MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

(19) ES (11) (21) NUMERO 437.835 (19) A 1

(22) FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
23015/74	23.5.74	INGLATERRA
49461/74	15.11.74	INGLATERRA
54386/74	17.12.74	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//D06L

(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL FURANO

CONCEDIDA 13 DIC. 1976

(71) SOLICITANTE (S)

SANDOZ, A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea, Suiza.

(72) INVENTOR (ES)

Peter Stuart Littlewood., Alec Victor Mercer

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

UNE A-4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3611/I
3700/RA/HP

437835

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL FURANO.

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

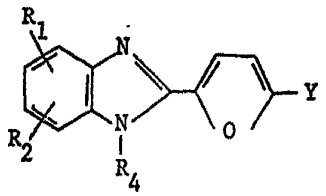
La invención se refiere a un procedimiento para preparar derivados del furano.

De acuerdo con la invención, se proporcionan agentes blanqueadores ópticos que son 2-(2')-benzimidazoil-furanos sustituidos en la posición 5 del ciclo furano por un radical 1-aril-pirazolilo

3, -4 o -5, por un radical pirazolilo-1 o por un radical 2-aril-v-triazolilo-4; dichos compuestos son en forma de base libre, o en forma de sal de adición de ácido o de sal de amonio cuaternaria.

Los compuestos proporcionados por la invención pueden estar sustituidos por una gran variedad de sustituyentes que se seleccionan de modo que no perjudiquen la actividad blanqueadora de los compuestos, ni la aplicación de los mismos sobre los sustratos a blanquear. Ejemplos de sustituyentes apropiados se dan más adelante.

Compuestos representativos de los compuestos de la invención son los que corresponden a la fórmula I,



I

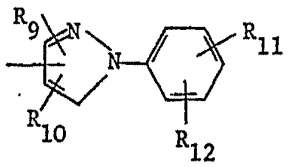
en la que R_1 y R_2 significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, flúor o alcoxi C_1-C_4-carbonilo,

R_4 significa hidrógeno; fenilo; alquilo C_1-C_4 sin sustituir o alquilo C_1-C_4 sustituido por un sustituyente seleccionado entre hidroxi, ciano, aminocarbonilo, fenilo, alquenilo C_2-C_4, carboxi, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, alcoxi-C_1-C_4-alcoxi-(C_1-C_4)-carbonilo, -$CONHR_{18}$ y -$CONR_{19}R_{20}$,

R_{18} significa alquilo C_1-C_4, sin sustituir o sustituido por un grupo dialquil-(C_1-C_4)-amino,

o bien R_{19} y R_{20} tienen, independientemente la una de la otra, uno de los significados indicados para R_{18}, o unidas forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros saturado o sin saturar, que tiene, en caso dado, un ulterior heteroátomo que se selecciona entre oxígeno y nitrógeno, y que, en caso dado, está sustituido por un grupo alquilo C_1-C_4,

Y significa un radical de fórmula (a), (b) o (c),



(a)

en la que o bien R_9 y R_{10} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o fenilo, con la condición de que no ambos símbolos signifiquen simultáneamente fenilo,

o bien una de R_9 y R_{10} significa un sustituyente 4-bromo o 4-cloro, mientras que la otra es tal como definida anteriormente,

R_{11} y R_{12} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno,

alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, flúor, ciano, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, $-CONR_{14}R_{15}$, $-SO_2NR_{14}R_{15}$, $-SO_2R_{16}$ o $-SO_3M$, con el requisito de que no ambos símbolos R_{11} y R_{12} signifiquen simultáneamente grupos seleccionados entre ciano, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, $-CONR_{14}R_{15}$, $-SO_2NR_{14}R_{15}$ y $-SO_2R_{16}$,

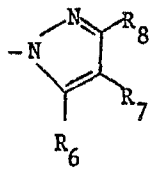
o bien R_{14} y R_{15} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_8 sin sustituir, o alquilo C_1-C_4 sustituido por un sustituyente que se selecciona entre hidroxi, ciano y aminocarbonilo,

o bien R_{14} y R_{15}, junto con el átomo de nitrógeno con el que están enlazados, significan un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, saturado o sin saturar, que puede contener un ulterior heteroátomo seleccionado entre oxígeno y nitrógeno, y que, en caso dado, está sustituido por alquilo C_1-C_4,

R_{16} significa alquilo C_1-C_4, y

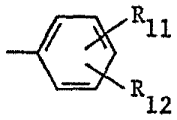
M significa hidrógeno o un catión

no-cromofórico;

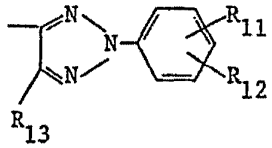


(b)

en la que o bien R_6, R_7 y R_8 significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4, o bien una de R_6, R_7 y R_8 significa



en donde R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, mientras que los otros dos símbolos significan, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo C_1-C_4;



(c)

en donde R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, y

R_{13} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4, cloro o bromo;

los citados compuestos son en forma de base libre o en forma de sal de adición de ácido o de sal de amonio cuaternaria.

En los compuestos de fórmula I, R_1 y R_2 significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4, prefiriéndose que ambas signifiquen hidrógeno.

R_4 significa preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4, β-cianoetilo, fenilo o alcoxi-C_1-C_4-carbonil-alquilo-(C_1-C_4), de mayor preferencia hidrógeno, metilo o alcoxi-C_1-C_4-carbonil-alquilo-(C_1-C_4) y de éstos últimos se prefieren en particular los radicales metoxi- y etoxi-carbonil-metilo.

R_9 y R_{10} significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4, o bien una de R_9 y R_{10} significa un sustituyente 4-cloro, mientras que la otra significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4. Se prefiere aún más que ambos símbolos R_9 y R_{10} signifiquen hidrógeno.

R_{11} significa preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, ciano, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, $-SO_2R_{16}$, $-CONR_{14}'R_{15}'$, $-SO_2NR_{14}'R_{15}'$ o $-SO_3M$, en donde R_{14}' y R_{15}' significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 o, junto con el átomo de nitrógeno, significan un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, saturado o sin saturar, que puede contener un ulterior heteroátomo que se selecciona entre oxígeno y nitrógeno, y estar en caso dado sustituido por metilo. Cualquier anillo heterocíclico representado por $-NR_{14}R_{15}$, $-NR_{14}'R_{15}'$ o $-NR_{19}R_{20}$ es preferiblemente

un anillo morfolino, piperidino o N-metilpiperacino. M significa preferiblemente hidrógeno, un catión alcalino o alcalino-térreo o un catión de fórmula

$$R_{21}R_{22}R_{23}\overset{\oplus}{N}H$$

en la que R_{21}, R_{22} y R_{23} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 sin sustituir o sustituido por un máximo de dos grupos hidroxi, preferiblemente por un solo grupo hidroxi.

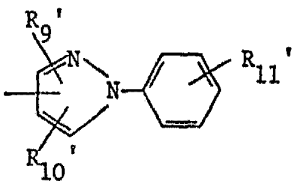
Como ejemplos para M pueden darse los cationes litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, mono-, di- y tri-etanolamonio y triisopropanolamonio. Los cationes preferidos son los cationes de metal alcalino, particularmente el sodio.

De mayor preferencia R_{11} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, ciano, $-CONH_2$, $-SO_2NH_2$ o $-SO_2CH_3$. Preferiblemente R_{11} significa hidrógeno o cloro.

R_{12} significa preferiblemente hidrógeno.

R_{13} significa preferiblemente hidrógeno o alquilo C_1-C_4.

Los significados preferidos para Y son los radicales de fórmula (b) según definida más arriba, los radicales de fórmula (a'),

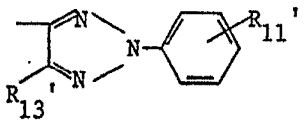


(a')

en la que R_9' y R_{10}' significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4, y

R_{11}' significa hidrógeno, alcoxi C_1-C_4, cloro, ciano, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, $-CONR_{14}'R_{15}'$, $-SONR_{14}'R_{15}'$, $-SO_2R_{16}$ o $-SO_3M$, en donde R_{14}', R_{15}', R_{16} y M son tales como definidas más arriba;

y los radicales de fórmula (c'),



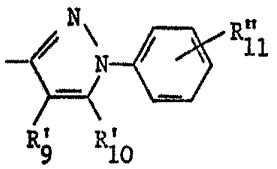
(c')

en la que R_{11}' es tal como definida más arriba, y

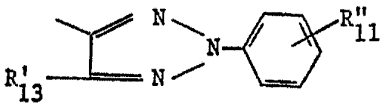
R_{13}' significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4.

Cuando Y significa un radical de fórmula (a) o (a'), éste es preferiblemente un radical 3- o 5-pirazolilo, de mayor preferencia un radical 3-pirazolilo.

Ulteriores significados preferidos para Y son los radicales de las fórmulas (a") y (c"),



(a")



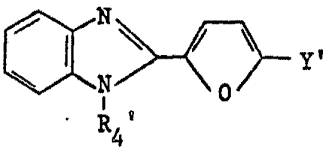
(c")

en donde R'_9, R'_{10} y R'_{13} son tales como definidas más arriba, y

R''_{11} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, ciano, $-CONH_2$, $-SO_2NH_2$ o $-SO_2CH_3$.

Los significados más preferidos para Y son los radicales de fórmula (a"), particularmente los en los que ambos símbolos R'_9 R'_{10} significan hidrógeno y R''_{11} significa hidrógeno o cloro, prefiriéndose que dicho cloro se halle en la posición para.

