

385693

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3115.

1050/Dr.Po/K1.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>D</u>



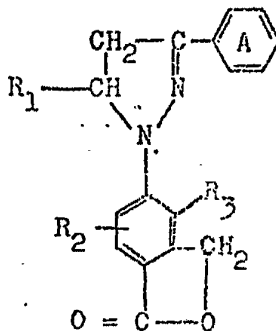
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS
DE PIRAZOLINA.

=====
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

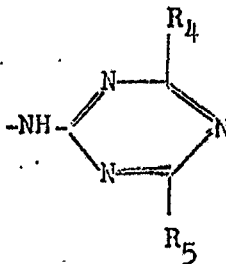
=====
El objeto de la invención es un procedimiento para
la obtención de nuevos compuestos de pirazolina de fórmula



en la que R₁ significa un átomo de hidrógeno ó un resto
alquilo ó arilo, en caso dado sustituido, R₂ significa

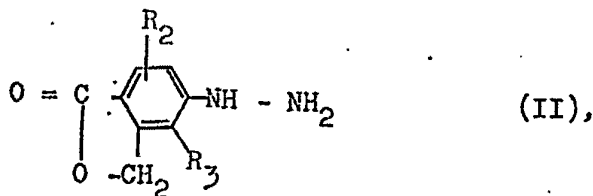


5. un átomo de hidrógeno ó de halógeno ó un resto alquilo, en caso dado sustituido y R_3 significa un átomo de hidrógeno ó de halógeno, ó un resto alquilo, en caso dado sustituido, y el núcleo A puede llevar sustituyentes de la serie de los átomos de halógeno, de los restos alquilo, alcoxi ó -NH-acilo, en caso dado sustituidos, ó restos de fórmula



10. donde R_4 y R_5 , independientes entre sí, significan en cada caso un grupo amino, en caso dado mono- ó di-sustituido, un resto alcoxi ó fenoxi, en caso dado sustituido, ó el grupo fenilo.

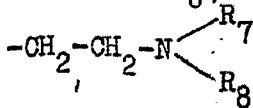
El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque 1 mol de un compuesto de hidrazina de fórmula



15. se hace reaccionar con 1 mol de un compuesto de fórmula



en la que R_6 significa $-\text{CH}=\text{CH}-R_1$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Hal}$ ó





y R_7 y R_8 significan, en cada caso, un átomo de hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular, ó junto con el átomo de nitrógeno forman un heterociclo.

- Como átomos de halógeno entran en consideración, por ejemplo, los átomos de cloro, bromo ó fluor. Restos alquilo, en caso dado sustituidosson, por ejemplo, restos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 12 y en especial con 1 a 5 átomos de carbono, que como sustituyentes pueden llevar, por ejemplo, grupos hidroxilo, alcoxi ó ciano, ó átomos de halógeno ó también grupos fenilo, en caso dado sustituidos. Como ejemplos se pueden mencionar los siguientes: Etilo, metilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-amilo, iso-amilo, sec.-amilo, terc.-amilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, cetilo, estearilo, oleilo, dándose preferencia aquí a los de bajo peso molecular, es decir, con aproximadamente 5 átomos de carbono; además 2-hidroxietilo, 2- ó 3-hidroxipropilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, 3-metoxipropilo, 2-ciano-etilo, 2-cloroetilo, trifluormetilo, 2,2-difluoretilo, bencilo ó feniletilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los grupos alcoxi son preferentemente de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-butoxi.

- Como restos arilo entran en consideración, por ejemplo, los restos naftaleno, difenilo y, especialmente los restos fenilo, que asimismo pueden llevar sustituyentes, tales como grupos alquilo ó alcoxi inferior, hidroxilo, grupos ciano ó átomos de halógeno. Como ejemplos se pueden mencionar el naftilo-1, naftilo-2, 4-difenililo, fenilo,
- 25.
- 30.

385693

19



- 4 -

- 2-, 3- ó 4-metilo, 4-etilo, 4-isopropilo, 4-terc.- butilo, 4-n-butilo, 4-terc.-amilfenilo, 2- ó 4-metoxi- ó -etoxi-fenilo, 2-, 3- ó 4-clorofenilo, 4-bromo- ó 4-fluorfenilo, 2,4-, 2,5-, 2,6- ó 3,5-dimetilfenilo, 4-cianofenilo, 4-hidroxifenilo.

5.

Los restos acilo se derivan de ácidos carboxílicos, por ejemplo, de la serie alifática, aromática, cicloalifática ó heterocíclica, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido octánico, ácido 2-etilhexánico, ácido decánico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, como ácidos carboxílicos alifáticos saturados; ácido acrílico, ácido crotonico, ácido oléico, como ácidos carboxílicos alifáticos insaturados;

10.

