



407390

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case 150-3329. 3700/JK/Ce.

F. e. 13-5-75

Int. Cl.²: C07D // D06L

Memoria Descriptiva

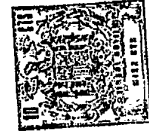
sobre:

Procedimiento para la obtención de derivados pirazolínicos.

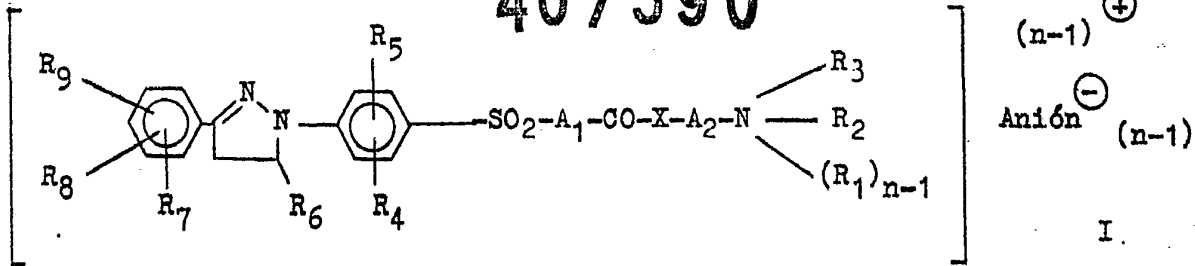
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

La presente invención se relaciona con compuestos pirazolínicos.

La invención proporciona compuestos de la fórmula I,



407390

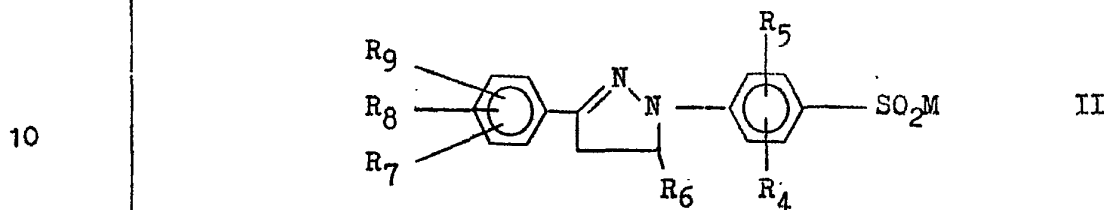


en la que A_1 y A_2 son independientes entre sí y significan, cada una, un radical alquileo inferior, eventualmente sustituido; X significa $-O-$ ó $-N-$, en donde R_{10} significa un átomo de hidrógeno o un R_{10} radical alquilo inferior, eventualmente sustituido; R_1 significa hidrógeno o un radical alquilo inferior, eventualmente sustituido; R_2 significa un radical cicloalquilo o arilo inferiores, eventualmente sustituidos, o donde X significa $-N-$, R_2 y R_{10} juntas forman un miembro de puente hidrocarburo inferior; R_3 significa un radical alquilo inferior, eventualmente sustituido, o R_2 y R_3 juntamente con el átomo de nitrógeno significan el radical de un cicloheterocíclico saturado; R_4 y R_5 son independientes entre sí y significan, cada una, un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo o alcoxi inferiores, eventualmente sustituidos; R_6 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior eventualmente sustituido o un radical fenilo eventualmente sustituido; R_7 , R_8 y R_9 son independientes entre sí y significan, cada una, un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo, alquiltio o alcoxi inferiores, eventualmente sustituidos, un radical arilo eventualmente sustituido, un grupo ciano, un alquilsulfonilo eventualmente sustituido, una amida del ácido carboxílico, un éster del ácido carboxíli-

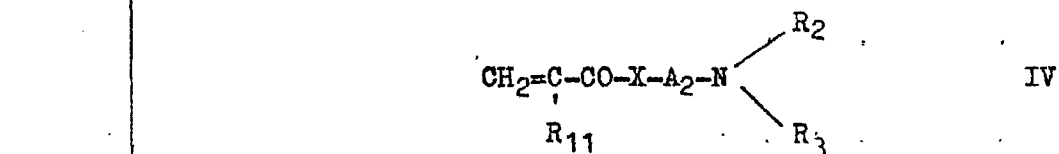


co, una amida del ácido sulfónico o un grupo del éster del ácido sulfónico, o un grupo acilamino; n significa uno de los números íntegros 1 ó 2 y anión \ominus significa un equivalente de un anión no cromofórico.

5 La invención proporciona un procedimiento para la producción de compuestos de la fórmula I, y que consiste en: hacer reaccionar un compuesto de la fórmula II,



15 en la que R_4 a R_9 son tales como definidas más arriba, y M significa un equivalente de un catión monovalente, con un compuesto de fórmula IV,



25 en la que R_2 , R_3 , R_{11} y A_2 son tales como definidas más arriba, para formar un compuesto de la fórmula I, en la que A_1 significa $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{11}}{\text{CH}}-$ en donde R_{11} significa hidrógeno o alqui

lo inferior y, en los casos en que resulte necesario, hacer reaccionar el compuesto de la fórmula I resultante con un compuesto de la fórmula IX



30 en la que R_1 es tal como arriba definida, y E_2 significa un radical convertible en un anión \ominus .



5 El procedimiento para la producción de la estructura fundamental de los compuestos de la fórmula I se caracteriza por las reacciones arriba indicadas, y las conversiones de uno o de más sustituyentes que caen bajo las definiciones arriba indicadas en otros sustituyentes, o de los sustituyentes que caen bajo las definiciones dadas, están también incluidas en el alcance de la presente invención en particular el reemplazamiento de un anión \ominus por otro anión \ominus .

10 Los radicales A_1 y A_2 pueden estar en cadena recta o ramificada conteniendo, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono, y pueden llevar sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo o alcoxi. Como ejemplos se pueden citar los siguientes radicales:

15 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}- \end{array}$ y $-(\text{CH}_2)_r-$, en donde r significa un número íntegro de 1 a 6. Se prefieren los radicales con 1 a 3 átomos de carbono, en particular los radicales $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

20 Los átomos de halógeno (sustituyentes R_4 , R_5 , R_7 , R_8 y R_9) pueden ser, por ejemplo, los átomos de flúor o de cloro.

25 Los radicales alquilo inferior, eventualmente sustituidos (R_1 a R_9 , y los radicales alquilo de los grupos alquiltio y alquilsulfonilo, R_7 a R_9) contienen, por ejemplo, de 1 a 8 átomos de carbono, pueden ser de cadena recta o ramificada y pueden llevar sustituyentes tales como átomos de cloro o de flúor, grupos ciano, hidroxilo o alcoxi, o grupos arilo o ariloxi mononucleares. A título de ejemplos se pueden citar los radicales siguientes: metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, 30 n-butilo, iso-butilo, butilo sec., butilo terc., n-amilo,



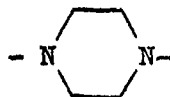
5 isocamilo, amilo sec., amilo terc., n-hexilo, n-octilo, 2-
 etilhexilo, octilo terc., 2-cloroetilo, 2,2-difluoroetilo,
 trifluorometilo, cianometilo, 2-cianoetilo, 2-hidroxietilo,
 2- y 3-hidroxipropilo, 2-metoxi-, 2-etoxi- y 2-n-butoxi-eti-
 lo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 2-(2'-metoxietoxi)-eti-
 lo, 2-feniletilo-bencilo, 2-fenoxietilo. Los grupos alquilo
 son, de preferencia, sin sustituir y contienen de 1 a 5 áto-
 mos de carbono. Se prefiere particularmente el metilo y el
 etilo.

