

438691

Int. Cl.<sup>4</sup> C07D/DO6L

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE  
NUEVOS DERIVADOS DE PIRAZOLINA.

Solicitante: SANDOZ AG

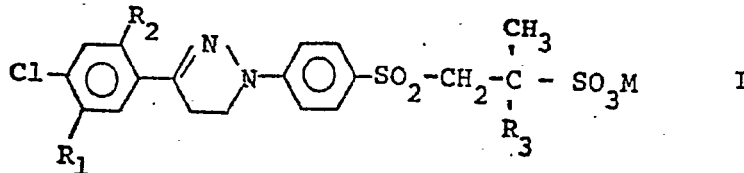
Domicilio: CH-4002, Basle Suiza

Prioridad: De la solicitud de patente suiza  
nº 8311/74 del 18 de junio de 1974.

-----

La presente invención se refiere a  
compuestos de pirazolina.

De acuerdo con la invención, se pro  
porcionan compuestos de fórmula I.



en la que  $R_1$  significa hidrógeno o cloro,

$R_2$  significa hidrógeno o metilo,

$R_3$  significa hidrógeno o alquilo  $C_{1-6}$

y  $M$  significa hidrógeno o un catión no cromofórico.

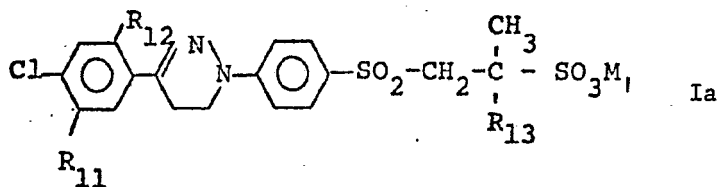
Cualquier grupo alquilo representado por  $R_3$ , conteniendo 3 o más átomos de carbono, puede ser lineal o ramificado. Los grupos alquilo preferidos representados por  $R_3$  son los que contienen de 1 a 3 átomos de carbono. Los significados particularmente preferidos de  $R_3$  son el hidrógeno y el metilo.

Los compuestos de fórmula I preferidos son los en los que o bien  $R_1$  significa cloro y  $R_2$  significa metilo, o bien  $R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno.

Cuando  $M$  significa un catión no cromofórico, el significado exacto del mismo no es crítico, puesto que pueden utilizarse cualquier cationes normalmente empleados en el arte de blanqueadores ópticos. Como ejemplos pueden darse los cationes de metales alcalinos, p.ej. litio, sodio y potasio, los cationes de metales alcalinotérreos, p.ej. calcio y magnesio, y los cationes amonio y amonio sustituido, p.ej. los que corresponden a la fórmula  $R_5R_6R_7R_8N^{\oplus}$ , en la que  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  significan, independientemente la una de la otra,

hidrógeno, alquilo  $C_{1-3}$  o hidroxialquilo  $C_{2-4}$ . Cuando cualquiera de  $R_5$  a  $R_8$  significa hidroxialquilo, se prefiere que por lo menos uno de dichos símbolos signifique hidrógeno y que el grupo hidroxilo esté preferiblemente alejado del nitrógeno por dos átomos de carbono como mínimo. Como ejemplos particulares de cationes de fórmula  $R_5R_6R_7R_8N^{\oplus}$  pueden citarse: amonio, mono-, di- y tri-etanolamónio, mono-, di- y tri-isopropanolamónio y tetrametilamónio. Como puede apreciarse, los cationes representados por M pueden ser divalentes o polivalentes. Sin embargo, para simplificar, la M en las fórmulas de esta Memoria se indica como monovalente. Los cationes preferidos representados por M son los cationes de metales alcalinos y los cationes amonio y amonio sustituido, particularmente los cationes de metales alcalinos de los cuales se prefiere en especial el catión sodio.

Como clase preferida de los compuestos producidos de acuerdo con la invención pueden darse los compuestos que corresponden a la fórmula Ia,



en la que o bien  $R_{11}$  y  $R_{12}$  significan, cada una, hidrógeno,

o bien  $R_{11}$  significa cloro y

$R_{12}$  significa metilo,

$R_{13}$  significa hidrógeno o metilo, y

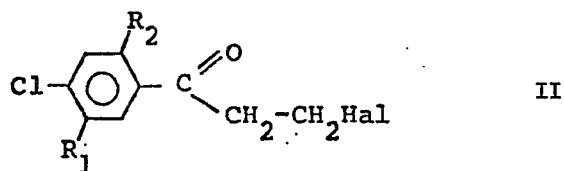
$M_1$  significa un catión de metal alcalino,

amonio o amonio sustituido.