15.

ácido fenilacético, ácido fenoxiacético, ácido fenoxipropiónico como ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos; ácido ciclohexilcarboxílico como ácido carboxílico cicloalifático; además el ácido benzóico y sus derivados alquílicos, tales como el ácido 4-metil-, -etil- ó -isopropilbenzóico, los derivados halogenados, tales como el ácido 2- ó 4-clorobenzóico, ácido 4-bromobenzóico, ácido 1- ó 2-naftóico, ácido difenil-4-carboxílico como ácidos carboxílicos aromáticos; ácido nicotínico, ácido isonicotínico, ácido picolínico, como ácidos carboxílicos heterocíclicos.

20.

25.

Otros restos acilo son los derivados de ácidos sulfónicos, por ejemplo, de ácidos sulfónicos alifáticos, tales como los ácidos alcanosulfónicos (ácidos metano-, etano-, propano-1-, propano-2-, n-butano-1-, n-hexano-1-, n-octano-1-sulfónicos) ó ácidos alquenosulfónicos (ácido

30.



- vinil-sulfónico), de ácidos sulfónicos aromáticos (ácido benceno-, 2- ó 4-metilbenceno-, 4-clorobenceno-, 2- ó 4-metoxi- ó -etoxibenceno-, 2,4- ó 2,5-dimetilbenceno-, 4-terc.-butilbenceno-sulfónico, ácido naftalen-1- ó -2-sulfónico, ácido difenil-4-sulfónico, ácido difenilóxido-4-sulfónico) ó de ácidos sulfónicos heterocíclicos (ácido piridin-3-sulfónico) ó también de ácidos aminosulfónicos (ácido dimetilamino-, dietilamino-, morfolino-, piperidino-sulfónico).
- 5.
10. Otros restos acilo son los derivados de los ésteres clorocarbónicos, por ejemplo, de la serie alifática, cicloalifática ó aromática, por ejemplo, el clorocarbonato de metilo, de etilo, de n-propilo, de n-butilo, de iso-amilo, de n-hexilo, de 2-etilhexilo, de n-octilo, de n-decilo, de n-dodecilo, el clorocarbonato de bencilo y de feniletilo, el clorocarbonato de ciclohexilo, de 4'-metilciclohexilo, el carbonato de fenilo, de 2'-, 3'- ó 4'-metilfenilo, de 2', 4'-dimetilfenilo, de 2',5'-dimetilfenilo, de 4'-n-butilfenilo, de 4'-terc.-butilfenilo, de 4'-terc.-amilfenilo, de 4'-terc.-octilfenilo de 4'-clorofenilo, de 4'-bromofenilo, de 4'-metoxi- ó 4'-etoxi-fenilo, de naftilo-1', de naftilo-2', de difenililo-4', de quinolino-8.
- 15.
- 20.
25. Como grupos amino mono- ó di-sustituídos, R_4 y R_5 , por ejemplo, representan restos de amina alifáticas primarias o secundarias; tales como metilamina, etilamina, n-butilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, n-dodecilamina, cetilamina, estearilamina, oleilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-butilamina, 2-hidroxi-etilamina, 2- ó 3-hidroxi-propilamina, bis-(2-hidroxi-etil)-amina, bis-(2-hidroxi-
- 30.



- propil)-amina, 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-metoxipropilamina, 4-metoxibutilamina, benzilamina, feniletilamina; restos de aminas cicloalifáticas, tales como ciclohexilamina, ciclooctilamina, 4-metil-ciclohexilamina,
5. di-ciclohexilamina; restos de aminas aromáticas tales como aminobenceno, 1-amino-2-, -3- ó -4-metil-, -metoxi-, etoxi- ó -clorobenceno, 1-amino-4-etil-, -4-n-propil-, -4-isopropil-, -4-n-butil-, -4-terc-butil-, -4-terc.-octil-, -4-n-dodecilbenceno, 1-amino-4-bromo-, -4-fluor-,
10. -4-ciano-benceno, 1-amino-2,4-, -2,5-, -2,6- ó -3,5-dimetilbenceno, 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno, 1-amino- ó 2-aminonaftaleno, 4-amino-difenilo, 4-aminodifenilamino, óxido 4-aminodifenílico, N-metil-, N-etil-, N-2'-hidroxi-etilamino-benceno; restos de aminas heterocíclicas tales
15. como 2-, 3- ó 4-aminopiridina, piperidina, pirrolidina, hexametenimina ó morfolina.