10 Ejemplos de radicales cicloalquilo apropiados (susti-
 tuyente R₂) son el ciclohexilo y el metilciclohexilo.

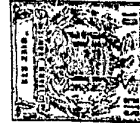
Si R₂ y R₃ juntamente con el átomo de nitrógeno for-
 man un ciclo, éste es de preferencia un ciclo piperidino o
 morfolino.

15 Si R₂ y R₁₀ están ligados entre sí para formar un miem-
 bro de puente hidrocarburo, el radical $\begin{matrix} -N-A_2-N- \\ | \quad | \\ R_{10} \quad R_2 \end{matrix}$ significa

preferentemente el radical piperacino



25 Los radicales alcoxi inferior, eventualmente sustitui-
 dos, (sustituyentes R₄, R₅, R₇, R₈ y R₉) pueden ser en cade-
 na recta o ramificada conteniendo, por ejemplo, de 1 a 8 áto-
 mos de carbono, y pueden llevar ellos mismos sustituyentes
 tales como grupos hidroxilo o alcoxi o grupos arilo o arilo-
 xi mononucleares. Como ejemplos se pueden citar los siguien-
 tes radicales: metoxi, etoxi, n-butoxi, n-amiloxi, n-octilo-
 xi, 2-metoxietoxi, 2-hidroxietoxi, 2-hidroxipropoxi, benci-
 loxi, 2-fenoxietoxi. Los grupos alcoxi son, de preferencia,
 30



sin sustituir y contienen preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. Se prefiere particularmente el metoxi.

Los radicales arilo (sustituyentes R_2 , R_7 , R_8 y R_9) pueden ser, por ejemplo, radicales binucleares, tales como los radicales 1-naftilo, 2-naftilo y 4-difenililo, o radicales arilo particularmente mononucleares, eventualmente sustituidos, tales como los radicales fenilo, 2-, 3- o 4-metilfenilo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 2- o 4-metoxifenilo, 2- ó 4-etoxifenilo, 4-fluorofenilo, 4-etilo, 4-iso-propilo, 4-butilo terc., 4-amino terc.- ó 4-octil terc.-fenilo, 2,4- ó 2,5-dimetilfenilo, 2-, 3- ó 4-cianofenilo, 2-, 3- ó 4-aminocarbonilfenilo, 2-, 3- ó 4-metilamino, ó -dimetilaminocarbonilfenilo, 2-, 3- ó 4-metoxi-, -etoxi-, -n-butoxi-, -benciloxi-, -ciclohexiloxi-, -fenoxi- ó -cresoxi-carbonil-fenilo, 3- ó 4-amino, -metilamino- ó -dimetilamino-sulfonilfenilo, 3- ó 4-metoxi, -etoxi-, -n-butoxi-, -benciloxi-, -ciclohexiloxi-, -fenoxi- o -cresoxi-sulfonilfenilo. Los radicales arilo son, sin embargo, preferiblemente radicales fenilo que son o bien sin sustituir o están sustituidos por cloro, metilo o metoxi.

Si el sustituyente R_6 es un radical fenilo eventualmente sustituido, éste puede estar sustituido por cloro, ciano, metilo o metoxi.

Los grupos éster del ácido carboxílico eventualmente sustituidos, apropiados como sustituyentes R_7 , R_8 y R_9 son, por ejemplo, los grupos éster alquílico del ácido carboxílico, conteniendo en el radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, radical alquilo que puede estar sustituido por radicales alcoxi, fenilo o fenoxi, los grupos éster cicloalquílicos del ácido carboxílico y los grupos éster arílico del ácido carboxílico, preferentemente aquellos de las series del naf-



5 taleno, difenilo y, en particular del benceno. Ejemplos de
tales grupos de éster del ácido carboxílico son: el metilo,
el etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, n-ami-
lo, isoamilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-metoxieti-
lo, 2-etoxietilo, 2-n-butoxietilo, 2-(2'-metoxi-etoxi)-etilo,
2-(2'-etoxietoxi)-etilo, 2-(2'-n-butoxietoxi)-etilo, bencilo,
2-feniletilo, 2-fenoxietilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo,
4-difenililo, 1-naftilo, 2-naftilo, fenilo, 2-, 3- y 4-metil-
10 fenilo, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 2- y 4-metoxifenilo, 2- y 4-
etoxifenilo, 4-fluorofenilo, 2,4- y 2,5-dimetilfenilo, 4-n-bu-
tilfenilo, 4-butil terc.-fenilo, 4-amil terc.-fenilo, 4-oc-
til-terc.-fenilo.

15 Los grupos éster del ácido carboxílico son preferible-
mente los grupos éster alquílico en los que el alquilo contie-
ne de 1 a 5 átomos de carbono; se prefiere particularmente el
etilo.

20 Si los sustituyentes R_7 , R_8 y R_9 significan grupos és-
ter del ácido sulfónico eventualmente sustituidos, éstos pue-
den ser convenientemente un grupo éster del ácido sulfónico
correspondiente a los grupos éster del ácido carboxílico an-
teriormente mencionados.

25 Los grupos amida del ácido carboxílico sustituidos y
los grupos amida del ácido sulfónico que figuran apropiadamen-
te como sustituyentes R_7 , R_8 y R_9 , son por ejemplo los grupos
mono- y di-alquilamida, mono- y di-(hidroxialquil)-amida, al-
coxialquilo, alcoxialcoxialquilo, arilo, arilalquilo, arilo-
xialquilo, cicloalquilo y los grupos N-alquil- y N-hidroxial-
quilo-N-fenil-amida, en los que el grupo alquilo e hidroxial-
quilo pueden contener, por ejemplo, de 1 a 8 o, de preferen-
30 cia, de 1 a 4 átomos de carbono; los grupos alcoxialquilo y



alcoxialcoxialquilo contienen preferentemente de 3 a 6 o de 5 a 8 átomos de carbono, respectivamente, y el grupo arilo y ariloxi pueden ser binucleares pero de preferencia son mononucleares. Ejemplos específicos son los grupos amida de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, butilo sec., iso-butilo, n-amilo, n-hexilo, iso-amilo, dimetilo, dietilo, di-n-butilo, 2-hidroxietilo, 2- y 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, di(2'-hidroxietilo), di(2-hidroxipropilo), 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-n-butoxietilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 2-(2'-metoxietoxi)-etilo, 2-(2'-etoxietoxi)-etilo, 2-(2'-n-butoxietoxi)-etilo, fenilo, 2-, 3- y 4-metilfenilo, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 2- y 4-metoxifenilo, 2- y 4-etoxifenilo, 4-butil terc.-fenilo, 4-butilfenilo, 2,4- y 2,5-dimetilfenilo, 4-difenililo, 1-naftilo, 2-naftilo, N-metil-N-fenilo, N-etil-N-fenilo, N-2-hidroxi-etil-N-fenilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, bencilo, feniletilo y fenoxietilo de los ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos. Los grupos de amida del ácido carboxílico y de amida del ácido sulfónico son, sin embargo, preferiblemente sin sustituir.

Ejemplos de grupos acilamino apropiados (sustituyentes R_7 , R_8 y R_9) son los grupos alcanoil (C_1-C_8) inferior-amino y los grupos alcoxi (C_1-C_8) inferior carbonilamino y el grupo benzoilamino eventualmente sustituido, los grupos fenilsulfonilamino y alquil (C_1-C_8)-sulfonilamino (acetilamino, propionilamino, butirilamino, metoxi- y etoxi-carbenilamino, 4-metil- y 4-clorobenzoilamino, fenilsulfonilamino, 4-metilfenilsulfonilamino, metil- y etil-sulfonilamino).

El sustituyente E_2 en los compuestos de la fórmula IX es preferiblemente un átomo de halógeno (cloro, bromo, yodo) o un radical sulfato, metil-sulfato o etil-sulfato o un radi-



cal sulfonato (metano-sulfonato, etano-sulfonato, benceno-sulfonato, 4-metilbenceno-sulfonato) o un radical alcanato (acetato, propionato) o un radical benzoato.