Como grupo preferido de los compuestos de fórmula I pueden darse los compuestos de fórmula I',



I'

en la que R_4' significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4, o alquilo C_1-C_4 sustituido por un grupo alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, prefiriéndose que R_4' signifique hidrógeno, metilo, etoxicarbonilmetilo o metoxicarbonilmetilo, de mayor preferencia metilo o metoxicarbonilmetilo o etoxicarbonilmetilo,

Y' significa un radical de fórmula (a'), (b) o (c'), según definidas más arriba, preferiblemente un radical de fórmula (a") o (c"), de preferencia de fórmula (a"), y de mayor preferencia un radical de fórmula (a"), en la que ambos símbolos R'_9 y R'_{10} significan hidrógeno y R''_{11} significa hidrógeno o cloro, hallándose preferiblemente

cualquier cloro representado por R''_{11} en la posición para;

los citados compuestos son en forma de base libre o en forma de sal de adición de ácido o de sal cuaternaria del amonio.

En cuanto a las formas de sal de adición de ácido o de sal cuaternaria del amonio de los compuestos de la invención, éstas provienen de la naturaleza básica de los átomos de nitrógeno en los ciclos benzimidazol y pirazol y triazol, siendo que en los dos ciclos últimamente indicados los átomos de nitrógeno son menos básicos que los del ciclo benzimidazol, pero también son capaces de formar, en condiciones forzadas, formas de sal de adición de ácido o de sal cuaternaria del amonio. Sin embargo, cualquier sal de adición de ácido o sal cuaternaria del amonio resulta preferiblemente de la protonacón o cuaternización exclusivamente del nitrógeno del benzimidazol, es decir evitando las condiciones forzadas susceptibles a proporcionar la protonación o cuaternización del ciclo pirazol o triazol. Además, en los casos en los que los compuestos contienen un sustituyente dialquilamino, éste será, desde luego, protonizable y cuaternizable. Sin embargo, la basicidad de dicho sustituyente es generalmente más elevada que la de los átomos de nitrógeno en el ciclo benzimidazol y, por lo tanto, la cuaternización y protonización tenderá a ocurrir primeramente en dicho ciclo. En tal situación, las condiciones de cuaternación serán preferiblemente tales que únicamente el grupo dialquilamino es cuaternizado o protonizado, puesto que de los compuestos cuaternizados y protonizados se prefieren aquellos que estén cuaternizados

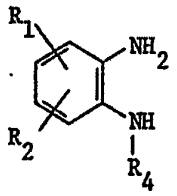
o protonizados en un solo lado. Los aniones en las formas de sal de adición de ácido o de sal cuaternaria del amonio pueden ser convenientemente cualquier aniones convencionalmente utilizados en el arte de blanqueadores ópticos; la naturaleza exacta de los mismos no es crítica, a condición de que dichos aniones sean no-cromofóricos. Como ejemplos de aniones adecuados pueden darse los aniones de ácido carboxílico, por ejemplo los iones formiato, acetato, propionato y oxalato, los iones alquil-sulfato, por ejemplo iones metil-, etil- y propil-sulfato, los aniones de ácido inorgánico, por ejemplo aniones cloruro, bromuro, sulfato, bisulfato, yoduro, fluoroborato y perclorato, los aniones ácido sulfónico, por ejemplo aniones p-tolueno- y benceno-sulfonato y los aniones complejos, por ejemplo el anión clorocincato. Los aniones preferidos son los aniones metilsulfato, etilsulfato, cloruro, sulfato, clorocincato, formiato, acetato y p-toluenosulfonato. Como ejemplos de grupos de cuaternación apropiados pueden darse bencilo, alquilo C_1-C_4 sin sustituir o sustituido por un alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, carboxilo, alcoxi-C_1-C_4-alcoxi-(C_1-C_4)-carbonilo, alquenilo C_2-C_4 (por ejemplo $-CH=CH_2$, $CH_3CH=CH-$ y $-CH_2=C(CH_3)$), nitrilo, aminocarbonilo, o por un radical mono- o di-alquil-C_1-C_4-aminocarbonilo; se prefiere el bencilo y el alquilo C_1-C_4 (particularmente metilo) y el alcoxi-C_1-C_4-carbonil-alquilo-C_1-C_4 (particularmente el metoxi- y etoxi-carbonil-metilo).

En los compuestos de las fórmulas I y I', cualquier radical o mitad alquilo significa preferiblemente metilo, a menos que se den otras indicaciones.

Los compuestos de la invención pueden producirse, por ejemplo, mediante reacción de una o-fenilenodiamina con un 2-formilfurano sustituido en la posición 5 por un radical 1-aril-pirazolilo-3, -4 o -5, por un radical pirazolilo-1 o por un radical 2-aril-v-triazolilo-4.

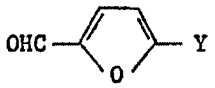
La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizado porque

ai) se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,



II

en la que R_1, R_2 y R_4 son tales como definidas más arriba, con un compuesto de fórmula III,

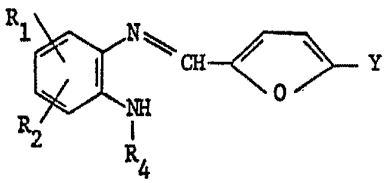


III

en la que Y es tal como definida más arriba,

en presencia de un metabisulfito de metal alcalino,

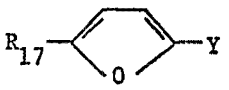
aii) se oxida un compuesto de fórmula IV,



IV

en la que R_1, R_2, R_4 e Y son tales como definidas más arriba,

aiii) se hace reaccionar un compuesto de fórmula II, según definida más arriba, con un compuesto de fórmula V,



V

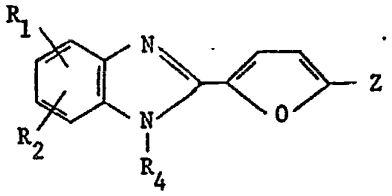
en la que Y es tal como definida más arriba, y

R_{17} significa ciano o -CORx, en donde Rx significa hidroxi, alcoxi C_1-C_4, amino, monoalquil-(C_1-C_4)-amino, dialquil-(C_1-C_4)-amino o cloro,

b) se obtiene un compuesto de fórmula I,

en la que Y significa un radical de fórmula (a) o (b), con el requisito de que ambos símbolos R_9 y R_{10} no signifiquen un sustituyente 4-cloro o 4-bromo,

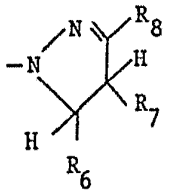
mediante oxidación de un compuesto de fórmula VI,



VI

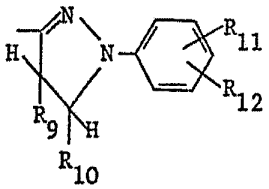
en la que R_1, R_2 y R_4 son tales como definidas más arriba, y

Z significa un radical de fórmula (d), (e), (f) o (g),

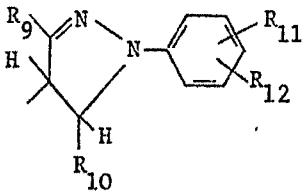


(d)

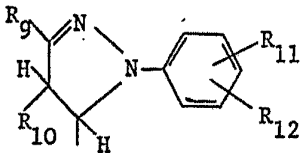
en la que R_6, R_7 y R_8 son tales como definidas más arriba,



(e)



(f)



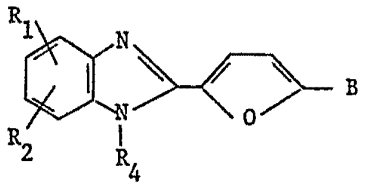
(g)

en donde R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, con el requisito de que cada una de R_9 y R_{10} tenga un significado diferente de un sustituyente de 4-cloro o 4-bromo,

c) se obtiene un compuesto de fórmula I,

en la que Y significa un radical de fórmula (a), con el requisito de que ambos símbolos R_9 y R_{10} tengan un significado diferente de un sustituyente 4-cloro o 4-bromo,

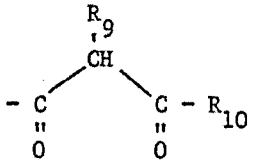
mediante reacción de un compuesto de fórmula VII,



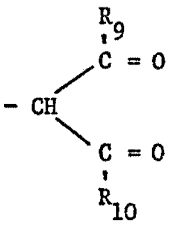
VII

en la que R_1, R_2 y R_4 son tales como definidas más arriba, y

B significa un radical de fórmula (h) o (i),



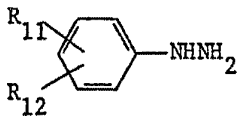
(h)



(i)

en donde R_9 y R_{10} son tales como definidas más arriba, con el requisito de que ninguno de dichos símbolos signifique un átomo de cloro o de bromo,

con una hidracina de fórmula VIII,



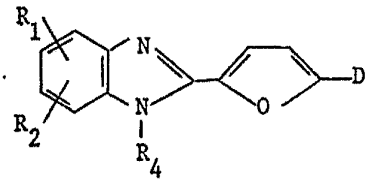
VIII

en la que R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba,

d) se obtiene un compuesto de fórmula I,

en la que Y significa un radical de fórmula (b),

mediante reacción de un compuesto de fórmula IX,

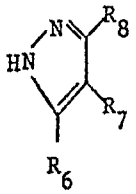


IX

en la que R_1, R_2 y R_4 son tales como definidas más arriba, y

D significa cloro, bromo, yodo o alquil-C_1-C_4-sulfonilo,

con un compuesto de fórmula X,



X

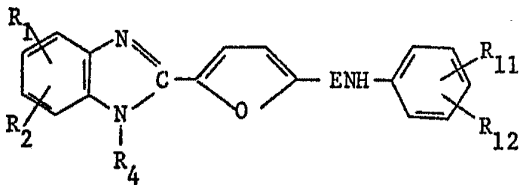
en la que R_6, R_7 y R_8 son tales como definidas más arriba,

e) se obtiene un compuesto de fórmula I,

en la que Y significa un radical de fórmula (c),

mediante

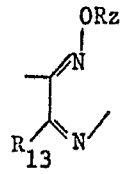
ei) ciclización de un compuesto de fórmula XI,