Como restos alcoxí ó fenoxi, en caso dado sustituidos, se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes:

- metoxi, etoxi, n- ó iso-propoxi, n- ó iso-butoxi,
20. n-amiloxi, n-octiloxi, 2-etilhexiloxi, n-deciloxi, n-dodeciloxi, cetiloxi, esteariloxi, oleiloxi, 2-metoxietoxi, 2-etoxi-etoxi, 2-n-butoxi-etoxi, 2-metoxi-propoxi, 4-metoxibutoxi, 2-(2'-metoxi-etoxi)-etoxi, 2-(2'-etoxi-etoxi)-etoxi, 2-(2'-n-butoxi-etoxi)-etoxi, fenoxi, 2-, 3- ó
25. 4-metilfenoxi, 2-, 3- ó 4-clorofenoxi, 4-bromofenoxi, 3- ó 4-metoxi- ó 4-etoxifenoxi, 2,4-, 2,5- ó 3,5-dimetilfenoxi, 4-cloro-3-metilfenoxi, 2-isopropil-5-metilfenoxi.

- R₇ y R₈ pueden formar junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo, tal como, morfolino, piperidino, pirrolidino ó hexametenimino.
- 30.



- La reacción del compuesto hidrazina de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se efectúa preferentemente en un disolvente inerte, por ejemplo, en un alcohol de bajo peso molecular (metanol, etanol, isopropanol, n-propanol), en un éter (dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-di-etoxietano), en un éter-alcohol (2-metoxietanol, 2-etoxi-etanol, 2-n-butoxietanol, 2-(2'-metoxi-etoxi)-etanol, 2,(2'-etoxi-etoxi)-etanol, 2-(2'-n-butoxi-etoxi)-etanol), en un glicol (etilenglicol, propilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, di-tioetilenglicol, glicerina), en un ácido carboxílico orgánico inferior (ácido acético, ácido propiónico), en amidas, tales como dimetilformamida, di-etilformamida, di-metilacetamida ó tris-(dimetilamida) de ácido fosfórico, en aminas terciarias, tales como piridina, picolina, quinolina, en sulfóxidos ó sulfonas, tales como dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido, tetrametilsulfona ó también en agua ó en mezclas de agua y un disolvente orgánico. Se trabaja a temperatura elevada, por ejemplo, entre 50 y 150°C y preferentemente a 90-100°C, a presión atmosférica ó bajo presión y a valores pH de 1 a 11, preferentemente bajo condiciones alcalinas en la zona pH de 8 a 11 ó bajo condiciones ácidas en la zona pH de 1 a 5, agregándose como catalizador compuestos alcalinos, tales como acetato, bicarbonato, carbonato, hidróxido ó metilato de sodio ó ácidos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido sulfúrico, ó ácido clorhídrico. La reacción dura entre 1 y 20 horas según los participantes en la reacción y las condiciones de la misma (disolvente, temperatura, catalizadores).
30. Si la mezcla de reacción es alcalina se acidifica con-



venientemente después de la reacción, se calienta brevemente, para que se cierre el anillo lactónico y se enfría. El precipitado se separa por filtración, se lava con agua, se seca y en caso dado se recristaliza en un alcohol de bajo peso molecular, un éter-alcohol, un ácido carboxílico de bajo peso molecular ó dimetilformamida.

5. Las nuevas pirazolininas de fórmula (I) son sustancias cristalinas, amarillas, sólidas, poco solubles en agua, son algo solubles en lejías de lavado y solubles en disolventes orgánicos. Son valiosos blanqueadores para textiles, preferentemente para fibras de poliamidas naturales y sintéticas (lana, seda, pelos, poliamida 6, 66, 610, 11), fibras de poliacrilonitrilo y fibras de celulosa aprestada con resinas sintéticas (algodón, rayón de viscosa). Penetran en fibras de poliacrilonitrilo y ésteres celulósicos tales como acetato de celulosa, acetatopropionato de celulosa ó acetatobutirato de celulosa, por ejemplo, triacetato de celulosa y 2 1/2-acetato de celulosa, a partir de dispersiones acuosas neutras hasta ácidas, ó emplearse en líquidos para la limpieza en seco ó, en el caso de láminas ó estructuras de forma plana, por ejemplo, de cloruro de polivinilo, incorporarse por un proceso de laminación. Las cantidades de pirazolina de fórmula (I) que se aplican varían, por ejemplo, entre un 0,001 % y un 0,5 %, preferentemente entre un 0,01 % a un 0,2 %. Se obtienen blanqueos tirando a rojo brillante, con buenas solidez a la luz y al mojado, por ejemplo, solidez al lavado.