5 Se prefiere que en la fórmula IX el significado del sustituyente E_2 sea particularmente el sulfato, el metilsulfato o el etilsulfato.

10 El sustituyente M puede significar, por ejemplo, hidrógeno o un equivalente de un metal alcalino, por ejemplo, Na, K, Li, o de un metal alcalinotérreo, por ejemplo, Mg, Ca, Sr, Ba, o de otro metal, por ejemplo, Pb, Ag, etc., aunque se prefiera que M represente preferentemente un metal alcalino, de los cuales el sodio es el más económico.

15 Se puede seleccionar el anión no-cromofórico de entre los iones orgánicos o inorgánicos tales como los iones formato, acetato, cloroacetato, propionato, oxalato, lactato, tartrato, benzoato, maleato, cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, metil-sulfato, etil-sulfato, metil-sulfonato, sulfato, bisulfato, benceno-sulfonato, 4-metilbenceno-sulfonato o 4-clorobenceno-sulfonato. También apropiados son los compuestos
20 de sales dobles hidrosolubles formados con sales inorgánicas, tales como los cloruros de cinc. Si en los compuestos de la fórmula I R_1 significa hidrógeno, o sea si los compuestos son aductos de ácido, el anión \ominus es preferiblemente un anión acetato, formato, cloruro o bisulfato.

25 En los compuestos de la fórmula I, en la que n significa 2, el anión puede ser reemplazado por otro anión, por ejemplo, disolviendo el compuesto en agua o en otro medio orgánico acuoso y agregarle una sal de plata, por ejemplo, nitrato de plata o acetato de plata, si un anión halógeno (Cl^- , Br^- , I^-) se ha de reemplazar por otro anión, por ejemplo, un
30



ion nitrato o un ion acetato, o agregándole una sal de bario si en lugar del anión sulfato se ha de introducir otro anión. Dicho intercambio se puede efectuar en una o en más etapas, por ejemplo a través del carbonato o del hidróxido o también con ayuda de un intercambiador de iones.

Los compuestos de fórmula I preferidos son aquellos en los que los sustituyentes R_4 y R_5 significan hidrógeno, cloro, metilo o metoxi, el sustituyente R_6 significa hidrógeno, metilo o fenilo, y los sustituyentes R_7 , R_8 y R_9 significan o bien 3 átomos de hidrógeno o bien 2 átomos de hidrógeno y 1 átomo de cloro, un grupo alquilo o alcoxi conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo ciano o fenilo o un grupo alcoiloamino o alcoxicarbonil-amino conteniendo de 2 a 5 átomos de carbono, preferiblemente el acetilamino, o bien un átomo de hidrógeno y dos átomos de cloro, o bien 2 grupos alcoxi conteniendo cada uno de 1 a 5 átomos de carbono. Se prefiere que los radicales alquilo eventualmente sustituidos, representados por R_1 , signifiquen radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, n-amilo, iso-amilo o n-hexilo, o radicales 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, clorometilo, 2-cloroetilo, aminocarbonilmetilo, bencilo o fenoxietilo. El sustituyente R_{11} es, de preferencia, hidrógeno o alquilo conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente metilo. El sustituyente R_{10} es, de preferencia, hidrógeno o metilo,

En el procedimiento, la reacción de un compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula IV se efectúa de manera convencional, por ejemplo, en un disolvente orgánico inerte o en un medio orgánico acuoso a temperaturas entre la temperatura ambiente y los 150°C , de preferencia entre 50 y 120°C . Conviene efectuar la reacción a la temperatura de re-



flujo de la mezcla y que el P.E. de ésta sea preferentemente inferior a los 120°C. Como ejemplos de disolventes orgánicos apropiados se pueden citar los éteres (éter dietílico, éter di-iso-propílico, dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietiloxietano, metoxibenceno, etoxibenceno), las cetonas (acetona, metil-etil-cetona), los alcanos halogenados (cloruro de metileno, cloroformo), los compuestos aromáticos eventualmente halogenados o nitrados (benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno), y los alcoholes (etanol, etoxi-etanol). Si, en el compuesto de la fórmula II, M significa hidrógeno, habría de usarse un agente ligador de ácidos apropiado, tal como la piridina.

Los apropiados agentes de alquilación de la fórmula IX son los agentes cuaternarios normalmente usados, por ejemplo, los ésteres de ácidos minerales fuertes y de ácidos orgánicos sulfónicos, los cloruros alquílicos, bromuros alquílicos, yoduros alquílicos y los haluros aralquílicos, los ésteres de ácidos alcanosulfónicos inferiores, por ejemplo, los del ácido metano-, etano- y butanosulfónico, los ésteres de ácidos bencenosulfónicos que pueden estar ulteriormente sustituidos, tales como los ésteres metílicos, etílicos, propílicos y n-butílicos del ácido bencenosulfónico, del ácido 2- y 4-metilbencenosulfónico, del ácido 4-clorobencenosulfónico y del ácido 3- y 4-nitrobencenosulfónico, el cloruro metílico, bromuro metílico, yoduro metílico, sulfato dimetílico, los ésteres metílicos de los ácidos alcano-inferior-sulfónicos o de los ácidos bencenosulfónicos.

El tratamiento con el agente de alquilación de la fórmula IX se puede efectuar de manera efectiva a temperaturas comprendidas entre 0° y 150°C, preferentemente entre 15 y



150°C, preferentemente entre 15 y 110°C aproximadamente, de preferencia, en un disolvente inerte, por ejemplo, en un éter o una cetona, un hidrocarburo aromático eventualmente halogenado o nitrado, un ácido alcano inferior-carboxílico, o particularmente en un alcohol inferior tal como metanol, y eventualmente en presencia de agua o en un exceso del agente de alquilación.

En muchos casos los compuestos de amonio cuaternario producidos se separan del medio de la reacción y se pueden filtrar con succión, lavar y secar. A no ser así, se puede destilar el disolvente o diluir la mezcla de reacción con un agente apropiado, tal como éter de petróleo, con el fin de aislar el producto.

Los compuestos de las fórmulas II y IV son conocidos o pueden producirse en analogía con métodos conocidos. De la literatura apropiada al respecto se pueden citar las publicaciones siguientes: "Organic Reactions", tomo I, páginas 304-341 y tomo 16; Olah, "Friedel-Crafts y Related Reactions", particularmente el tomo III, parte 1; Kirk Othmers "Encyclopedia of Chemical Technology", tomo 10, páginas 147-149); "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", tomo 22, páginas 177-278 (1967) Interscience publishers; y Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4ª edición, tomo IX, páginas 123-128 (1955).

Los compuestos de la fórmula I poseen propiedades de blanqueo óptico cuando se los aplica a una amplia variedad de materiales poliméricos orgánicos. Por "materiales poliméricos orgánicos" se entienden los materiales plásticos y fibras naturales tales como el algodón y la lana. Pero en primer lugar los polímeros sintéticos formadores de fibras, incluyendo



los tipos modificados por la introducción de grupos ácidos o básicos, por ejemplo, los poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliolefinas (polietileno, polipropileno, el polipropileno modificado), el acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, el poliacrilonitrilo modificado, poliestireno, diacetato de celulosa y triacetato de celulosa.

Se pueden aplicar los compuestos de la fórmula I de acuerdo con métodos normalmente usados, por ejemplo, en forma de soluciones en disolventes orgánicos o como soluciones o dispersiones acuosas.

