



28 MAY

415071

415071

FE. 6-5-75

In. Cl.: C07D // C09B; D06P

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 BOULEVARD DE L'AMIRAL BRUIX/PARIS

16ème.-FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE AGENTES DE AZULADO"

fb. Prioridad: Patente francesa n.º 72 18445 del 24 de mayo 1972

415071 28 MAY 1968



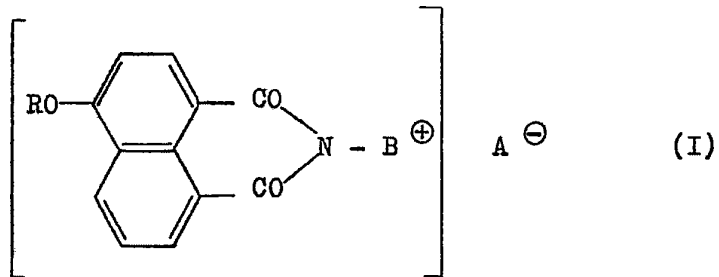
1

La invención realizada en los servicios de la firma solicitante se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de 4'-alcóxi-4-naftalimido-pirazolio. Estos compuestos son utilizables como agentes de azulado de las fibras a base de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo.

5

La patente francesa nº 1.541.050, presentada el 11 de agosto de 1967 y sus correspondientes extranjeras (por ejemplo patente belga 718.203 del 17 de julio de 1968) han descrito compuestos orgánicos de carácter catiónico que responden a la fórmula general:

10



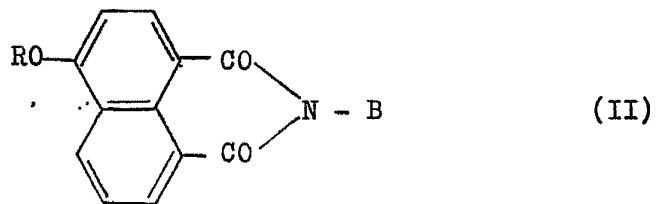
15

donde R representa un radical alquilo, B⁺ representa un grupo cicloamonio y A representa un anión monovalente o su equivalente.

20

Según el procedimiento de la técnica anterior, estos agentes de azulado se preparan a partir de los compuestos de fórmula general:

25



30

donde R tiene el significado dado anteriormente y B representa un heterociclo nitrogenado monocíclico o policíclico, con los que se hace reaccionar un agente de alquilación de

41507123



1 con las que se hace reaccionar un agente de alquilación de
fórmula A-alquilo, por ejemplo un haluro, sulfato o sulfona-
to de alquilo, eventualmente en presencia de un disolvente
5 como los hidrocarburos aromáticos o sus derivados clorados,
alcoholes y dimetilformamida. Preferiblemente se utiliza un
sulfato de alquilo, por ejemplo sulfato de dimetilo.

Las bromonaftalimidias de fórmula (V) se prestan bien
a la cuaternización y dan sales cuaternarias fáciles de se-
parar en estado puro. Las bromonaftalimidias de fórmula (IV)
10 presentan la particularidad de reaccionar con los alcohol-
tos alcalinos para dar las sales cuaternarias de fórmula
(III), en un buen estado de pureza y con excelentes rendi-
mientos.

Esta posibilidad de reacción es completamente sor-
prendente porque las sales cuaternarias análogas que poseen
15 un núcleo piridinio, triazolio, tiazolio o pirazolio-3
(ó 5) presentan una estabilidad muy baja en estas mismas
condiciones de reacción. Por lo tanto, resultó totalmente
inesperado obtener los pirazolio-4 por el procedimiento de
la invención.
20

Los ejemplos dados a continuación ilustran esta in-
vención sin limitarla; las partes se entienden en peso.

EJEMPLO 1

Se introducen 12,75 partes de metilsulfato de 4'-bro-
25 mo-4-naftalimido-1,2,3,5-tetrametil-pirazolio en 125 par-
tes de metanol conteniendo 1,15 partes de sodio. Se calien-
ta durante 1 hora a reflujo, se deja enfriar y se filtran
las sales minerales.

La solución de color amarillo claro se evapora a
30 vacío, se diluye por adición de 100 partes de agua y se



415071

1 acidula con 2,5 partes de ácido clorhídrico. Se añade clo-
ruro sódico en la proporción del 20 % y después, poco a po-
co, 6,3 partes de una solución de cloruro de cinc ($d = 1,26$)
5 hasta precipitación completa. Se filtra y seca. Se obtienen
10 partes del clorocincato de 4'-metoxi-4-naftalimido-1,2,
3,5-tetrametil-pirazolio hidratado (p.f. 265°C). Después de
cristalización en metanol, el análisis da los resultados si-
guientes:

Para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3 \cdot 1/2 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Calculado: C, 50,9; H, 4,66; N, 8,90; Cl, 15,0 %