10. En comparación con los blanqueadores de pirazolina que más se les parecen, conocidos por la patente britá-

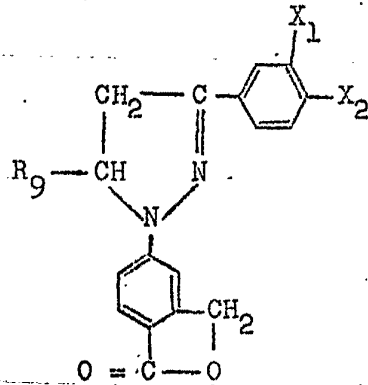
15. 20. 25. 30.



5. nica Nr. 832.239, que en la posición 1 llevan, por ejemplo, un resto paraetoxicarbonilfenílico, los blanqueadores de pirazolina, obtenidos según la presente invención, se destacan en que en una aplicación repetida en el lavado múltiple no amarillean sobre la fibra. Otra ventaja es que se pueden obtener fácilmente de compuestos de partida baratos.

Compuestos de pirazolina especialmente interesantes de fórmula (I) son aquellos que corresponden a la fórmula

10.



(IV)

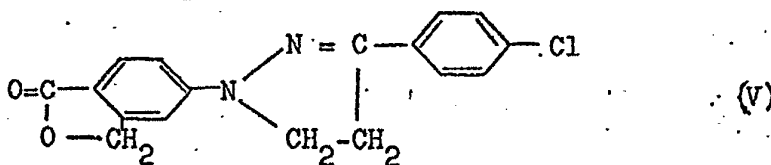
15. en la que X_1 significa un átomo de hidrógeno ó de halógeno, por ejemplo, un átomo de cloro, X_2 significa un átomo de hidrógeno ó de halógeno, por ejemplo, un átomo de cloro, un resto alquilo ó alcoxi de bajo peso molecular (metilo, etilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, terc.-amilo, metoxi, etoxi), un grupo alcanoilamino de bajo peso molecular (acetilamino, propionilamino, butirilamino), un grupo ciano ó un resto fenilo y R_9 significa un átomo de hidrógeno ó un resto fenilo.

20. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.



EJEMPLO 1

Una mezcla de 5,8 partes de clorhidrato de 4-cloro-1-(β-morfolino-propionil)-benceno, 4,0 partes de clorhidrato de 5-hidrazino-ftalida, 8,5 partes de carbonato sódico anhidro y 60 partes de agua, se calienta con agitación hasta ebullición y se agita durante 18 horas bajo reflujo. La solución enfriada se ajusta con ácido clorhídrico concentrado a un pH de 2, después se vuelve a calentar y se hierve durante 5 minutos bajo reflujo. La mezcla de reacción se enfría, el precipitado se filtra por succión, se lava y se seca. Después de recrystalizar en dimetilformamida se obtiene la pirazolina de fórmula



como agujas amarillas claras de punto de fusión 242-3º (sin corregir). Rendimiento 4,6 partes = 74 % de la teoría.

El clorhidrato de 4-cloro-1-(β-morfolinpropionil)-benceno aquí empleado se puede obtener de la manera siguiente:

100 partes de 4-cloro-1-acetilbenceno, 85 partes de clorhidrato de morfolina y 30 partes de paraformaldehído se introducen en 232 partes de 2-etoxi-etanol. La mezcla se calienta hasta la temperatura de ebullición (unos 135º) y se mantiene durante 5 minutos bajo reflujo a ésta temperatura. De la mezcla enfriada cristaliza el clorhidrato de 4-cloro-1-(β-morfolino-propionil)-benceno; éste se

385693¹⁰

- 11 -



filtra por succión y se seca. Rendimiento 132 partes = 70 % de la teoría; punto de fusión 206-208° (sin corregir).

El clorhidrato de 5-hidrazino-ftalida se puede obtener de la manera siguiente:

5. 14,9 partes de 5-aminoftalida (obtenido según el método de Tirouflet: Bull. Soc. Bretagne Spec. Nr. 26 página 7 (1951)) se disuelven en una mezcla de 24 partes de agua y 28,5 partes de ácido clorhídrico concentrado. La solución se enfría a 0°, se agregan 50 partes de hielo y se mezcla con una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 25 partes de agua, tan lentamente, que la temperatura se mantenga por debajo de 5°. La solución diazónica se filtra y en una sola vez se vierte en una solución de 53 partes de sulfito sódico heptahidratado y 8 partes de carbono sódico anhidro en 40 partes de agua. La mezcla se calienta a 70° y se agita durante 1 1/2 horas a 70°. Después de agregar 83 partes de ácido clorhídrico concentrado se deja enfriar la mezcla. El precipitado sólido se separa por filtración y se seca. El rendimiento en clorhidrato de 5-hidrazino-ftalida (punto de fusión 256-261) sin corregir) asciende a 17,4 partes, es decir a un 87 % de la teoría.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2