Los compuestos de la fórmula I, en la que n significa 1, son particularmente apropiados para el blanqueo óptico de diacetato de celulosa, triacetato de celulosa y fibras de poliamida desde dispersiones acuosas, mientras que los compuestos de la fórmula I, en la que n significa 2, son particularmente apropiados para el blanqueo óptico de fibras de copolímeros del poliacrilonitrilo y del acrilonitrilo desde soluciones acuosas o bien en la fusión previa al hilado. Los compuestos de la fórmula I, en la que n significa 1, son apropiados asimismo para el blanqueo de fibras de copolímeros de poliacrilonitrilo y de acrilonitrilo, a condición de que se los aplica desde un medio ácido, o sea cuando el aducto de ácido correspondiente está presente en la solución.

Los polímeros de acrilonitrilo consisten por lo general de más de un 80 % de acrilonitrilo, mientras que los copolímeros de acrilonitrilo se componen generalmente de un 80 a un 95 % de acrilonitrilo y de un 20 a un 5 % de acetato de vinilo, de piridina de vinilo, de cloruro de vinilo, de cloruro de vinilideno o de ácido acrílico, de éster acrílico, de



ácido metacrílico, de éster metacrílico, etc.

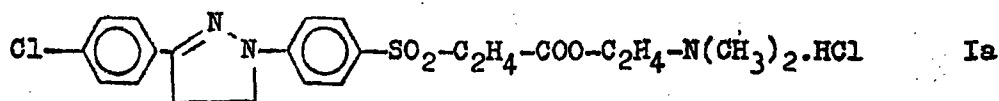
Los compuestos descritos se pueden aplicar en unas cantidades que varían por ejemplo de entre un 0,001 y un 0,5 % o preferiblemente de un 0,01 a un 0,2 % en relación al peso de la materia a blanquear y dependiendo del método de aplicación. Dichos compuestos se pueden utilizar por sí solos o en combinación con otros agentes blanqueadores ópticos o bien en combinación con dos o con más compuestos de la fórmula I así como en la presencia de agentes tensioactivos, tales como detergentes, y agentes de carga.

Los compuestos poseen buena solidez a la luz y al mojado.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención; las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Los puntos de fusión son sin corregir.

EJEMPLO 1:

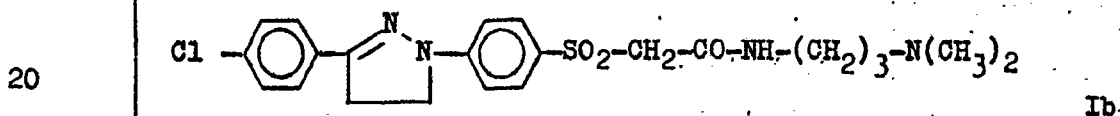
Se mezclan 8,55 partes de 1-(4'-β-clorocarboniletil-sulfonilfenil)-3-(4"-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina, 2 partes de 2-dimetil-aminoetanol y 32 partes de acetona y la mezcla se calienta al reflujo. A continuación se la enfría y el clorhidrato precipitado se filtra con succión, se lava con acetona y se seca a 80°. Se obtienen 8 partes, con un P.F. de 174-176°. Después de tratar el producto bruto con dioxano hirviente, se obtiene el clorhidrato puro de la fórmula Ia



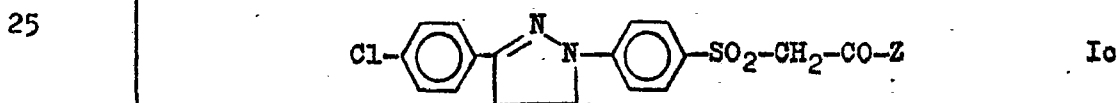
que funde a 187°-189°.



5 Se calienta al reflujo, agitando, durante 1 1/2 hora,
 una mezcla de 17,1 partes de 1-(4'-sulfinofenil)-3-p-cloro-
 fenil- Δ^2 -pirazolina en forma de sal sódica, 16,5 partes de
 clorhidrato de N-(3'-dimetilaminopropil)-cloroacetamida y 100
 partes en volumen de dioxano. A continuación se enfría la
 mezcla hasta la temperatura ambiente y se separa el dioxano
 de la fase aceitosa inferior. Dicha fase aceitosa se disuel-
 ve en 75 partes de agua y se ajusta el pH de la solución a
 10 8,0 con una solución al 20 % de carbonato de sodio. Una sus-
 tancia sólida precipita y ésta se separa por filtración, se
 lava con agua y se recristaliza de Cellosolve (Marca Regis-
 trada). Después de filtrar, lavar con alcohol diluido y de
 secar a 70°, se obtienen 11,35 partes de cristales de color
 15 amarillo pálido, que funden a 210-212°. Después de recrista-
 lización de dimetilformamida, se obtiene el producto puro
 con un P.F. de 212-213°, y que corresponde a la fórmula Ib.



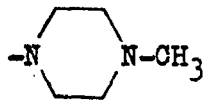
En la Tabla siguiente se especifican otros compuestos
 de la fórmula Ic,



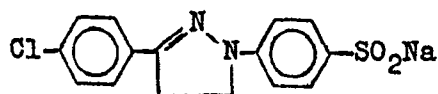
que se pueden producir en analogía con el ejemplo precedente
 y que se distinguen por el significado del radical Z.



T A B L A 1

Ejemplo	Z	Punto de fusión
3	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	209-210°
4	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	196,5-197,5°
5		219-220°
6	$\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	147-148°

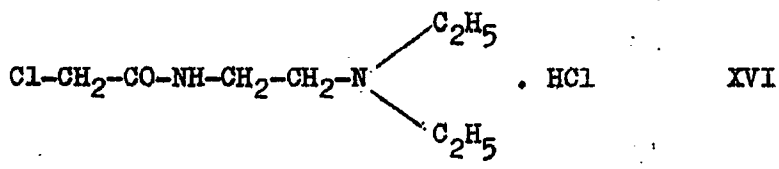
La 1-(4'-sulfinofenil)-3-p-clorofenil- Δ^2 -pirazolina, utilizada en forma de sal sódica como producto de partida en el Ejemplo 2, se puede producir como sigue: se agregan, agitando a 25°, 35,5 partes de 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-p-clorofenil- Δ^2 -pirazolina a 200 partes en volumen de 2-etoxietanol, y a continuación se añade una solución de 25,3 partes de sulfito de sodio (Na_2S al 90 %) en 100 partes de agua. Se agita la mezcla durante 15 minutos, tiempo durante el cual la temperatura sube hasta 39° formándose una solución clara. Se agita dicha solución durante otra hora, tiempo durante el cual la temperatura cae a 25°, y el compuesto pirazolinico de la fórmula XV



XV

se precipita en forma de cristales de color amarillo pálido. Después de filtrar, lavar con agua y secar a 70°, se obtienen 26 partes del producto con un P.f. superior a los 360°.

5 El clorhidrato de N-(3'-dietilaminoetil)-cloro-acetamida, utilizado como producto de partida en el Ejemplo 4, se puede producir como sigue: se agregan, agitando, 22,6 partes de cloruro de cloroacetilo a 50 partes en volumen de acetona. A continuación se añaden, por gotas, en el transcurso de 30 minutos, 23,2 partes de 2-dietilaminoetilamina y luego se continúa agitando la mezcla durante otros 15 minutos a 20°. El compuesto sólido de la fórmula XVI



15 se separa por filtración, se lava con acetona y se seca en vacío a 25°. Se obtienen 38,6 partes de un producto blanco, con un P.F. de 93-95°.

20 Los compuestos indicados en la Tabla 2 más adelante se pueden producir de acuerdo con el procedimiento anterior y son apropiados para la producción de los compuestos de los Ejemplos 2, 3, 5 y 6.