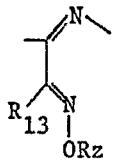
XI

en la que R_1, R_2, R_4, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba,

E significa un radical de fórmula (j) o (k),



(j)

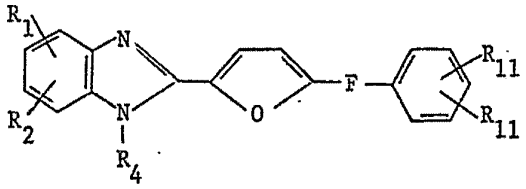


(k)

en donde R_{13} es tal como definida más arriba, y

Rz significa hidrógeno o un radical acilo, o

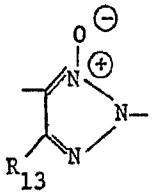
eii) mediante reducción de un N-óxido de fórmula XII,



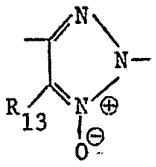
XII

en la que R_1, R_2, R_4, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, y

F significa un radical de fórmula (l) o (m),



(l)

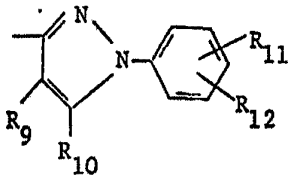


(m)

en la que R_{13} es tal como definida más arriba,

f) se obtiene un compuesto de fórmula I,

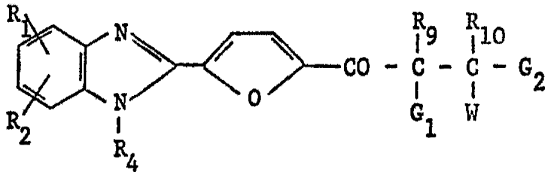
en la que Y significa un radical de fórmula (aa),



(aa)

en la que R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba,

mediante reacción de un compuesto de fórmula XIII,



XIII

en la que R_1, R_2, R_4, R_9 y R_{10} son tales como definidas más arriba,

y uno de los símbolos G_1 y G_2 significa hidrógeno mientras que el otro significa halógeno, alcoxi C_1-C_4, dialquil-(C_1-C_4)-amino o diarilamino, por ejemplo difenilamino, y

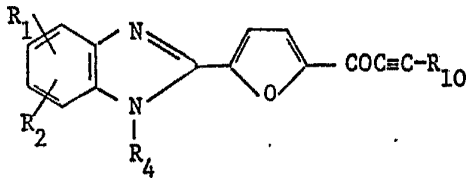
W significa halógeno, alcoxi C_1-C_4, dialquil-(C_1-C_4)-amino o diarilamino, por ejemplo difenilamino,

con un compuesto de fórmula VIII, según definida más arriba,

g) se obtiene un compuesto de fórmula I,

en la que Y significa un radical de fórmula (aa), según definida más arriba, en la que R_9 significa hidrógeno,

mediante reacción de un compuesto de fórmula XIV,



XIV

en la que R_1, R_2, R_4 y R_{10} son tales como definidas más arriba,

con un compuesto de fórmula VIII, según definida más arriba,

h) se obtiene un compuesto de fórmula I,

en la que Y significa un radical de fórmula (a), en la que uno de los símbolos R_9 o R_{10} significa un sustituyente 4-bromo o 4-cloro,

mediante cloración o bromación de un compuesto de fórmula I, en forma de base libre, y en el que Y significa un radical de fórmula (a), en el que la posición 4 del ciclo pirazol queda sin sustituir, y, si se requiere, se convierte la forma de base libre de un compuesto de fórmula I, obtenido mediante cualquiera de los procedimiento de a) a h) arriba indicados, en la forma de sal de adición de ácido o de sal de amonio cuaternaria.

Los procedimientos pueden realizarse mediante métodos convencionalmente adoptados para los respectivos tipos de reacción.

La reacción de las o-fenilenodiaminas con los 2-formilfuranos, en el procedimiento ai), en particular, se efectúa convenientemente en un disolvente polar acuoso, por ejemplo en metanol,

etanol o isopropanol acuosos, cellosolve acuoso o dimetilformamida acuosa. La temperatura de reacción apropiada es entre 20° y 150°C, preferiblemente entre 70° y 150°C. Se prefiere utilizar, como mínimo, un equivalente del metabisulfito de metal alcalino, de preferencia de dos a tres equivalentes del mismo.

El metabisulfito preferido es el metabisulfito de sodio.

En el procedimiento aii), los agentes de oxidación apropiados son aire, dióxido de manganeso, tetra-acetato de plomo e hipoclorito de sodio. La reacción se efectúa convenientemente en un disolvente inerte, por ejemplo en etanol, etanol acuoso, acetona, ácido acético glacial, dimetilformamida, xileno, clorobenceno, tetracloruro de carbono o piridina. La temperatura de reacción apropiada es entre 0° y 200°C, preferiblemente entre 20° y 200°C.

El procedimiento aiii) puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente. Al utilizarse un disolvente, entre los disolventes apropiados se incluyen o-diclorobenceno, sulfolán, xileno y dimetilformamida. Conviene efectuar la reacción en presencia de un catalizador, tal como ácido bórico, cloruro de cinc, ácido polifosfórico o ácido p-tolueno-sulfónico. La temperatura de reacción adecuada es entre 90° y 260°C, preferiblemente entre 130° y 240°C.

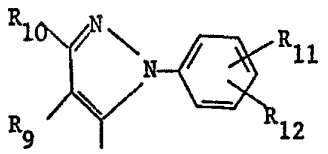
El procedimiento b) puede realizarse con o sin disolvente, preferiblemente, sin embargo, en un disolvente. Como disolventes adecuados pueden citarse: tolueno, clorobenceno, tricloroetileno, eta-

nol, cellosolve, dimetilformamida, sulfolán, ácido acético glacial y ácido sulfúrico.

Entre los agentes de oxidación apropiados se incluyen azufre, cloro, trióxido de cromo, dicromato de sodio, permanganato de potasio, ácido nítrico, dióxido de manganeso, ferricianuro de potasio, clorito de sodio y paladio sobre carbón vegetal. La temperatura de reacción apropiada es entre 0° y 300°C, preferiblemente entre 20° y 200°C.

El procedimiento c) se efectúa convenientemente en un disolvente inerte. Como disolventes apropiados entran en consideración agua, ácido acético glacial, metanol, cellosolve, dimetilformamida, tolueno y o-diclorobenceno. La temperatura de reacción adecuada es de 0° a 150°C, preferiblemente de 20° a 100°C.

Si, en el compuesto de fórmula VII, el símbolo B significa un radical de fórmula (h), se obtiene una mezcla de dos isómeros, en uno de los cuales Y significa un radical de fórmula (aa), según definida más arriba, mientras que en el otro isómero Y significa un radical de fórmula (ab),

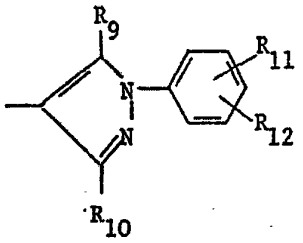


(ab)

en la que R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, con el requisito de que R_9 tenga un significado diferente de un átomo de cloro o de bromo.

La citada mezcla puede separarse en los respectivos isómeros de manera convencional. Sin embargo, no es necesario separar dicha mezcla de isómeros, puesto que puede utilizarse tal como se describe más adelante.

Si, en el compuesto de fórmula VII, el símbolo B significa un radical de fórmula (i), se obtiene un compuesto de fórmula I, en la que Y significa un grupo de fórmula (ac),



(ac)

en la que R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba.

El procedimiento d) puede realizarse con o sin disolvente, preferiblemente, sin embargo, en presencia de un disolvente. Entre los disolventes apropiados se incluye piridina, dimetilformamida, sulfolano, o-diclorobenceno y nitrobenceno. La reacción se efectúa preferiblemente en presencia de un compuesto de cobre, por ejemplo óxido de cobre-(II), bromuro cuproso o cloruro cuproso, y en presencia de un aceptor de ácidos, por ejemplo carbonato de potasio, óxido de magnesio u óxido de calcio. La temperatura de reacción apropiada es entre 80° y 250°C, preferiblemente entre 100° y 200°C. Si, en el compuesto de fórmula X, los símbolos R_6 y R_8 son diferentes, se puede obtener una mezcla de dos isómeros. Donde ocurre ésto, la mezcla

puede utilizarse según se describe más adelante o, si se desea, se pueden separa los isómeros mediante técnicas convencionales.

El procedimiento ei) puede llevarse a cabo mediante simple pirrólisis del compuesto de fórmula XI sometiéndolo a temperaturas superiores a 200°C. Alternativamente, la reacción puede efectuarse en un disolvente, tal como tris-dimetilamida del ácido fosfórico, sulfolán o dimetilformamida, a una temperatura entre 20°C y 150°C, preferiblemente de 80° a 150°C y, en los casos en los que Rz significa hidrógeno, preferiblemente en presencia de un agente de deshidratación, tal como anhídrido acético, fosgeno o acetil-cloruro. Además, la reacción puede llevarse a cabo en urea fundida, a una temperatura entre 140° y 200°C, preferiblemente entre 150° y 180°C.

El procedimiento eii) se realiza convenientemente en un disolvente inerte, tal como agua, hidrocarburos aromáticos o dimetilformamida, preferiblemente en un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido acético acuoso. Los agentes reductores apropiados son las sales de compuestos de estaño-(II), las sales ferrosas y los polvos de hierro y de cinc. La temperatura de reacción apropiada es entre 20° y 150°C, preferiblemente entre 80° y 120°C. Aquellos de los compuestos de fórmula XII, en los que R_{13} significa hidrógeno, pueden reducirse alternativamente a compuestos de fórmula I, en la que R_{13} significa cloro o bromo, mediante tratamiento con cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno, respectivamente. Dicha reacción se efectúa convenientemente en un disolvente inerte, por ejemplo en etileno-glicol acuoso o no-acuoso o en dioxano, o

bien en éter dimetílico de dietileno-glicol acuoso. La temperatura adecuada para dicha reacción es de 70° a 250°C, preferiblemente de 70° a 150°C.