25. Se trabaja en la forma indicada en el ejemplo 1 con clorhidratos de β -morfolino-propionilbenceno similares y se obtienen 1-(5')-ftalidil-3-fenil- Δ^2 -pirazolinás de fórmula (IV), en la que R₉ significa hidrógeno y X₁ y X₂ tienen los significados siguientes



T A B L A

<u>Ejemplo</u> Nr.	X_1	X_2	Punto de fusión (sin corregir)
2	H	H	216-217°
3	H	CH ₃	203-204°
4	H	CH ₃ O	214-215°
5	H	CH ₃ -CO-NH-	315-316°
6	H	CH ₃ -CO-NH-	290-291°
7	Cl	CN	245-246°
8	H	Cl	297-299°



EJEMPLO 9

5. Una mezcla de 3,2 partes de 4-cloro-1-acetilbenceno, 3,6 partes de solución al 30 % de formaldehído y 1,3 partes de cloruro amónico, se calienta bajo agitación a 100° y se mantiene durante 1 hora bajo reflujo. Se enfría la mezcla de reacción, se separa la capa inferior y ésta se vierte a una mezcla de 4 partes de clorhidrato de 5-hidrazino-ftalida y 8,5 partes de carbonato sódico anhidro en
10. 60 partes de agua. La mezcla es ahora agitada y se calienta durante 16 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción se ajusta cuidadosamente con ácido clorhídrico concentrado a un pH de 1, se mantiene durante otros 5 minutos a temperatura de ebullición y se enfría. El precipitado se
15. separa por filtración y se recristaliza en dimetilformamida. El rendimiento en pirazolina de fórmula (V) asciende a 2,7 partes (43 % de la teoría), punto de fusión 240-241° (sin corregir).



EJEMPLO 10

- Una mezcla de 2,4 partes de acetilbenceno (acetofenona), 3,6 partes de solución al 30 % de formaldehído y 1,3 partes de cloruro amónico se agita y se mantiene durante 1 hora bajo reflujo. La mezcla de reacción se enfría, se separa la capa inferior y se vierte a una mezcla de 4 partes de clorhidrato de 5-hidrazino-ftalida, 8,5 partes de carbonato sódico anhidro y 60 partes de agua. La mezcla se agita y se calienta durante 16 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción se acidifica ahora cuidadosamente con ácido clorhídrico concentrado a un pH 1, se mantiene durante 5 minutos a temperatura de ebullición y se enfría. El precipitado se filtra por succión y se recristaliza en dimetilforamida. Se obtienen 2,5 partes de 1-(5')-ftalidil-3-fenil-pirazolina (52 % de la teoría) punto de fusión 217-218° (sin corregir).
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 11

- 10 partes de clorhidrato de 5-hidrazinoftalida se introducen cuidadosamente en una solución de 16 partes de carbonato sódico anhidro en 120 partes de agua. Se agregan entonces 10,2 partes de 4-cloro-1-(β -cloropropionil)-benceno, se calienta bajo agitación a temperatura de ebullición y se mantiene durante 16 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción se pone cuidadosamente con ácido clorhídrico concentrado a pH 1, se mantiene durante otros 5 minutos a temperatura de ebullición y después se enfría. El precipitado se separa por filtración y se recristaliza en dimetilforamida. Se obtienen 8,5 partes de 1-(5')-ftalidil-3-(4"-clorofenil)-pirazolina (52 % de la teoría); punto de fusión 237-240° (sin corregir).
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 12

- 16 partes de carbonato sódico anhidro se introducen y agitan en una mezcla de 60 partes de agua y 47 partes de alcohol isopropílico y la mezcla se calienta hasta ebullición. Se agregan en porciones 10 partes de clorhidrato de 5-hidrazinoftalida y a continuación 12,1 partes de 4-clorofenil-estirilcetona (4-clorochalcona), la mezcla se agita y se calienta durante 16 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción se vierte en 500 partes de agua, se ajusta con ácido clorhídrico concentrado a pH 1 y se calienta hasta hervir. La mezcla de reacción se enfría, el precipitado se separa por filtración y se recristaliza en ácido glacial. Se obtienen 3,4 partes de 1-(5'-ftalidil-3-(4"-clorofenil)-5-fenilpirazolina (17,5 % de la teoría); punto de fusión 220-222° (sin corregir).