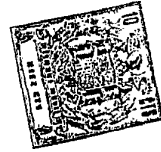
T A B L A 2

Fórmula	Compuesto	Apariencia o punto de fusión
(XVII)	$\text{ClCH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$	aceite
(XVIII)	$\text{ClCH}_2\text{COHN}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$	aceite

407390

- 18 -

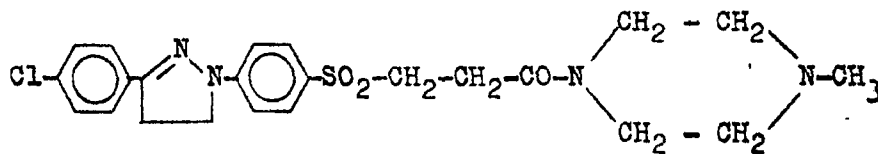
TABLA 2 (Continuación)



Fórmula	Compuesto	Apariencia o punto de fusión
(XIX)	$\text{Cl-CH}_2\text{-CO-N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N-CH}_2\text{.HCl}$	226-228° (descomposición)
(XX)	$\text{ClCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2\text{.HCl}$	106-108°

EJEMPLO 7:

Se mezclan 3,43 partes de 1-(4'-sulfinofenil)-3-clorofenil- Δ^2 -pirazolina en forma de sal sódica, 3,81 partes de clorhidrato de 4-metil-N-acrilol-piperacina, 10 partes en volúmen de etanol al 95 % y una solución de 1,56 partes de fosfato de dihidrato monosódico en 10 partes de agua y se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo con agitación durante 1 hora. A continuación se la enfría y se ajusta el pH a 8-9 con una solución al 20 % de carbonato de sodio. El compuesto de pirazolina de la fórmula Id precipitado



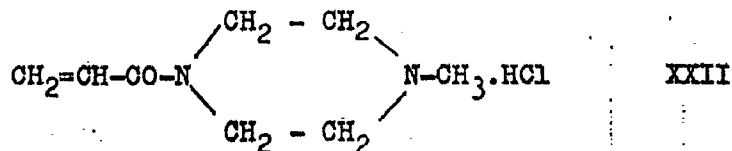
Id

se filtra, se lava con agua y se seca a 70°. Se obtienen así 4,2 partes de cristales de color amarillo pálido con un P.F. de 191-194°, mientras que la reprecipitación de dimetilformamida proporciona el producto puro con un P.F. de 195-196°.

El clorhidrato de 4-metil-N-acrilol-piperacina, utilizado como producto de partida, se puede producir como sigue:



se añaden por gotas, agitando, a 15-20°, 8,62 partes de N-metil-piperacina a una solución de 7,8 partes de cloruro de acrililo en 50 partes en volumen de acetona. Una vez completada la reacción, se agita la mezcla durante 1 hora más, a continuación se separa por filtración el producto de la fórmula XXII



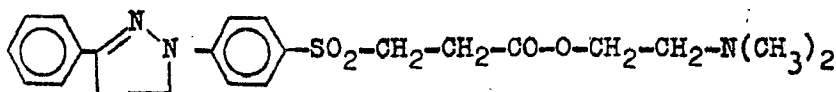
precipitado y se lo seca en vacío a 25°. Se obtienen 13,3 partes de cristales blancos que tienen un P.F. de 146-150° con descomposición.

EJEMPLO 8:

Se agregan, agitando, 17,9 partes de 1-(4'-β-carboxietilsulfonil-fenil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina y 15 partes de pentacloruro de fósforo a 74 partes en volumen de tetracloreto de etano. Durante la reacción exotérmica la temperatura sube hasta 30°. En el momento en que la temperatura comienza a bajar de nuevo, se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción nuevamente hasta 45° y se la mantiene en 45° durante 1 hora más. A continuación se la enfría hasta 0° y se filtra el cloruro de ácido precipitado. A continuación se suspende el cloruro de ácido impuro en 50 partes en volumen de tolueno y se añade la suspensión a 10 partes de dimetil-aminoetanol. Se calienta la mezcla hasta 100° con agitación y se la mantiene en esta temperatura durante 10 minutos. A continuación se la enfría hasta la temperatura ambiente y se la filtra para eliminar los componentes insolubles. Se diluye la solución de tolueno en éter de petróleo de volumen



igual (ebullición entre 40° y 60°), después de lo cual precipita el compuesto pirazolinico de la fórmula Ie,

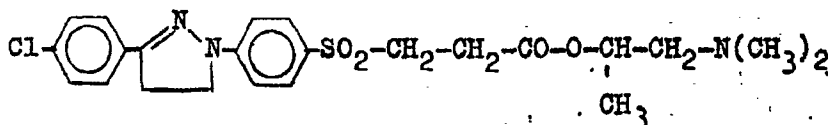


Ie

el cual se aísla por filtración. Se obtienen 13,6 partes de cristales blancos con un P.F. de 90-105°. La recristalización de acetona acuosa proporciona el producto puro con un P.F. de 119-120°.

EJEMPLO 9:

Se agregan, agitando, 20 partes de 1-(4'-β-carboxi-etilsulfonil-fenil)-3-p-clorofenil- Δ^2 -pirazolina a 121 partes en volumen de percloroetileno, con calentamiento hasta la temperatura de reflujo y la adición por gotas durante 15 minutos de 7 partes de cloruro de tionilo. Se mantiene la mezcla durante otros 30 minutos a la temperatura de reflujo, después de lo cual se destilan bajo presión normal 10 partes en volumen de percloroetileno. A continuación se enfría la mezcla de reacción hasta 50°, se le añaden por gotas, en el transcurso de 15 minutos, 11,55 partes de 1-dimetil-aminopropan-2-ol, luego se sube la temperatura hasta 60° y se mantiene esta temperatura durante 1 hora. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se separa por filtración el compuesto sólido de la fórmula If,



If

se lo lava cuidadosamente con agua y se lo seca en vacío a



50° para proporcionar 18,42 partes de cristales de color amarillo pálido con un P.F. de 114-116°. Después de la recristalización de benceno/éter de petróleo (P.E. 60-80°), se obtiene el producto puro con un P.F. de 121-122°.

5

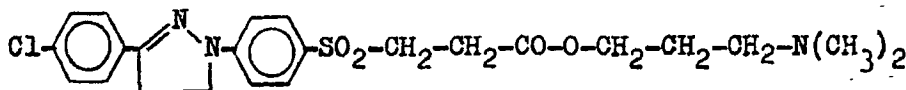
EJEMPLO 10:

10

Se calienta hasta 70° una mezcla de 27,15 partes de 1-(4'-β-carboxi-etilsulfonilfenil)-3-p-clorofenil-Δ²-pirazolina, 109 partes en volumen de percloroetileno y 20,9 partes de pentacloruro de fósforo y se la mantiene en esta temperatura durante 2 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el cloruro de ácido formado se separa por precipitación. Este se filtra y se lo mezcla con 100 partes en volumen de percloroetileno. A continuación se agregan, en el transcurso de 10 minutos, con agitación constante a 50°, 15 partes de 1-dimetil-aminopropan-3-ol. La mezcla de reacción se mantiene en 50-60° durante 1 hora y luego se la enfría hasta la temperatura ambiente, después de lo cual se filtra el compuesto sólido de fórmula Ig

15

20



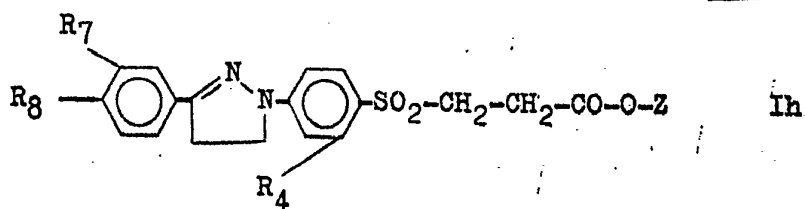
Ig

25

se lo lava cuidadosamente con agua y se lo seca en vacío a 50°. Se obtienen 23,3 partes de cristales de color amarillo pálido con un P.F. de 122-125°. La recristalización de tetracloruro de carbono proporciona el producto puro con un punto de fusión de 126-128°.