El procedimiento f) se lleva a cabo convenientemente en un disolvente. Entre los disolventes adecuados se incluyen: ácido acético glacial, isopropanol, cellosolve y dimetilformamida, en caso dado en presencia de agua. La temperatura de reacción apropiada es de 0° a 150°C, preferiblemente de 20° a 150°C.

El procedimiento g) se realiza convenientemente en un disolvente. Como disolventes apropiados entran en consideración ácido acético glacial, metanol, cellosolve, dimetilformamida, tolueno, clorobenceno y tricloroetileno. La temperatura de reacción apropiada es de 0° a 200°C, preferiblemente de 20° a 150°C.

El procedimiento h) se efectúa convenientemente en un disolvente inerte, por ejemplo en agua, tetracloruro de carbono o ácido clorhídrico concentrado. Como agentes de halogenación apropiados entran en consideración cloro, bromo y cloruro de sulfurilo. El agente de halogenación puede generarse in situ, por ejemplo mediante adición de una solución acuosa de un clorato de metal alcalino a una solución o suspensión del pirazol en ácido clorhídrico concentrado. La temperatura de reacción apropiada es de 0°C a 100°C, preferiblemente entre 20° y 80°C.

La formación de las formas de sal de adición de ácido o de sal de amonio cuaternaria puede llevarse a cabo de manera convencional, convenientemente en un disolvente. De preferencia, se emplea,

como mínimo, un equivalente del agente de protonación o cuaternación. Si se desea obtener un compuesto de fórmula I, cuaternizado con un radical alquilo, entre los agentes de alquilación preferidos se incluyen los sulfatos de dialquilo, tales como los dimetil- y dietil-sulfatos, los halogenuros de alquilo, tales como yoduro de metilo, yoduro de etilo, yoduro de propilo y bromuro de butilo y los tolueno-sulfonatos de alquilo, tales como el metil-p-tolueno-sulfonato. Si se desea obtener un compuesto de fórmula I, cuaternizado mediante un radical bencilo, los agentes de bencilación preferidos son los halogenuros de bencilo, tales como el cloruro de bencilo. Como ejemplos de otros agentes de cuaternación pueden darse los compuestos $ClCH_2CO_2CH_2CH_3$, $BrCH_2-CH=CH_2$, $BrCH_2COOH$, $ClCH_2CONHCH_3$ y $ClCH_2CON(CH_3)_2$. Si se desea obtener un compuesto protonado de fórmula I, es decir, en la forma de sal de adición de ácido, como agentes de protonación apropiados entran en consideración los ácidos minerales y orgánicos. Como puede apreciarse, los agentes de cuaternización y protonación preferidos son aquellos que proporcionan los aniones preferidos, indicados anteriormente. Sin embargo, la interconversión de las formas de sal mediante intercambio de aniones puede llevarse a cabo de manera convencional. Como disolventes apropiados para utilizarse en la reacción de cuaternización o de protonación pueden darse: tricloroetileno, tolueno, clorobenceno, dioxano, dimetilformamida, metanol, etanol, y agua. Al efectuarse el procedimiento utilizando compuestos en los que R_4 significa hidrógeno, la reacción se efectúa preferiblemente en presencia de una base inorgánica, tal como

carbonato de potasio, de sodio o de calcio o hidróxido de sodio, de potasio o de magnesio, o bien en presencia de una base orgánica, tal como trietilamina o hidróxido de bencil-tri-metilamonio. La temperatura de reacción adecuada es entre 0° y 150°C, preferiblemente entre 20° y 100°C.

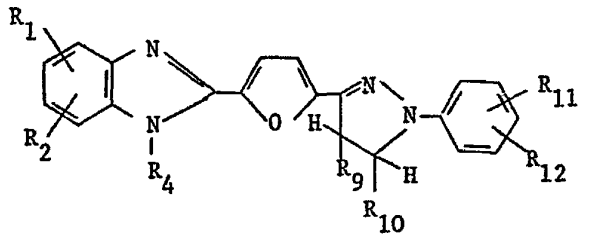
En los casos en los que los compuestos sometidos a la cuaternización contienen un grupo sulfonilo o carboxilo, tal grupo será generalmente eterifiado por el agente de cuaternación, pero puede volverse a hidrolizar fácilmente a la fórma de ácido libre.

Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse de acuerdo con procedimientos convencionales. Como puede apreciarse, los compuestos de fórmula I pueden interconvertirse, así, por ejemplo, los compuestos de fórmula I presentes en forma de base libre y en los que R_4 significa hidrógeno, pueden convertirse fácilmente en compuestos de fórmula I, en los que R_4 tiene un significado diferente de hidrógeno, mediante alquilación, etc. Tal interconversión puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo utilizando agentes de alquilación apropiados. Si se desea obtener un compuesto de fórmula I, en el que R_4 significa hidroxi-alquilo, como agentes reactivos adecuados se utilizan óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno o de propileno, y, si se desea obtener un compuesto de fórmula I, en el que R_4 significa ciano-alquilo o aminocarbonilalquilo, como agentes reactivos pueden utilizarse acrilonitrilo o acrilamida. Si se desea obtener un compuesto de fórmula I en el que R_4 significa fenilo, como agentes reactivos

apropiados entran en consideración bromobenceno y yodobenceno. Como disolventes apropiados para las citadas interconversiones pueden citarse: cloroformo, tricloroetileno, benceno, tolueno, clorobenceno, dioxano, dimetilformamida, metanol, etanol, isopropanol, cellosolve, y agua. La reacción se efectúa preferiblemente en presencia de una base, por ejemplo una base inorgánica, tal como carbonato de potasio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, o bien en una base orgánica, tal como trietilamina o hidróxido de bencil-trimetilamonio. Cuando se obtienen compuestos de fórmula I, en los que R_4 significa fenilo, la reacción se efectúa ventajosamente en presencia de una cantidad catalítica de una sal cuprosa, por ejemplo de un bromuro cuproso. La temperatura de reacción adecuada es de 0°C a 200°C, preferiblemente de 0° a 150°C.

Los compuestos de las fórmulas II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XIII y XIV o son conocidos o pueden obtenerse a partir de materias de partida disponibles, de manera convencional.

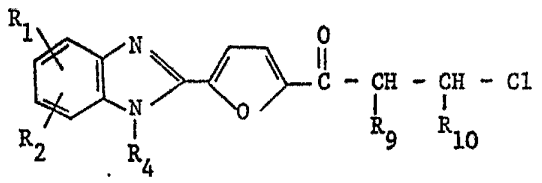
Los compuestos de fórmula VI, en la que Z significa un radical de fórmula (e), es decir compuestos de fórmula VIe,



VIe

en la que R_1, R_2, R_4, R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, con el requisito de que R_9 tenga un significado diferente de cloro o de bromo,

son nuevos y particularmente valiosos como intermediarios para la producción de los correspondientes compuestos de fórmula I. Dichos intermediarios forman un ulterior aspecto de la invención y pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto de fórmula XVI,



XVI

en la que R_1, R_2, R_4, R_9 y R_{10} son tales como definidas más arriba,

con un compuesto de fórmula VIII, definida más arriba.

La reacción puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo en un disolvente inerte, tal como en alcoholes de bajo peso molecular (C_1-C_4), dimetilformamida, ácido acético, agua, benceno o clorobenceno. La temperatura de reacción adecuada es entre 0° y 150°C, preferiblemente entre 20° y 100° C. El pH puede variar ampliamente, por ejemplo un pH de 1 a 12, preferiblemente de 2 a 10. El aislamiento y la purificación de los compuestos de fórmula VIe resultantes puede efectuarse de manera usual. Los compuestos de fórmula XIV pueden obtenerse de manera habitual a partir de materias de partida disponibles.

Los compuestos de fórmula XII pueden obtenerse convenientemente mediante ciclización oxidativa de compuestos de fórmula XI, definida más arriba, en la que Rz significa hidrógeno.

Dicha ciclización oxidativa se efectúa ventajosamente en condiciones alcalinas y en un disolvente, tal como piridina acuosa, picolina acuosa o alquil-piridinas acuosas. Alternativamente, la ciclización oxidativa puede efectuarse en condiciones ácidas acuosas, por ejemplo en ácido sulfúrico acuoso o ácido acético acuoso. Como agentes de oxidación apropiados entran en consideración sulfato cúprico, ferricianuro de potasio, dicromato de sodio e hipoclorito de sodio. Como ulterior alternativa, la reacción puede efectuarse en cloroformo o en ácido acético glacial, utilizando como agente de oxidación tetra-acetato de plomo. La temperatura de reacción apropiada para la ciclización oxidativa es entre 0° y 150°C, preferiblemente entre 0° y 120°C.

Los compuestos de la invención y sus mezclas, en particular las mezclas isoméricas, obtenidas según descrito más arriba, son apropiados como agentes blanqueadores ópticos.

Los compuestos de la invención y sus mezclas son agentes blanqueadores ópticos particularmente eficaces para sustratos que contienen o que consisten de poliacrilonitrilo o de poliamidas. Dichos sustratos pueden ser sustratos textiles o ser en forma de fibras, de filamentos, de hilos, de tejidos, de géneros no-tejidos, de géneros de punto, de alfombras o de artículos confeccionados.