EJEMPLO 13

- 10,05 partes de clorhidrato de 5-hidrazinoftalida y 11,17 partes de p-clorofenil- β -cloroetilcetona, se introducen a temperatura ambiente en una solución bien agitada de 16 partes de acetato sódico anhidro en 125 partes de agua. La mezcla se calienta hasta hervir y se agita energicamente durante 1 hora refrigerando al reflujo. La mezcla de reacción se filtra en caliente y el residuo de filtración se lava con agua caliente. Se trata el producto sólido durante 1 hora con 40 partes de acetona fría y el precipitado se separa por filtración, se lava con dos porciones, cada una de 20 partes de acetona y se seca. Se obtiene la 1-(5'-ftalidil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina como polvo amarillo pálido con un punto de fusión de 235-239°.



Rendimiento 9,68 partes = 62 % de la teoría.

EJEMPLO 14

- Sustituyendo en el ejemplo 13 las 11,17 partes de p-cloro-fenil- β -cloroacetilcetona por 11,6 partes de
5. p-iso-propilfenil- β -cloroetilcetona, 12,4 partes de p-terc.-butilfenil- β -cloroetilcetona, 13,1 partes de p-terc.-amilfenil- β -cloroetilcetona ó 13,2 partes de
10. p-n-butoxifenil- β -cloroetilcetona, se obtienen blanqueadores, igual de eficaces, para fibras de poliamida y materiales sintéticos.

Ejemplo de aplicación A

- Un tejido de ensayo de Nylon-66 blanco se lava en una proporción de flota de 1:50 durante 30 minutos a 30° y 60° en un baño acuoso que contiene un 0,4 % de un detergente a base de sulfato alquílico graso y 4 partes por
15. millón (0,1 % del detergente) de la pirazolina del ejemplo 1. La pirazolina se disolvió anteriormente en 2-etoxietanol y se dispersó finamente vertiéndola en agua. El tejido de ensayo se enjuaga durante 30 segundos en agua
20. fría y se seca. Este muestra en comparación con un tejido sin tratar un destacado blanqueo.

Ejemplo de aplicación B

- 5 partes de un tejido de Nylon-66 blanco (Banlon) se lava en 250 partes de una solución acuosa que contiene una
25. parte de un detergente a base de dodecibencenosulfonato sódico y 0,004 partes de la pirazolina del ejemplo 5. El blanqueador se dispersó finamente en agua vertiendo una solución al 0,08 % en 2-etoxietanol, Se introduce el trozo de Nylon-66 a 40° en la flota, ésta se calienta en 15
30. minutos a 70° y se mantiene durante otros 30 minutos a 70°.



El tejido se lava entonces a fondo en agua fría desmineralizada y se seca a 60°. En comparación con un material sin tratar, el tejido de Nylon tratado muestra un brillante blanqueo.

5. Ejemplo de aplicación C

Se trabaja en la forma descrita en el ejemplo A pero se emplean 4 partes por millón de la pirazolina del ejemplo 7. El tejido tratado muestra, en comparación con el tejido sin tratar, un destacado blanqueo.

10. Ejemplo de aplicación D

5 partes de tejido Nylon-6,6 blanco (Banlon) se trata en 200 partes de una solución acuosa que contiene 0,01 partes de la pirazolina del ejemplo 3, 1,5 partes de una solución acuosa de ácido acético al 10 % y 10 partes de una solución al 2,5 % de un oleildecaglicoléter carboximetilado. El blanqueador se dispersó finamente vertiendo su solución al 0,1 % en 2-etoxietanol en un exceso de agua. Se introduce el tejido de Nylon a 40° en el baño, se calienta durante unos 30 minutos a 90-95° y se mantiene durante otros 30 minutos a 90-95°. El tejido se extrae de la flota, se lava a fondo en agua desmineralizada y se seca. Tiene un blanqueo brillante.

15.

20.

Ejemplo de aplicación E

5 partes de un tejido de fibras de poliacrilonitrilo (Orlon 42) se introducen a 40° en 200 partes de una solución acuosa que contiene 0,01 partes de la pirazolina del ejemplo 2, 1,5 partes de un ácido acético al 10 % y 10 partes de una solución al 2,5 % de un oleildecaglicoléter carboximetilado. La temperatura se eleva en unos 30 minutos a 90-95° y se mantiene durante 60 minutos a 90-95°. El

25.

30.



5. blanqueador óptico se empleó como solución al 0,1 % en 2-etoxietanol. El tejido se extrae, se lava a fondo en agua caliente, después en agua fría desmineralizada y se seca a 60°. Muestra en comparación con un tejido sin tratar un buen blanqueo.