30

En la Tabla 3 más adelante se indican otros ésteres de la fórmula general Ih



5

que se puede producir de manera análoga a la descrita anteriormente para los ésteres de los Ejemplos 8, 9 y 10.

T A B L A 3

10

Ejem- plo	Z	R ₄	R ₈	R ₇	P.F.
11	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	Cl	H	126-127°
12	-CH ₂ -CH ₂ -N	H	Cl	H	119-122°
13	-CH ₂ -CH ₂ -N	H	Cl	H	133-135°
14	-CH ₂ -CH ₂ -N	H	Cl	H	98-100°
15	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	Cl	Cl	120-121°
16	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-C ₆ H ₅	H	169-171°
17	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-OCH ₃	H	89-91°
18	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-SCH ₃	H	108-108,5°
19	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-SO ₂ CH ₃	H	145-149°
20	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	H	-OCH ₃	-OCH ₃	121-123°
21	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	-CH ₃	Cl	H	89-91°
22	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	Cl	Cl	H	96-98°

20

25

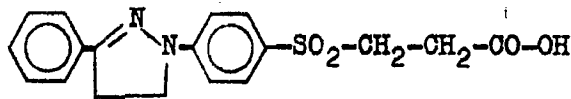
30



407390

EJEMPLO 23:

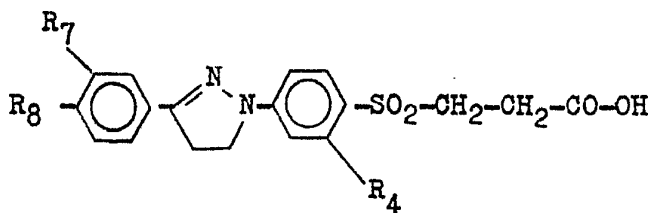
La 1-(4'-β-carboxietilsulfonil-fenil)-3-fenil-Δ²-pi
 razolina, utilizada en el Ejemplo 1, se puede producir como
 sigue: se prepara una mezcla a partir de 72,5 partes de clor-
 5 hidrato de 4-β-carboxietil-sulfonil-fenil-hidracina, 260
 partes en volumen de iso-propanol y 85 partes de agua y se
 ajusta el pH de la mezcla a 2-3 con una solución al 36 % de
 hidróxido de sodio. Se hace reaccionar la mezcla a la tempe-
 ratura de reflujo durante 1 hora con agitación constante. Des-
 10 pués de enfriarla hasta la temperatura ambiente, se separa
 por filtración el producto de la fórmula XXVII precipitado.



XXVII

15 Se obtienen 65,2 partes de cristales de color amari-
 llo pálido con un P.F. de 189-191°. Después de la recrista-
 lización de ácido acético glacial, se obtiene el ácido puro
 con un P.F. de 197-199°.

20 En la Tabla siguiente se indican otros ácidos de la
 fórmula general XXVIII



XXVIII

25 que se pueden producir en analogía con este procedimiento y
 que son apropiados para los Ejemplos 9 a 21.

407390

- 24 -

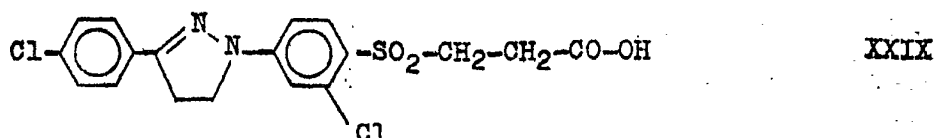


T A B L A 4

Ejemplo	R ₄	R ₈	R ₇	Punto de fusión
24	H	-Cl	-H	228-230°
25	H	-Cl	-Cl	210-213°
26	H	-C ₆ H ₅	-H	194-198°
27	H	-OCH ₃	-H	194-195°
28	H	-SCH ₃	-H	182-184°
29	H	-SO ₂ CH ₃	-H	262-263°
30	H	-OCH ₃	-OCH ₃	224-226°
31	CH ₃	-Cl	-H	232-234°

EJEMPLO 32:

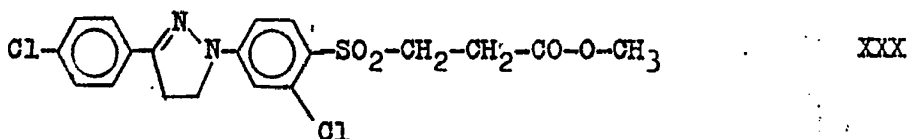
El ácido de la fórmula XXIX



utilizado para la síntesis del compuesto pirazolinico del Ejemplo 22, se puede producir como sigue: se agregan agitando, 38,95 partes de 1-(4'-clorosulfonil-3'-clorofenil)-3-p-clorofenil- Δ^2 -pirazolina (producida mediante reacción de la 1-(4'-sulfo-3'-clorofenil)-3-p-clorofenil- Δ^2 -pirazolina en forma de sal sódica y de cloruro de tionilo) a 200 partes en volúmen de



sulfolano. Luego se añade por gotas, agitando, en el transcurso de 30 minutos, una solución de 25,3 partes de sulfito de sodio en 100 partes de agua, después de lo cual se agita la mezcla durante 30 minutos más. A continuación se agrega primero una solución de 18,7 partes de fosfato monosódico en 50 partes de agua, y luego 20 partes de acrilato de metilo y se agita la mezcla durante 20 horas a la temperatura ambiente. El compuesto de la fórmula XXX



15 se separa precipitando. Después de la filtración se obtiene 33,4 partes de cristales de color amarillo pálido con un P.F. de 152-154°.

20 Se agregan, agitando, 25 partes del éster de la fórmula XXX a 150 partes en volumen de ácido acético glacial y 25 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado. Se agita la mezcla al reflujo durante 1 hora y luego se la enfría hasta la temperatura ambiente. Se separa por filtración el ácido de la fórmula XXIC en forma de cristales de color amarillo pálido con un P.F. de 230-235° (23,2 partes). Después de la recristalización de 2-etoxietanol, se obtiene el ácido puro con un P.F. de 232-234°.

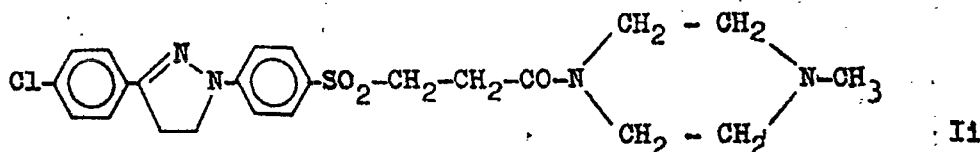
25 EJEMPLO 33:

30 Se prepara una mezcla a partir de 12,33 partes de 1-(4'-β-cloro-carboniletíl-sulfonilfenil)-3-p-clorofenil-Δ²-pirazolina, 7 partes de N-metil-piperacina y 100 partes en volumen de percloroetileno y se la calienta hasta 60-70°. En es-



ta temperatura se agita la mezcla durante 15 minutos y luego se la enfría hasta la temperatura ambiente, después de lo cual precipita la amida de la fórmula Ii

5



10

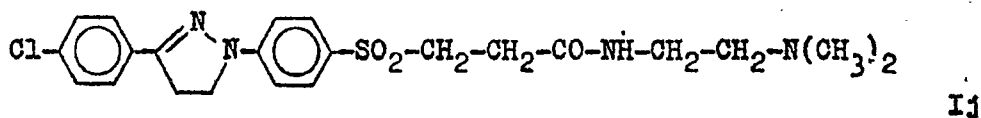
Se filtra el producto sólido, se lo lava bien con agua y se lo seca. Se obtienen 10,1 partes de cristales de color amarillo pálido con un P.F. de 171-173°. Después de la recristalización de dimetilformamida, se obtiene el producto puro con un P.F. de 194-196°.