Los compuestos de fórmula I y sus mezclas pueden aplicarse a sustratos que contienen poliacrilonitrilo de manera convencional. Así, por ejemplo, los compuestos pueden aplicarse por los procedimientos por agotamiento convencionales, de acuerdo con los cuales se introduce, a 40°C, el género de poliacrilonitrilo en un baño que contiene, por ejemplo, entre un 0,001% y un 1,0%, preferiblemente entre un 0,05% y un 0,5%, de blanqueador, y de un 1,0% a un 5,0%, preferiblemente de un 2,0% a un 4,0% de ácido acético, calculado sobre el peso del sustrato. La relación apropiada entre el baño y la materia es de 5:1 a 100:1, preferiblemente de 15:1 a 50:1. Seguidamente se caliente el baño a 90° - 95°C por espacio de 15 a 60 minutos, preferiblemente de 20 a 40 minutos, y se lo mantiene en esta temperatura durante 15 a 120, preferiblemente durante 30 a 60 minutos. Después de recoger el sustrato, éste se aclara y se lava preferiblemente con agua caliente y luego con agua fría, y se seca.

Los compuestos de la invención pueden aplicarse de manera convencional para el blanqueo de sustratos que contienen poliamida. Un método de aplicación preferido es el llamado procedimiento "termosol" descrito en "Cotton and Man-Made Fibres Year Book", 1966-67, página 410.

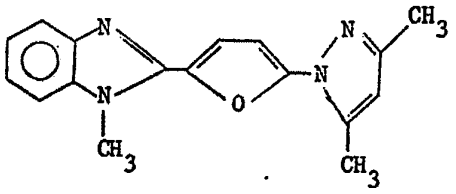
Para la aplicación sobre sustratos de poliamida, los compuestos de la invención preferidos son los que contienen un grupo $-SO_3M$. Para la aplicación sobre sustratos de poliacrilonitrilo, los compuestos de la invención preferidos son los que son exentos de cualquier grupo $-SO_3M$. Para el blanqueo óptico de poliacrilonitrilo tienen preferencia los compuestos protonizados y, ante todo, los cuaternizados.

El campo de aplicación de los compuestos se halla preferiblemente en el blanqueo óptico de sustratos de poliacrilonitrilo.

La invención queda ilustrada por los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y todas la temperaturas se indican en grados centígrados.

E J E M P L O 1 [procedimiento d]

Se agita juntamente 2-(2')-(1-metilbenzimidazoil)-5-bromofurano (5,54 g), 3,5-dimetilpirazol (2,5 g), bromuro cuproso (0,2 g) y carbonato potásico (2,6 g) en sulfóxido de dimetilo (15 cc) y la mezcla se calienta a ebullición. Se agita la mezcla bajo reflujo durante 1 hora, luego se la enfría a 20° y se la vierte sobre agua (100 cc). El aceite precipitado se extrae con tres porciones de cada vez 20 cc de éter de petróleo a ebullición (punto de ebullición 100°-120°), y los extractos se evaporan para proporcionar un sólido aceitoso que cristaliza de acetona acuosa para proporcionar el pirazol de fórmula

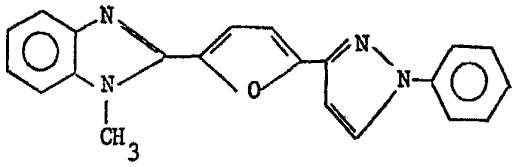


en forma de un sólido blanco.

E J E M P L O 2 [procedimiento b)]

Se agita 2-(2')-(1-metilbenzimidazoil)-5-(3')-(1-fenilpirazolinil)-furano (23,3 g) junto con dióxido de manganeso (8,7 g) en ácido acético glacial (200 cc). Se calienta la mezcla a ebullición y se le añade por gotas, bajo reflujo y por espacio de 15 minutos, ácido clorhídrico concentrado (al 36% en peso, d=1,18, 15 cc). Des-

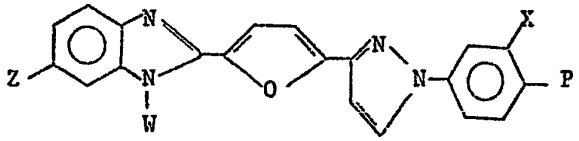
pués de mantener la mezcla a ebullición durante 1 hora más, se la filtra en caliente para eliminar el exceso de dióxido de manganeso y luego se la enfría a 20°. Seguidamente se trata la mezcla con una solución al 30% de hidróxido de sodio para ajustar el pH a 4 - 5, y el producto sólido se filtra, se lava perfectamente con agua y se seca para proporcionar el pirazol de fórmula

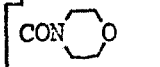
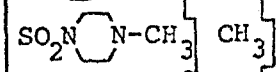


en forma de un sólido blanco.

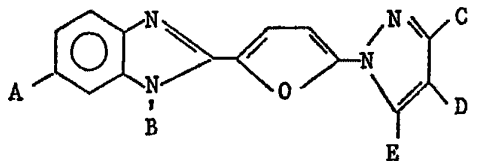
El 2-(2')-(1-metilbenzimidazoil)-5-(3')-(1-fenil-pirazolinil)furano, empleado como materia de partida, se obtiene mediante reacción de cantidades equimolares de 2-(2')-(1-metilbenzimidazoil)-5-(2-cloroetilcarbonil)-furano y de fenilhidracina en dimetilformamida, a 90°C, durante 4 horas, en presencia de una cantidad molar de carbonato de sodio.

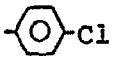
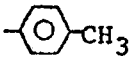
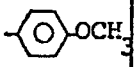
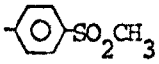
Los pirazoles indicados en la Tabla fueron preparados de manera similar a la indicada para el pirazol que figura en el Ejemplo 2, y corresponden a la fórmula



Ejemplo	Z	X	P	W	Apariencia
3	H	H	-Cl	CH_3	sólido blanco
4	H	H	$-OCH_3$	CH_3	" "
5	H	H	$-SO_2NH_2$	CH_3	" "
6	H	Cl	H	CH_3	" "
7	H	Cl	Cl	CH_3	" "
7a	H	H	CH_3	CH_3	sólido blanco
7b	Cl	H	H	H	" "
7c	H	H	H	$-CH_2CH_2CN$	" "
7d	H	H	H	H	" "
7e	H	H	$-SO_3Na$	CH_3	" "
7f	CH_3	H	CH_3	CH_3	" "
7g	OCH_3	H	CN	CH_3	" "
7h	H	H	$CONH_2$	CH_3	" "
7i	F	H	SO_2CH_3	CH_3	" "
7j	H	H	$COOCH_3$	CH_3	" "
7k	H	H		CH_3	" "
7l	H	H		CH_3	" "

Siguiendo el procedimiento descrito en el anterior Ejemplo 2, con utilización de las materias de partida apropiadas, se preparan los compuestos indicados en la siguiente Tabla y que corresponden a la fórmula

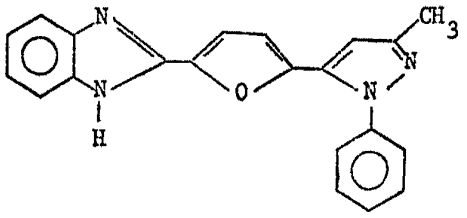


Ejemplo No.	A	B	C	D	E	Apariencia
7m	CH_3	CH_3	CH_3	H		sólido blanco
7n	OCH_3	H	H	H		" "
7o	H	CH_3	H	H		" "
7p	H	CH_3		H	H	" "

E J E M P L O 8 [procedimiento ai)]

Se disuelve 2-(5')-(1-fenil-3-metilpirazolil)-5-formilfurano (19,6 g) en 2-etoxietanol (100 cc) y luego se añade una solución de metabisulfito de sodio (15 g) en agua (25 cc). Se calienta la mezcla a 100° y se le añade en una sola porción o-fenilenodiamina (10,5 g) disuelta en 2-etoxi-etanol (25 cc). Se calienta la mezcla a ebullición, con agitación, y se la sigue agitando al reflujo durante 2 horas. A continuación se enfría la mezcla a 0°, se la continúa

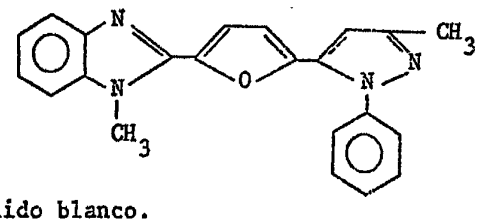
agitando durante 1 hora, después de lo cual se separa por filtración el sólido, se lo lava con agua y se lo seca para proporcionar el pirazol de fórmula



en forma de un sólido blanco.

E J E M P L O 9 (procedimiento de interconversión)

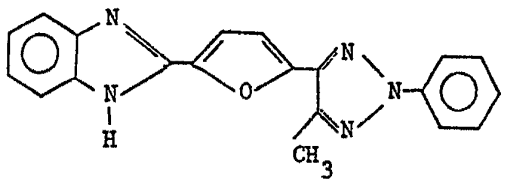
Se disuelve el pirazol que figura en el Ejemplo 8 (16 g) en metanol (250 cc) que contiene hidróxido de potasio (2,7 g). Agitando la solución a 25°, se le añade, por gotas, dimetsulfato (6,5 g). La temperatura de la mezcla sube de 25° a 30°. Tan pronto que la temperatura de la mezcla de reacción comience a bajar, se calienta la mezcla a 40° y se la mantiene a 40° durante 30 minutos. A continuación se enfría la mezcla de reacción a 20° y se le añade agua (200 cc). El sólido aceitoso precipitado se filtra y se cristaliza de acetona para dar el pirazol de fórmula



en forma de un sólido blanco.