Ejemplo de aplicación F

10. 5 partes de un tejido de lana lavado y blanqueado con peróxido se sumergen en 200 partes de una solución que contiene 0,025 partes de la pirazolina del ejemplo 2, 1,5 partes de una solución acuosa al 10 % de ácido acético y 10 partes de una solución al 2,5 % de un oleildecaglicol-éter carboximetilado y allí se trata durante 30 minutos a 40°. El blanqueador óptico se empleó como solución al 0,1 % en 2-etoxi-etanol. El tejido se extrae de la flota, se lava bien con agua desmineralizada y se seca a 60°. Muestra en comparación con un tejido sin tratar un buen blanqueo.

Ejemplo de aplicación G

20. 100,0 partes de una masa de cloruro de polivinilo, compuesta de 65 partes de cloruro de polivinilo, 35 partes de un plastificante, por ejemplo, ftalato de dioctilo y 1,3 partes de un estabilizador, se mezcla con 0,03 partes de la pirazolina del ejemplo, 2 se elabora durante 3 a 6 minutos a 165-185° en un laminador y se estira a láminas. Para la preparación de láminas opacas se le agrega a la masa, antes de la elaboración, un 2,5% de dióxido de titanio. Las láminas así producidas tienen un aspecto mejorado en comparación con aquellas que se fabricaron, a objetos comparativos, sin la adición del blanqueador.
- 25.
30. Con el compuesto del ejemplo 4 se obtiene un resul-



tado similar.

Ejemplo de aplicación H

5. Se mezclan 10 partes de pirazolina de fórmula (V) con 2 partes de un aceite de ricino altamente sulfonado con un grado de sulfonación de un 80 %, en 8 partes de dioctilfenilpoliglicoléter oxiacetato sódico, que contiene 40 grupos etenoxi por molécula y 80 partes de agua y se elabora la mezcla en un aparato desmenuzador, por ejemplo, en un molino de arena hasta un tamaño de partícula en su parte principal de 0,5 - 2 μ .
- 10.

15. 100 partes de un tejido de acetilcelulosa se tratan según el procedimiento de extracción durante 30 minutos a 70-80° en un baño que contiene 3.000 partes de agua, 2 partes de ácido fórmico al 85 % y 2 partes de la dispersión arriba descrita.

A continuación se enjuaga el tejido en caliente y después en frío y se seca. Posee un grado de blancura superior al que tenía antes del tratamiento.

Ejemplo de aplicación I

20. 100 partes de un trozo de 2 1/2-acetato de celulosa blanco (Dicel) se introducen, a 40°, en una mezcla de 4.000 partes de agua y 0,5 partes de una dispersión al 40 % de 1-(5'-ftalidil)-3-(4"-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina en un producto de adición de óxido etilénico y dibutilfero. La temperatura se eleva en el transcurso de 15 minutos a 80° y se mantiene durante 30 minutos a 80°. El tejido se enjuaga con agua fría desmineralizada y se seca a 80°. El material tratado tiene, en comparación con una muestra sin tratar, un blanqueo brillante.
- 25.
30. Sustituyendo la 1-(5'-ftalidil)-3-(4"-clorofenil)-



Δ^2 -pirazolina por la misma cantidad de 1-(5'-ftalidil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina se obtiene un blanqueo brillante, tirando a rojo.

Ejemplo de aplicación K

5. 100 partes de triacetato de celulosa suelto (Tricel) se blanquean previamente con clorito sódico y después se trata en una mezcla de 4.000 partes de agua y 0,5 partes de una dispersión al 40 % de 1-(5'-ftalidil)-3-(4"clorofenil)- Δ^2 -pirazolina en un producto de adición de óxido etilénico y dibutilfenol. El triacetato de celulosa se introduce a 40°; la temperatura del baño se aumenta en 15 minutos a 90-95° y después se mantiene durante 30 minutos a 90-95°. El material se enjuaga con agua fría desmineralizada y se seca a 80°. Tiene, en comparación con una muestra sin tratar, un blanqueo considerable.
- 10.
- 15.

Ejemplo de aplicación L

- 100 partes de un trozo de triacetato de celulosa previamente blanqueado con clorito sódico (Tricel lock knit) se introducen a 40° en una dispersión de 0,2 partes de 1-(5'-ftalidil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina (adicionado como solución al 0,1 % en 2-etoxi-etanol) y 6 partes de un sulfato de alquilo graso-di-ó-triglicoléter en 4.000 partes de agua. Se calienta durante 15 minutos a 90-95°, se mantiene durante 30 minutos a 90-95°, el tejido se extrae del baño, se enjuaga a fondo con agua desmineralizada y se seca a 80°. Muestra un blanqueo muy destacado.
- 20.
- 25.

Ejemplo de aplicación M

- 100 partes de triacetato de celulosa (fibra de mechón Arnel) se tratan durante 30 minutos a temperatura ambiente
- 30.