EJEMPLO 34:

15

Se agita, en el transcurso de 1 hora a temperatura ambiente, una mezcla de 12,33 partes de 1-(4'-β-cloro-carbonil-etil-sulfonil-fenil)-3-p-clorofenil-Δ²-pirazolina, 5,82 partes de N,N-dimetil-etileno-diamina y 100 partes de percloro-etileno. Después de filtrar la mezcla, se obtiene el compuesto de la fórmula Ij

20



25

en forma de un producto de color amarillo pálido con un P.F. de 154-156° (8,1 partes). La recristalización de tolueno proporciona la amida pura, con un P.F. de 160-161°.

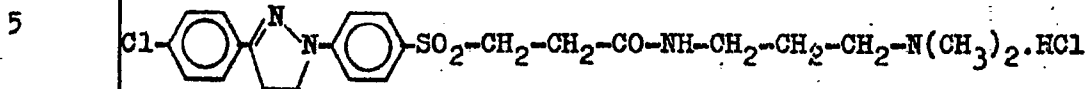
EJEMPLO 35:

30

Se agitan, en el transcurso de 1 hora, a temperatura ambiente, una mezcla de 10,28 partes de 1-(4'-β-cloro-carbonil-etilsulfonil-fenil)-3-p-clorofenil-Δ²-pirazolina, 2,55



partes de dimetil-aminopropilamina y 20 partes en volumen de acetona. Después de filtrar, se obtiene el clorhidrato de la fórmula Ik,



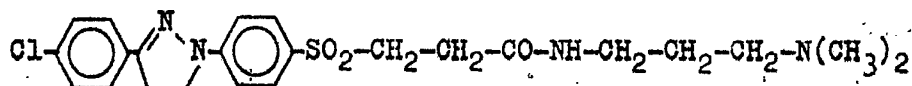
Ik

10 con un P.F. de 120-125°, en forma de un residuo sólido. La reprecipitación de acetona proporciona el clorhidrato puro con un P.F. de 125-130°.

EJEMPLO 36:

15 Se agita a temperatura ambiente, en el transcurso de 1 hora, una mezcla de 12,33 partes de 1-(4'-β-cloro-carbonil-etil-sulfonil-fenil)-3-p-clorofenil-Δ²-pirazolina, 7 partes de 3-dimetilamino-1-propilamina y 100 partes en volumen de percloroetileno. Se filtra la mezcla y el residuo del filtro se lava bien con agua. Se obtienen 9,2 partes de la amida de la fórmula Il,

20



Il

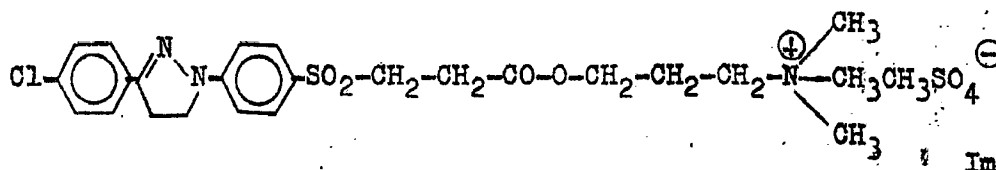
25 en forma de un producto sólido de color amarillo pálido, con un P.F. de 149-152°. La recristalización de tolueno proporciona el compuesto puro con un P.F. de 153-154°.

EJEMPLO 37:

30 Se agregan, agitando, 2 partes del clorhidrato descrito en el Ejemplo 1 a una solución de 0,34 partes de bicarbonato de sodio en 20 partes de agua, después de lo cual se añaden



0,4 partes en volúmen de sulfato de dimetilo. Se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 1 hora, luego se sube la temperatura hasta 60° y se trata la mezcla con carbón activado. La subsiguiente filtración proporciona una solución de color amarillo pálido, conteniendo el metosulfato cuaternario de la fórmula Im,



15

Ejemplo de aplicación A

Se introducen, a 40°, 100 partes de un género de fibra de poliacrilonitrilo en una solución de 4000 partes conteniendo 0,3 partes del compuesto de la fórmula Ia y 30 partes de una solución al 10 % de ácido acético glacial. En el transcurso de 30 minutos se sube la temperatura hasta 90° y se la mantiene en 90-95° durante 1 hora. A continuación se recoge el género, se lo lava bien, primero con agua caliente y luego con agua fría desmineralizada, y se lo seca a 80°. Comparado a un género sin tratar, el género tratado muestra un efecto blanco brillante.

20

Ejemplo de aplicación B

25

30

Se blanquean, a 90-95°, 100 partes de un género de fibra de triacetato de celulosa con una solución de 2 g/l de clorito de sodio tamponada a un pH de 3,5 y luego se introduce el género, a 40°, en 4000 partes de una solución conteniendo 0,5 partes del compuesto de la fórmula Ia y 20 partes de un acetato de éter alquil-poliglicólico graso. Se aumenta la temperatura hasta 90° en el transcurso de 30 minutos y se la



mantiene en 90-95° durante otros 30 minutos. Se recoge el género, se lo enjuaga bien con agua desmineralizada y se lo seca a 80°. En el género de triacetato de celulosa se obtiene un efecto blanco brillante.

5 Ejemplo de aplicación C

Se introducen, a 40°, 100 partes de un género de poli-
acrilonitrilo en 4000 partes de una solución acuosa contien-
do 0,4 partes del compuesto de la fórmula Ia, 0,5 partes de
metabisulfito de sodio, 2 partes de hexametáfosfato de sodio
10 y 2 partes de ácido oxálico. Se calienta el baño hasta 90°
en el transcurso de 30 minutos y se lo mantiene en 90-95° du-
rante 1 hora. Se recoge el género, se lo enjuaga, primero
con agua caliente y luego con agua desmineralizada fría y se
lo seca a 80°. En comparación con un género sin tratar, el
15 género tratado muestra un grado de blanco mucho más alto.

Ejemplo de aplicación D

Se introducen, a temperatura ambiente, 5 partes de un
género blanco de fibra de poliácrlonitrilo "Courtelle" en 200
partes en volumen de una solución acuosa conteniendo 0,02 par-
20 tes del compuesto pirazolínico del Ejemplo 5, 0,2 partes de
ácido oxálico, 0,025 partes de metabisulfito de sodio y 0,1
parte de hexametáfosfato de sodio. Se calienta el baño hasta
90° en el transcurso de 30 minutos y se lo mantiene en 90-100°
durante 1 hora, tiempo después del cual se recoge el género,
25 se lo enjuaga bien, primero con agua caliente y luego con agua
desmineralizada fría, se lo hidroextracta y se lo seca en el
horno a 80°. En el género de poliácrlonitrilo se obtiene un
blanco óptico brillante de tonalidad ligeramente violeta.

Ejemplo de aplicación E

30 Se introducen, a temperatura ambiente, 5 partes de un



género blanco de fibra de poliacrilonitrilo "Crlon 75" en una solución acuosa de 200 partes en volumen compuesta de 0,015 partes del compuesto pirazolínico descrito en el Ejemplo 11 y 0,17 partes en volumen de ácido acético. Se añade el compuesto pirazolínico al baño en forma de una solución del 0,1 % de ácido acético. Se aumenta la temperatura del baño hasta 90° en el transcurso de 30 minutos y se la mantiene entre 90 y 100° durante 60 minutos. A continuación se recoge el género, se lo enjuaga, primero con agua caliente y luego con agua des mineralizada fría y se lo seca en el horno a 80°. Se obtiene un blanco óptico brillante con tonalidad ligeramente rojiza.