Encontrado: C, 50,4; H, 4,45; N, 8,66; Cl, 14,9 %

El metilsulfato de 4'-bromo-4-naftalimido-1,2,3,5-
tetrametil-pirazolio se prepara como sigue:

15 A 85°C se añaden 18,5 partes de 4-bromo-N(3,5-dime-
til-4-pirazolil)naftalimida a 20 partes de sulfato de dime-
tilo y después se calienta la mezcla durante 3 horas a
130°C. Después de enfriar, se añaden 50 partes de agua y se
continúa agitando a la temperatura ambiente durante 12 ho-
ras. El sulfato de dimetilo en exceso se hidroliza. Se cla-
rifica la solución con negro animal, se filtra y se neutra-
liza a pH 3 con bicarbonato sódico. Así se obtiene un preci-
pitado que se filtra y seca. Es el metilsulfato de pirazo-
lio que responde a la fórmula dada anteriormente y funde a
254-255°C. Se obtienen 20 partes. Después de cristalizar en
25 metanol, el análisis da los resultados siguientes:

Para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_6 \cdot \text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Calculado: C, 45,6; H, 3,7; N, 7,9 %

Encontrado: C, 45,6; H, 3,8; N, 8,0 %

EJEMPLO 2

30 Se opera como en el Ejemplo 1, sustituyendo las 125



1 partes de metanol por 125 partes de etanol absoluto; se obtienen 7,5 partes de clorocincato de 4'-etoxi-4-naftalimido-1,2,3,5-tetrametil-pirazolio (p.f. 237°C).

EJEMPLO 3

5 Se introducen 5 partes de bromuro de 4'-bromo-4-naftalimido-5-fenil-1,2,3-trimetil-pirazolio en 50 partes de metanol conteniendo 0,23 partes de sodio. Se calienta 1 hora a reflujo, se acidula por adición de ácido clorhídrico y se expulsa el metanol a vacío. El residuo se recoge en 20 partes de agua. A la solución de color amarillo claro obtenida
10 se adiciona cloruro sódico en la proporción del 20 %. A continuación se añaden 1,22 partes de una solución de cloruro de cinc (d = 1,26) hasta precipitación completa. Se obtienen 5 partes del clorocincato de 4'-metoxi-4-naftalimido-5-fenil-1,2,3-trimetil-pirazolio (p.f. 220°C).

15 El bromuro de 4'-bromo-4-naftalimido-5-fenil-1,2,3-trimetil-pirazolio se prepara como sigue:

Se calientan a 130°C 17,3 partes de 4-bromo-N-(5-fenil-3-metil-4-pirazolil)naftalimida y 16 partes de sulfato de dimetilo durante 2 horas, se enfría, se añaden 50 partes de agua y se continúa agitando a la temperatura ambiente durante 12 horas. El exceso de sulfato de dimetilo se hidroliza. Se clarifica la solución obtenida con negro animal y después se neutraliza a pH 3 con 9,5 partes de bicarbonato sódico. A continuación se añaden a la solución a 0°C
20 30 partes de bromuro sódico y se filtra el precipitado. Se obtienen 22 partes de bromuro (p.f. 240°C).

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30

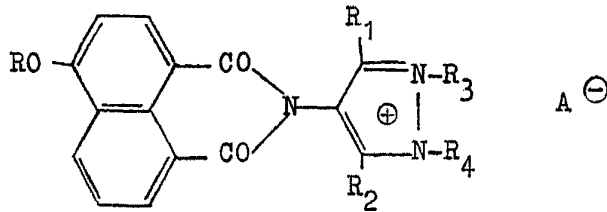


REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de agentes de azulado de fórmula:

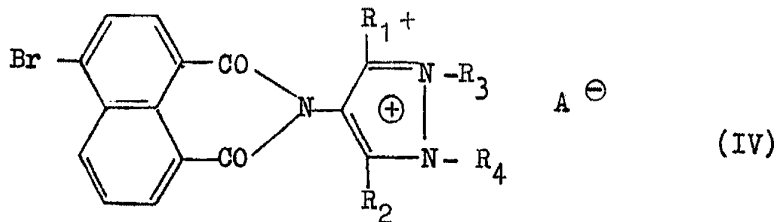
5



10

donde R representa un grupo alquilo de bajo peso molecular, R₁ y R₂ representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo o arilo, R₃ y R₄ representan grupos alquilo de bajo peso molecular y A[⊖] representa un anión monovalente o su equivalente, cuyo procedimiento está caracterizado por hacer reaccionar los compuestos de fórmula:

15



20

donde R₁, R₂, R₃, R₄ y A[⊖] tienen el significado dado anteriormente, con un alcoholato de fórmula RO-Me, donde R representa un grupo alquilo de bajo peso molecular y Me un metal alcalino, siendo los grupos alquilo de bajo peso molecular los que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

25

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES DE AZULADO"

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -

30



415071



1

presente Memoria Descriptiva, que consta de ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de mayo 1973

BERNARDO UNGRIA

. P. P. .

5

10

15

20

25

30