5. en 6.500 partes de una solución de 0,5 partes de 1-(5'-ftalidil)-3-(4"-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina en tetraclo-roetileno. Se agrega una pequeña cantidad de dimetilforma-mida como facilitador de la solución. Este tratamiento le confiere al triacetato de celulosa un blanqueo brillante.

Ejemplo de aplicación N

10. Se mezclan 10 partes de 1-(5'-ftalidil)-3-(4"clo-rofenil)- Δ^2 -pirazolina en 22 partes de un aceite de ri-cino altamente sulfonado, 8 partes de dioctilfenilpoliglicoléter-ácido oxiacético sódico, que contiene 40 grupos ete-noxi en la molécula y 80 partes de agua y se elabora la mez-cla en un aparato desmenuzador, por ejemplo, en un molino de arena, hasta que el tamaño de partícula de la cantidad principal sea de 0,5-2 μ .

15. 5 partes de esta dispersión se mezclan con 20 par-tes de nonilfenilhexaglicoléter y la mezcla se diluye con agua a 1.000 partes. Un tejido de poliamida 66 se trata en un aparato de Foulard con esta dispersión (efecto exprimi-dor: 100 %), se seca en el marco tensor a 100° y se termo-aisla durante 30 segundos a 180° en una instalación de Ma-thys.

20. El tejido así tratado está fuertemente blanqueado.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-cadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se ha-ce constar que el invento corresponde a dos solicitudes
30. de patente presentadas en Suiza con el número y fecha

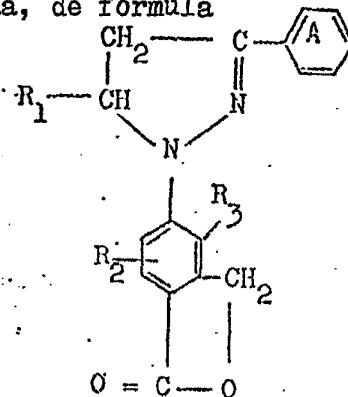


siguiente: 17350/69 de 21 de noviembre de 1969 y 10093/70 de 3 de julio de 1970, acogiéndose por lo tanto a los

beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor; siendo lo que constituye la esencia del re-

- 5. ferido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE PIRAZOLINA; caracterizándose por lo siguiente:

- 10. 1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de pirazolina, de fórmula



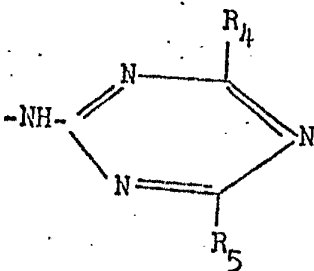
(I),

en la que R₁ significa un átomo de hidrógeno ó un resto alquilo ó arilo, en caso dado sustituido, R₂ significa un átomo de hidrógeno ó de halógeno ó un resto alquilo,

- 15. en caso dado sustituido y R₃ significa un átomo de hidrógeno ó de halógeno, ó un resto alquilo, en caso dado sustituido, y el núcleo A puede llevar sustituyentes de

la serie de los átomos de halógeno, de los restos alquilo, alcoxi ó -NH-acilo, en caso dado sustituidos, ó

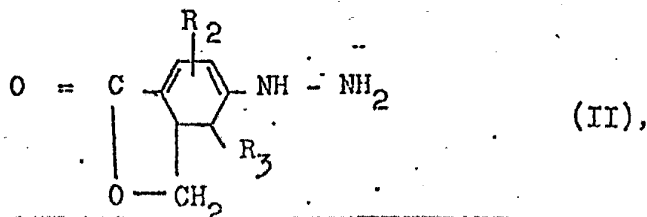
- 20. restos de fórmula



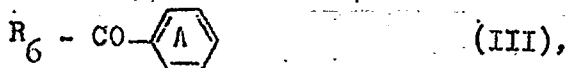
MCE



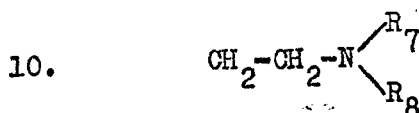
5. donde R_4 y R_5 , independientes entre sí, significan en cada caso un grupo amino, en caso dado mono- ó di-sustituido, un resto alcoxi ó fenoxi, en caso dado sustituido, ó el grupo fenilo, caracterizado porque 1 mol de un compuesto de hidrazina de fórmula



se hace reaccionar con 1 mol de un compuesto de fórmula



en la que R_6 significa $-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_1$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Hal}$ ó



y R_7 y R_8 significan, en cada caso, un átomo de hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular, ó junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo.

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

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 NOV. 1970

SANDOZ A.G.

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY
 s. s. Firmador F. Hernández Ruiz