Ejemplo de aplicación F

Se introduce a temperatura ambiente 5 partes de un género blanqueado de fibra de poliacrilonitrilo "Courtelle" en 200 partes en volumen de una solución acuosa conteniendo 0,2 partes de ácido oxálico, 0,025 partes de metabisulfito de sodio, 0,1 parte de hexametafosfato de sodio y 0,02 parte del compuesto pirazolínico de la fórmula If. Se agrega el compuesto pirazolínico al baño en forma de una solución al 0,1 % de ácido acético acuoso. Mientras que se calienta el baño hasta 90° durante 30 minutos, se agita el género mecánicamente y luego se lo trata durante 1 hora más a 90-100° con agitación continua. Después de recoger el género, se lo enjuaga, primero con agua caliente y luego con agua desmineralizada fría y se lo seca al horno a 80°. Comparado a un género sin tratar, el género muestra una apariencia considerablemente más brillante con una tonalidad ligeramente rojiza.

En la Tabla siguiente se indican los resultados obtenidos mediante tratamientos de generos de poliacrilo con una cantidad de los agentes blanqueadores ópticos anteriormente des-



critos.

407390

T A B L A 5

Ejemplo de aplicación	Compuesto		Tonalidad del efecto blanco óptico sobre un género de poliacrilonitrilo
	(Fórmula)	(Ejemplo)	
5	G	Ie (8)	rojizo
	H	Ig (10)	ligeramente rojizo
	I	Ih (12)	ligeramente rojizo
10	J	Ih (13)	ligeramente rojizo
	K	Ih (14)	neutral
	L	Ih (15)	ligeramente verdoso
	M	Ih (16)	ligeramente verdoso
	N	Ii (33)	neutral
15	O	Ii (34)	ligeramente rojizo
	P	Ik (35)	ligeramente rojizo
	Q	Il (36)	ligeramente rojizo
	R	Im (37)	ligeramente rojizo

20

Ejemplo de aplicación S

25

Se introducen, a temperatura ambiente, 5 partes de un género de fibra de diacetato de celulosa "Dicel" en 200 partes en volúmen de una solución acuosa conteniendo 0,025 partes del compuesto pirazolínico del Ejemplo 12. Se calienta el baño hasta 80° en el transcurso de 15 minutos y se lo mantiene en esta temperatura durante 30 minutos más; a continuación se recoge el género, se lo enjuaga bien con agua fría y se lo seca en el horno a 80°. En el género se obtiene un efecto blanco óptico pronunciado.

30



Ejemplo de aplicación T

407390

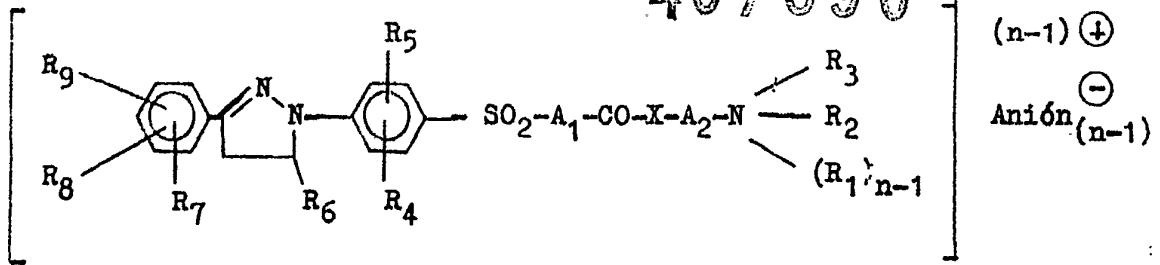
Se introducen 5 partes de un género de fibra de triacetato de celulosa "Tricel" blanqueado con clorito de sodio, en una solución de 0,025 partes del compuesto pirazolinico de la fórmula If en 200 partes en volumen de una solución al 0,0125 % de ácido acético acuoso. Se calienta el baño hasta 90° en el transcurso de 30 minutos, después de lo cual se recoge el género, se lo lava bien con agua fría y se lo seca al horno a 80°. En el género tratado se obtiene un blanqueo óptico brillante, de tonalidad ligeramente rojiza.

- 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 indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres Solicitudes de Patentes, presentadas en Suiza, con fechas y números siguientes: 8 de octubre de 1971, nº 14717/71; 20 de junio de 1972, nº 9254/72 y, 21 de junio de 1972, nº 9330/72, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 OBTENCION DE DERIVADOS PIRAZOLINICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de derivados pirazolinicos, de fórmula I,

407390

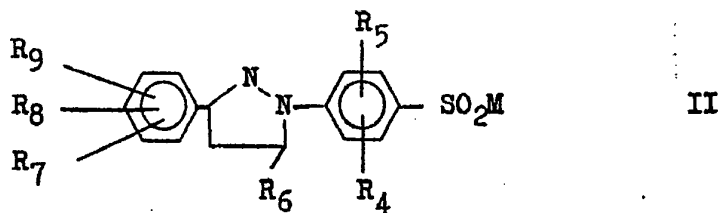


en la que A_1 y A_2 son independientes entre sí y significan, ca
 da una, un radical alquileo inferior, eventualmente sustitui-
 do, X significa $-O-$ ó $-\underset{\underset{R_{10}}{|}}{N}-$ en donde R_{10} significa un átomo de
 10 hidrógeno o un radical alquilo inferior, eventualmente sustitui-
 do, R_1 significa hidrógeno o un radical alquilo inferior, even-
 tualmente sustituido, R_2 significa un radical cicloalquilo o
 15 arilo inferiores, eventualmente sustituidos, o cuando X signi-
 fica $-\underset{\underset{R_{10}}{|}}{N}-$, R_2 y R_{10} juntas forman un miembro de puente hidrocarb-
 20 urante inferior, R_3 significa un radical alquilo inferior, even-
 tualmente sustituido o R_2 y R_3 juntamente con el átomo de nitró-
 geno significan el radical de un ciclo heterocíclico saturado,
 R_4 y R_5 son independientes entre sí y significan, cada una, un
 átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo o aloxi
 inferiores, eventualmente sustituidos, R_6 significa un átomo de
 hidrógeno, un radical alquilo inferior eventualmente sustituido
 25 o un radical fenilo eventualmente sustituido, R_7 , R_8 y R_9 son
 independientes entre sí y significan, cada una, un átomo de hi-
 drógeno o de halógeno o un radical alquilo, alquiltio o alcoxi
 inferiores, eventualmente sustituidos, un radical arilo even-
 tualmente sustituido, un grupo ciano, un alquilsulfonilo even-
 30 tualmente sustituido, una amida del ácido carboxílico, un éster



del ácido carboxílico, una amida del ácido sulfónico o un grupo del éster del ácido sulfónico, o un grupo acilamino, n significa uno de los números íntegros 1 ó 2 y anión \ominus significa un equivalente de un anión no cromofórico, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula II,

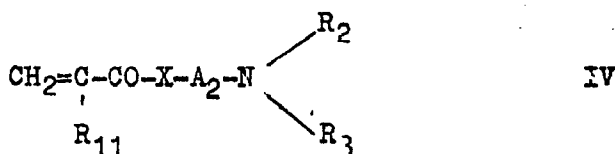
5



10

en la que R_4 a R_9 son tales como definidas más arriba, y M significa un equivalente de un catión monovalente con un compuesto de la fórmula IV,

15



20

en la que R_2 , R_3 , R_{11} y A_2 son tales como definidas más arriba, para formar un compuesto de la fórmula I en la que A_1 significa $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{11}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ en donde R_{11} significa hidrógeno o alquilo inferior, y, en los casos en que resulte necesario, hacer reaccionar el compuesto de la fórmula I resultante con un compuesto de la fórmula IX,

25



en la que R_1 es tal como arriba definido, y E_2 significa un radical convertible en un anión \ominus .

30

407390

- 35 -



1975

2º.- Procedimiento para la obtención de derivados pirazolínicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 35 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid - 1 ABR. 1975

SANDOZ A.G.

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz