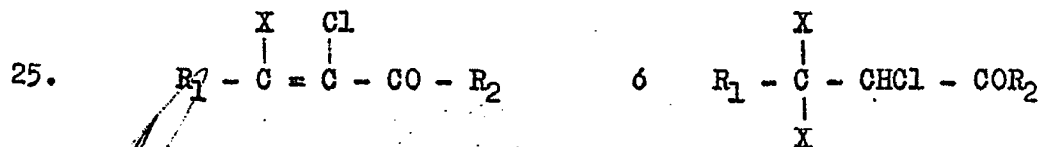
15. n representa los números 0 y 1, con compuestos de α -cloro- β -dicarbonilo de la fórmula general:



en la cual:

20. R_1 y R_2 tienen los significados arriba definidos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las hidracinas de la fórmula indicada se hacen reaccionar con compuestos de las fórmulas:





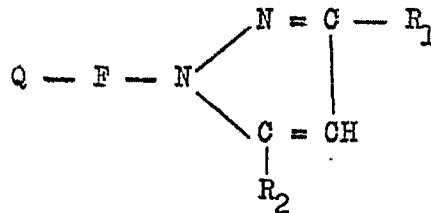
en las cuales:

R_1 y R_2 tienen los significados en la reivindicación 1, y X representa halógeno, particularmente cloro, -OH, -O-alquilo, -O-arilo, -SO₃H, -SO₂-alquilo, -SO₂-arilo, un

5. grupo amino eventualmente sustituido ó un resto amonio cuaternario.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se someten a cloración compuestos de la fórmula:

10.



15. en la cual F, Q, R_1 y R_2 tienen los significados anteriormente indicados.

4.- Procedimiento para la preparación de compuestos de 4-cloropirazolilo-(1); tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid, 22 AGO. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

382984