E J E M P L O 10 [procedimiento ai)]

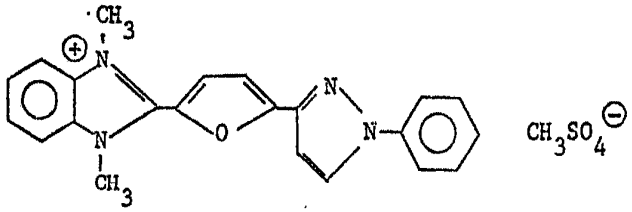
Se disuelve 2-(4')-(2-fenil-5-metil-v-triazolil)-5-formilfurano (5,1 g) en 2-etoxi-etanol (25 cc) y se le añade una solución de metabisulfito de sodio (5 g) en agua (6,5 cc). Se calienta la mezcla a 100° y se le añade o-fenileno-diamina (2,73 g). Después de calentar la mezcla al reflujo, con agitación, durante 17 horas, se la enfría a 20° y se la filtra. El sólido se lava con agua y se seca para dar el triazol de fórmula



en forma de un sólido blanco.

E J E M P L O 11 (cuaternización)

El pirazol que figura en el Ejemplo 2 (10,0 g) se introduce, agitando, en dioxano (100 cc) y la mezcla se calienta a ebullición. A la mezcla, bajo reflujo, se añade por gotas, por espacio de 30 minutos, dimetilsulfato (3,89 g), y la mezcla resultante se agita bajo reflujo durante 1 hora más, y luego se enfría a 20°. El sólido se separa por filtración, se lava con acetona y luego se seca a 80° para dar la sal cuaternaria de fórmula

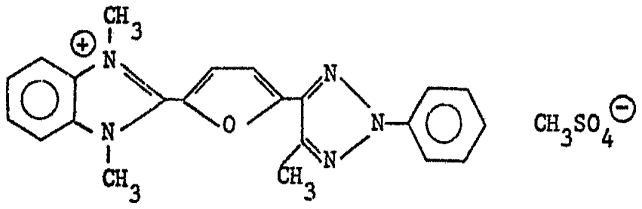


en forma de un sólido amarillo pálido.

Las correspondientes sales cuaternarias de los compuestos de los Ejemplos 3, 4, 5, 6, 7, 7a, 7b, 7c, 9 y 13 fueron obtenidos en analogía al procedimiento empleado en el Ejemplo 11. Todas estas sales fueron obtenidas en forma de sólidos amarillos pálidos.

E J E M P L O 12 [interconversión y cuaternización]

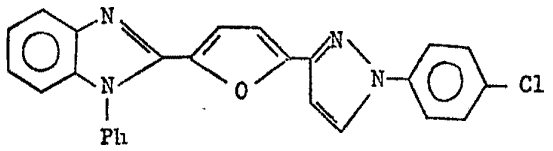
Se mezcla el triazol descrito en el Ejemplo 10 (65 g) con carbonato de potasio (1,1 g) en dioxano (50 cc) y luego se añade dimetilsulfato (3,8 g). Se calienta la mezcla a ebullición, con agitación, y luego se la continúa agitando bajo reflujo durante 3 horas. Luego se enfría la mezcla a 20° y se la filtra. El sólido se suspende en agua hirviente (75 cc), luego se lo filtra en caliente, y la solución límpida se enfría a 20°. El sólido precipitado se filtra, se lava con una pequeña cantidad de agua y se seca para dar la sal cuaternaria de fórmula



en forma de un sólido amarillo pálido.

E J E M P L O 13 [procedimiento b)]

Se añade, agitando, 2-(2')-(1-fenilbenzimidazoil)-5-(3')-(1-p-clorofenil-pirazolinil)-furano (19,0 g) a dióxido de manganeso (6,6 g) en ácido acético glacial (150 cc). Se calienta la mezcla a ebullición y se le añade por gotas, bajo reflujo y por espacio de 15 minutos, ácido clorhídrico concentrado (al 36% en peso, d=1,18, 12 cc). Después de calentar la mezcla durante 1 hora más, se la filtra en caliente para eliminar el exceso de dióxido de manganeso, y la solución se evapora para dar un sólido amarillo pálido. El sólido se suspende en agua (200 cc) y el pH de la suspensión se ajusta a 7 - 8 con una solución al 30% de hidróxido de sodio. A continuación se filtra el sólido, se lo lava perfectamente con agua y se lo cristaliza de 2-etoxietanol para dar el pirazol de fórmula

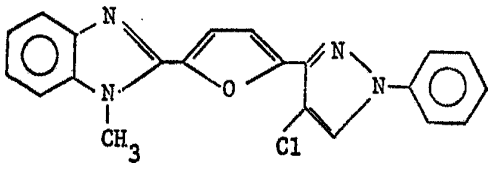


en forma de un sólido blanco.

E J E M P L O 14 [procedimiento h)]

Se disuelve el pirazol que figura en el Ejemplo 2 (3,4 g) en ácido clorhídrico concentrado (al 36% en peso, d=1,18, 100 cc) y a la

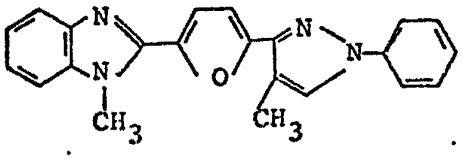
solución se le añade por gotas, mientras se agita y se mantiene la temperatura por debajo de 35°, una solución de clorato de sodio (0,4 g) en agua (4 cc). Después de la adición del clorato de sodio, se agita la mezcla durante 30 minutos y luego se la vierte sobre hielo (50 g). Se ajusta la suspensión a un pH 4 - 5 mediante la adición de una solución al 35% en peso de hidróxido de sodio, luego se separa el sólido por filtración, se lo lava perfectamente con agua y se lo seca a 80° para dar el pirazol de fórmula



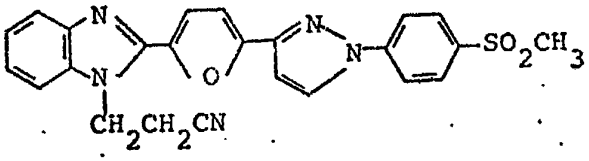
en forma de un sólido blanco.

E J E M P L O 15 [procedimiento b)]

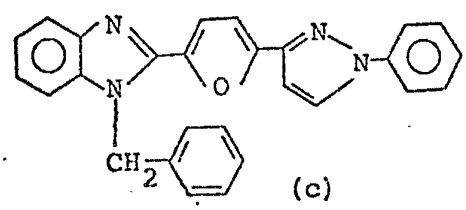
Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 y utilizando las materias de partida apropiadas, se producen los compuestos siguientes,



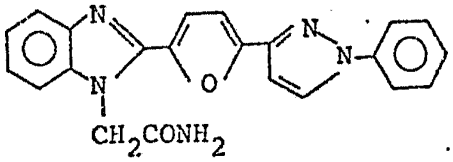
(a)



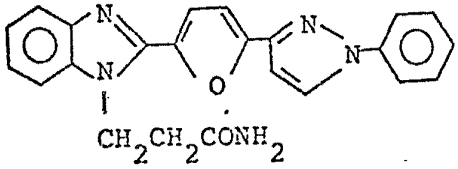
(b)



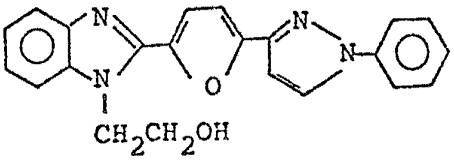
(c)



(d)



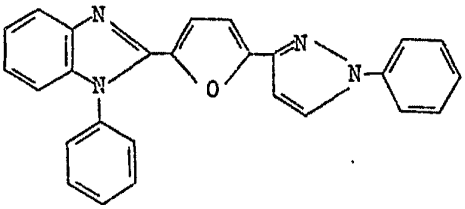
(e)



(f)

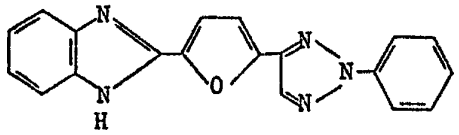
E J E M P L O 16 [procedimiento b)]

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 13 y utilizando las materias de partida apropiadas, se prepara el compuesto siguiente



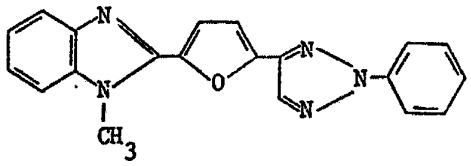
E J E M P L O 17 [procedimiento ai)]

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 10 y utilizando las materias de partida apropiadas, se obtiene el compuesto siguiente



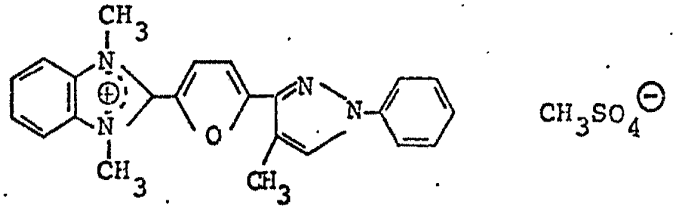
E J E M P L O 18 [procedimiento de interconversión]

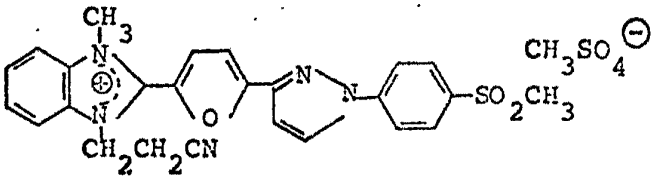
Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 9 y utilizando las materias de partida apropiadas, se obtiene el compuesto siguiente

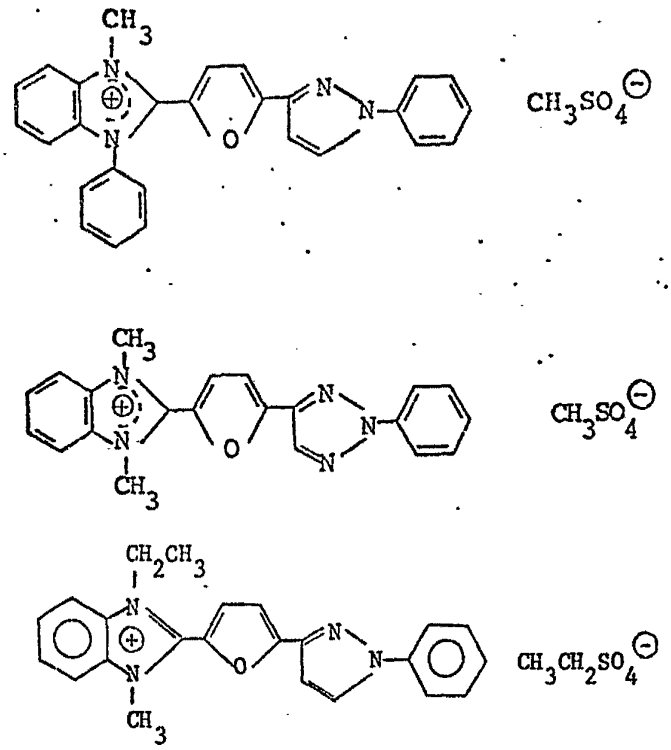


E J E M P L O 19 (cuaternización)

Mediante cuaternización de los compuestos de los Ejemplos 15a, 15b, 16, 18 y 2, arriba indicados, y empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 11 antes indicado, se obtienen los compuestos siguientes





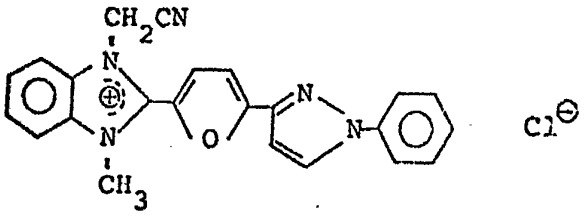


En el último caso, se utiliza dietilsulfato en lugar de dimetilsulfato.

E J E M P L O 20 (cuaternización)

El pirazol que figura en el Ejemplo 2 se agita juntamente con cloroacetonitrilo (3,5 g) en dimetilformamida (30 cc) que contiene yoduro de sodio (0,6 g). La mezcla se lleva a 100° y se la agita a 100° durante 6 horas. Seguidamente se añade agua (100 cc), se calienta la mezcla nuevamente a 100°C, luego se la filtra en caliente

para eliminar la materia insoluble. El producto de filtración se deja enfriar a 20°C, y el producto sólido se filtra, se lava con agua y se seca para dar la sal cuaternaria de fórmula

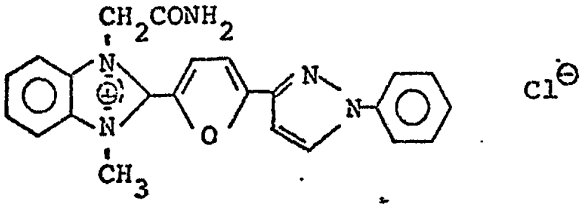


en forma de un sólido amarillo pálido.

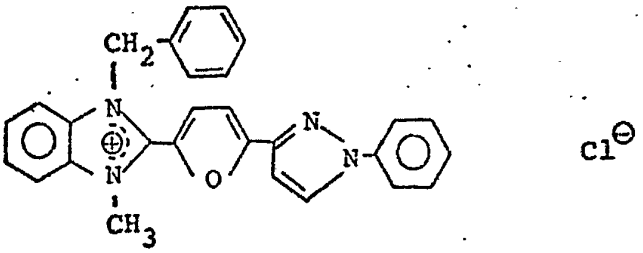
E J E M P L O 21 (cuaternización)

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 20 y utilizando el agente de cuaternación apropiado, se obtienen los compuestos siguientes:

(a)

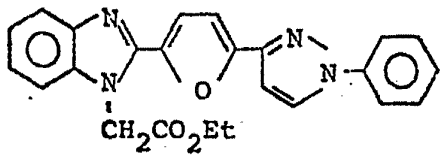


(b)



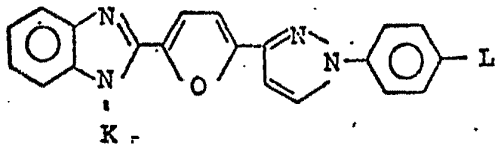
E J E M P L O 22 [procedimiento b)]

2-(2')-(1-etoxicarbonilmetilbenzimidazolil)-5-(3')-(1-fenil-pirazolinil)-furano (10,92 g) se agita juntamente con dióxido de manganeso (3,56 g) en ácido acético glacial (55 cc). Se lleva la mezcla a ebullición y se la agita bajo reflujo durante 1 hora, luego se la filtra en caliente para eliminar el exceso de dióxido de manganeso, y luego se la enfría a 20°C. Seguidamente se diluye la mezcla con agua (100 cc) y se la agita hasta que el producto solidifique. A continuación se separa el precipitado por filtración, se lo lava perfectamente con agua y se lo seca para dar el pirazol de fórmula



en forma de un sólido blanco.

Los pirazoles indicados en la Tabla, y que corresponden a la fórmula

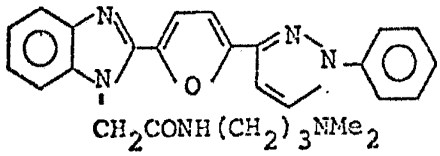


fueron preparados mediante un procedimiento similar al empleado para el pirazol del Ejemplo 22.

Ejemplo	K	L	Apariencia
23	$-CH_2CO_2Et$	Cl	sólido blanco
24	$-CH_2CO_2Me$	H	sólido blanco
25	$-CH_2CON\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	H	sólido blanco
26	$-CH_2-CH=CH_2$	H	sólido blanco
27	$-CH_2CO_2H$	H	sólido blanco

E J E M P L O 28 (interconversión)

El pirazol que figura en el Ejemplo 22 (4 g) se mezcla con dimetilamino-propilamina (10 cc) y la mezcla se lleva a ebullición y se la agita bajo reflujo durante 1 hora. A continuación se enfría la mezcla, se la filtra, y el sólido resultante se lava con agua para dar el pirazol de fórmula



en forma de un sólido blanco.

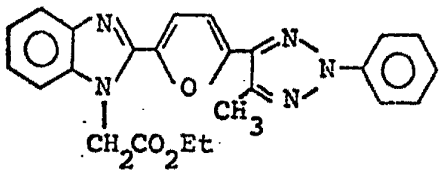
E J E M P L O 29

El pirazol de fórmula

obtenido en forma de un sólido blanco, fue preparado de manera similar a la adoptada para la producción del pirazol descrito en el Ejemplo 28 utilizando las materias de partida apropiadas.

E J E M P L O 30 (alquilación)

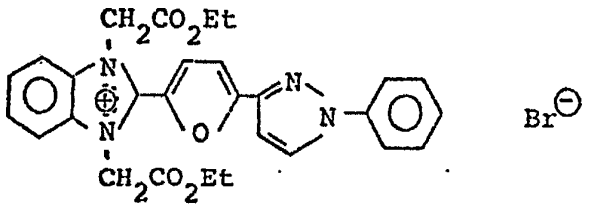
El triazol que figura en el Ejemplo 10, descrito más arriba, (9,8 g) se agita juntamente con bromoacetato de etilo (3,6 cc) y con carbonato de potasio anhidro (4,1 g) en acetona (100 cc). Se lleva la mezcla a ebullición y se la agita bajo reflujo durante 2 horas. A continuación se enfría la mezcla de reacción a 20°C, se la filtra, y se la lava perfectamente con agua para dar el triazol de fórmula



en forma de un sólido blanco.

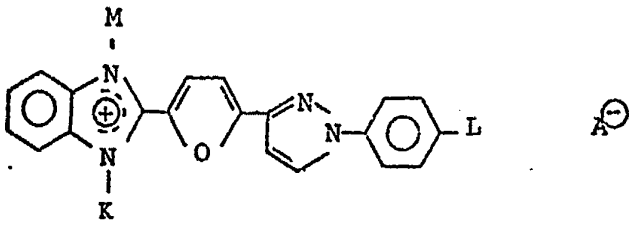
E J E M P L O 31 (cuaternización)

El pirazol que figura en el Ejemplo 22 (8,1 g) se mezcla juntamente con bromoacetato de etilo (3,7 g) en dioxano (100 cc). Se calienta la mezcla a ebullición y se la agita bajo reflujo durante 20 horas. A continuación se enfría la mezcla de reacción, se la separa por filtración, y el sólido se lava con dioxano y se seca para dar el pirazol de fórmula



en forma de un sólido amarillo pálido.

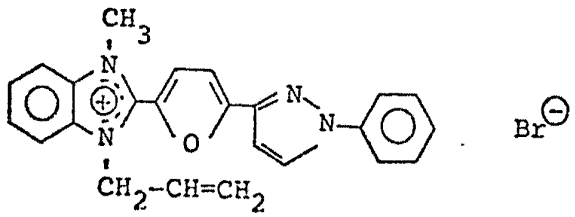
Los pirazoles indicados en la Tabla siguiente fueron preparados mediante un procedimiento similar al empleado para el pirazol del Ejemplo 31, a partir de materias de partida apropiadas.



Ejemplo	M	K	L	$A^{\ominus}$
32	$-CH_2CO_2Et$	CH_3	H	CH_3SO_4
33	$-CH_2CO_2Et$	CH_3	Cl	CH_3SO_4
34	$-CH_2CO_2CH_3$	$-CH_2CO_2CH_3$	H	Br
35	$-CH_2CON\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	CH_3	H	CH_3SO_4
36	$-CH_2-CH=CH_2$	CH_3	H	CH_3SO_4

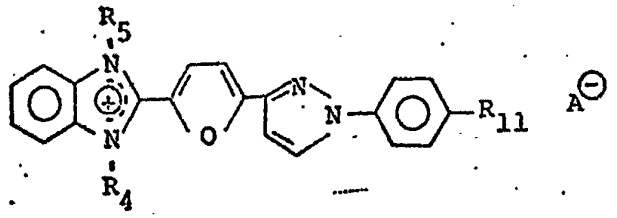
E J E M P L O 37 (cuaternización)

El pirazol que figura en el Ejemplo 2 (13,6 g), bromuro de alilo (6 g), yoduro de sodio (0,6 g) y dimetilformamida (30 cc) se agitan juntamente, a 100°C, durante 4 horas. Seguidamente se evapora la dimetilformamida bajo presión reducida, y el residuo sólido se cristaliza de agua hirviente para dar el pirazol de fórmula



en forma de un sólido amarillo pálido.

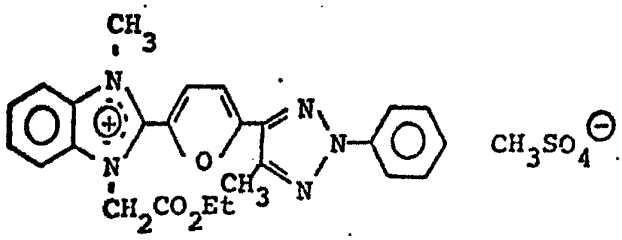
Los pirazoles indicados en la Tabla siguiente fueron preparados de manera similar a la empleada para la producción del pirazol descrito en el Ejemplo 37 utilizando agentes de cuaternización apropiados.



Ejemplo	R_4	R_5	R_{11}	A
38	CH_3	$-CH_2CO_2CH_3$	H	Cl
39	CH_3	$-CH_2CO_2Et$	H	Br o Cl
40	CH_3	$-CH_2CO_2Et$	Cl	Br
41	CH_3	$-CH_2CON\ Me_2$	H	Cl
42	CH_3	$-CH_2CO_2H$	H	Br

E J E M P L O 43 (cuaternización)

El triazol que figura en el Ejemplo 30 se cuaterniza con sulfato de dimetilo en dioxano, en condiciones similares a las descritas en el Ejemplo 31, para obtener el triazol de fórmula



en forma de un sólido amarillo pálido.

EJEMPLO DE APLICACION A

Una pieza de 5 g de poliacrilonitrilo ('Orlón' 75) se introduce, a 40°, en una solución que contiene 10 milígramos del pirazol que figura en el Ejemplo 2, 0,3 g del producto de condensación, obtenido a partir de un ácido cloroacético y de un aducto de óxido de etileno de un alcohol graso, y 1,5 cc de ácido acético acuoso al 10% diluido con agua hasta un total de 200 cc. El pirazol se añade en forma de una solución al 0,2% en 2-etoxi-etanol. Se lleva el baño a 90° - 95° por espacio de 30 minutos y se lo mantiene entre 90° y 95° durante otros 60 minutos. El género se aclara perfectamente en caliente, luego se lava con agua desmineralizada, fría, y se seca a 80°. En comparación con un género sin tratar, el 'Orlón' 75 así tratado muestra un blanco brillante.

EJEMPLO DE APLICACION B

Una pieza de 5 g de poliacrilonitrilo ('Orlón' 75) se trata con 200 cc de una solución que contiene 25 milígramos de la sal cuaternaria que figura en el Ejemplo 11 y 400 milígramos de clorito de sodio, a un pH de 3,5. Después de introducir la pieza en el baño a 40°, se caliente el baño a 95° durante 30 minutos y se mantiene la temperatura a 95° durante ulteriores 60 minutos. Terminado el tratamiento, se recoge la pieza y se la somete a un tratamiento anticloro durante 10 minutos en 200 cc de una solución que contiene

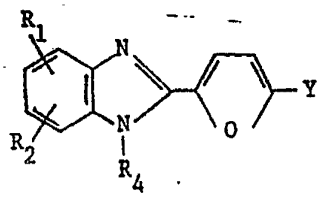
400 milígramos de metabisulfito de sodio. Terminando el tratamiento, la pieza se aclara y se seca en estufa a 80º bajo tensión. En comparación con un género sin tratar, el "Orlón" 75 tratado de este modo muestra un blanco brillante.

Se obtienen resultados similares, si se sigue el procedimiento de aplicación descrito en el Ejemplo B, pero sustituyendo el blanqueador allí utilizado por el compuesto del Ejemplo 39, el compuesto del Ejemplo 3, y el compuesto del Ejemplo 3 cuaternizado con dimetilsulfato; el sustrato blanqueado muestra matices azules, azules, y neutros, respectivamente.

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.

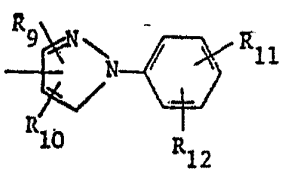
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar derivados del furano, de fórmula I



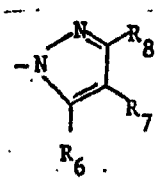
I

en la que R_1 y R_2 significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, flúor o alcoxi C_1-C_4-carbonilo, R_4 significa hidrógeno: fenilo; alquilo C_1-C_4 sin sustituir o alquilo C_1-C_4 sustituido por un sustituyente seleccionado entre hidroxi, ciano, aminocarbonilo, fenilo, alquenilo C_2-C_4, carboxi, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, alcoxi-C_1-C_4-alcoxi-(C_1-C_4)-carbonilo, -$CONHR_{18}$ y -$CONR_{19}R_{20}$, R_{18} significa alquilo C_1-C_4, sin sustituir o,sustituido por un grupo dialquil-(C_1-C_4)-amino, o bien R_{19} y R_{20} tienen, independientemente la una de la otra, uno de los significados indicados para R_{18}, o unidas forman, junto con el átomo de hidrógeno, un anillo heteroriclico de 5 o 6 miembros saturado o sin saturar, que tiene, en caso dado, un ulterior heteroátomo que se selecciona entre oxígeno y nitrógeno, y que, en caso dado, está sustituido por un grupo alquilo C_1-C_4, Y significa un radical de fórmula (a) ó (b)



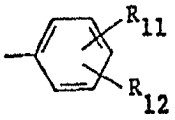
(a)

en la que o bien R_9 y R_{10} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o fenilo, con la condición de que no ambos símbolos signifiquen simultáneamente fenilo, R_{11} y R_{12} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, cloro, flúor, ciano, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, $-CONR_{14}R_{15}$, $-SO_2NR_{14}R_{15}$, $-SO_2R_{16}$ o $-SO_3M$, con el requisito de que no ambos símbolos R_{11} y R_{12} signifiquen simultáneamente grupos seleccionados entre ciano, alcoxi-C_1-C_4-carbonilo, $-CONR_{14}R_{15}$, $-SO_2NR_{14}R_{15}$ y $-SO_2R_{16}$, o bien R_{14} y R_{15} significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_8 sin sustituir, o alquilo C_1-C_4 sustituido por un sustituyente que se selecciona entre hidroxi, ciano y aminocarbonilo, o bien R_{14} y R_{15}, junto con el átomo de nitrógeno con el que están enlazados, significan un anillo heterociclico de 5 o 6 miembros, saturado o sin saturar, que puede contener un ulterior heteroátomo seleccionado entre oxígeno y nitrógeno, y que, en caso dado, está sustituido por alquilo C_1-C_4, R_{16} significa alquilo C_1-C_4, y M significa hidrógeno o un catión no-cromofórico;

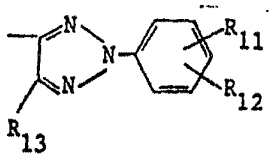


(b)

en la que o bien R_6, R_7 y R_8 significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4, o bien una de R_6, R_7 y R_8 significa

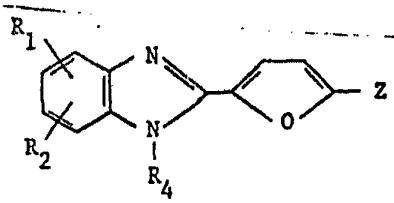


en donde R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, mientras que los otros dos símbolos significan, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo C_1-C_4;



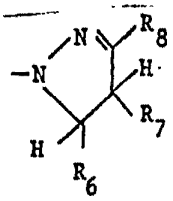
(c)

en donde R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, y R_{13} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4, cloro o bromo; los citados compuestos son en forma de base libre o en forma de sal de adición de ácido o de sal de amonio cuaternaria, caracterizándose el procedimiento porque se oxida un compuesto de fórmula VI,



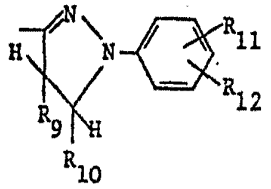
VI

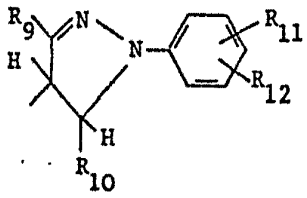
en la que R_1, R_2 y R_4 son tales como definidas más arriba, y Z signica un radical de fórmula (d), (e), (f) o (g),

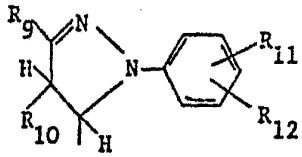


(d)

en la que R_6, R_7 y R_8 son tales como definidas más arriba,


(e)


(f)


(g)

en donde R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12} son tales como definidas más arriba, y, si se requiere, se convierte la forma de base libre de un compuesto de fórmula I, en la forma de sal de adición de ácido o de sal de amonio cuaternaria.

2.- Procedimiento para preparar derivados del furano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 56 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 NOV. 1976

SANDOZ, A.G.

GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Fernando L. Gaste Fernández