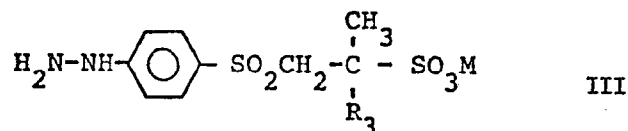
De interes particular son los compuestos de fórmula Ia, en la que  $R_{11}$  significa cloro,  $R_{12}$  significa metilo y  $R_{13}$  significa hidrógeno, así como los compuestos de fórmula Ia, en la que  $R_{11}$  y  $R_{12}$  significan, cada una, hidrógeno y  $R_{13}$  es tal como definida más arriba.

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

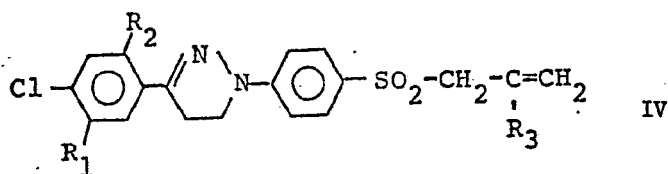
a) se reacciona un compuesto de fórmula II,



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas anteriormente,  
y Hal significa cloro, bromo o iodo,  
con un compuesto de fórmula III,



en la que  $R_3$  y M son tales como definidas anteriormente,  
o b) se reacciona un compuesto de fórmula IV,



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como definidas más arriba,  
con  $M_2SO_3$ , en donde la M es tal como definida más arriba, en presencia de agua.

El procedimiento a) se realiza ventajosamente de manera convencional, p.ej. en un medio acuoso, orgánico/acuoso u orgánico; como medios orgánicos apropiados entran en consideración: metanol, etanol, isopropanol, ácido acético y dimetilformamida. Las temperaturas de reacción apropiadas están comprendidas entre 20° y 200°C, preferentemente entre 50° y 150°C. El pH apropiado es de 1 a 10.

El procedimiento b) puede efectuarse asimismo de manera habitual. La reacción puede realizarse sólo en agua o en un medio orgánico/acuoso. Se trabaja preferiblemente a temperaturas elevadas, convenientemente a la temperatura de reflujo del medio de la reacción, o bien a temperaturas elevadas en el caso de que se opere bajo presión superatmosférica. Los compuestos  $M_2SO_3$  preferidos son los sulfitos de metales alcalinos, particularmente el sulfito de sodio.

Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse de manera usual.

Como puede apreciarse, la interconversión de un catión representado por M <sup>en</sup> otro catión, y la interconversión de las formas de ácido libre en formas de sal de los compuestos, y vice versa, puede efectuarse de manera convencional.

Los compuestos de las fórmulas II, III y IV o son conocidos o pueden producirse de manera análoga a la adoptada para la producción de compuestos análogos conocidos, partiendo de materias iniciales disponibles.

Los compuestos de fórmula I son agentes blanqueadores ópticos apropiados para el blanqueo de sustratos normalmente blanqueables con agentes blanqueadores aniónicos, por ejemplo sustratos que constan

de o que contienen celulosa natural o regenerada y poliamidas naturales o sintéticas. Los compuestos son particularmente idóneos para el blanqueo de sustratos textiles, que pueden estar presentes, p.ej., en forma de fibras, de filamentos, de hilos, de tejidos, de géneros de punto o de géneros no tejidos, y que constan de poliamida sintética. La aplicación de los compuestos puede efectuarse mediante los procedimientos de aplicación convencionales, p.ej. por el procedimiento por agotamiento, preferiblemente por agotamiento ácido, por fulardado, por choque ácido o por el procedimiento llamado "Thermosol".

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse en cantidades habitualmente empleadas, p.ej. entre un 0,001 y un 0,5 %, preferiblemente entre un 0,05 y un 0,4 % en peso, calculado sobre el peso del sustrato.

Los compuestos de fórmula I pueden incorporarse asimismo a composiciones de detergente no iónico o, de preferencia, aniónico. En tales composiciones, conviene utilizar los compuestos de fórmula I en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 5 %, preferiblemente entre un 2 y un 4 %, calculado sobre el peso del ingrediente activo presente en dichas composiciones. Tal composición puede contener otros aditivos convencionales, tales como fosfatos, sulfatos, agentes de dispersión, agentes anti-espumantes y otros similares.

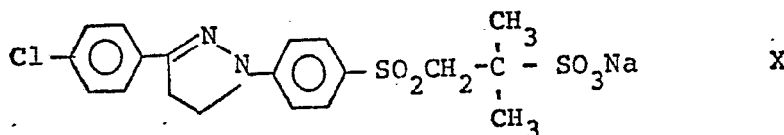
En las Solicitudes de patente holandesas Nos. 6902281 y 7102967 se describen compuestos que son muy similares a varios de los compuestos de la presente invención; la diferencia reside en que los compuestos según las patentes holandesas tienen una cadena alquileo recta contrariamente a los compuestos de la invención que tienen una

cadena alquileo ramificada. En comparación con dichos compuestos conocidos, los compuestos de la presente invención, y en particular aquellos mencionados como particularmente interesantes, proporcionan generalmente blanqueos de un blanco máximo más elevado. Los compuestos, y particularmente aquellos presentes en forma de sal de metal alcalino, tienen una buena solubilidad en agua y los blanqueos conseguidos con ellos poseen notables solideces generales.

En los Ejemplos siguientes, que tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso, y todas las temperaturas se dan en grados centígrados.

#### Ejemplo 1

Se agitan juntamente 394 g de 4-hidracinofenil-( $\beta$ -sulfo-iso-butil)-sulfona con 4,5 litros de agua y 1,8 litro de metanol y el conjunto se ajusta a pH 3 con una solución al 20 % de carbonato sódico. Seguidamente se lleva a ebullición y se añade, gota a gota, por espacio de 2 horas, una solución de 232 g de  $\beta$ -cloroetil-4-clorofenil-cetona. Mediante la adición de otra cantidad de la solución al 20 % de carbonato sódico se mantiene el pH entre 2 y 3. Se deja reaccionar durante 6 - 8 horas en total, manteniendo siempre el pH constante, luego se enfría el conjunto a 10°, y el precipitado amarillo se separa por filtración. Se lava con una pequeña cantidad de metanol frío y luego se recristaliza de metanol al 80 %. Se obtiene el compuesto de fórmula X,



en forma de cristales de color amarillo pálido, que se descomponen a 315°.

Longitud de la onda de absorción en dimetilformamida  $\lambda_{\text{max.}} = 379 \text{ nm}$

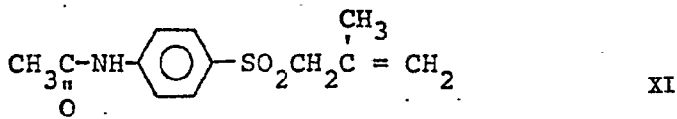
Longitud de la onda de emisión en dimetilformamida  $\lambda_{\text{max.}} = 443 \text{ nm}$

Rendimiento cuántico de fluorescencia  $\Phi_{\text{FL}} = 0,89$

Con el compuesto se consigue sobre un género de nylon 6.6 un blanqueo en un matiz rojizo.

La hidracina utilizada como producto de partida puede obtenerse tal como sigue:

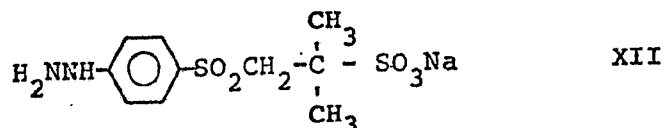
2,2 litros de una solución acuosa que contiene 319 g de ácido acetilaminobenceno-sulfínico se ajusta a pH de 8 con una solución al 30% de hidróxido de sodio y se mezcla con 264 g de cloruro de metalilo. Seguidamente se lleva la mezcla de reacción a 70° con agitación por espacio de una hora, manteniendo el pH entre 9 y 10 mediante la adición de otra cantidad de la solución al 30% de hidróxido de sodio. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 5 horas en total a la temperatura de reflujo, luego se enfría a 20°, y el precipitado blanco se filtra. Después de la recristalización de etanol, se obtiene el compuesto de fórmula XI,



que funde a 145-146° (sin corregir).

Se calientan a ebullición, con agitación, por espacio de 5 horas, 234 g de metililsulfonil-4-acetanilida junto con 139 g de sulfito de sodio y 680 cc de agua; se obtiene una solución límpida. Dicha solución se saponifica con 850 cc de ácido clorhídrico concentrado durante 2 horas a la temperatura de reflujo, luego se la enfría a 0° y se la diazoa con 79 g de nitrito de sodio.

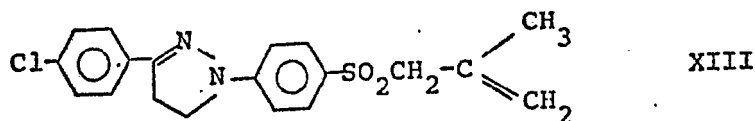
La solución de la sal del diazonio se reduce con 410 g de sulfito de sodio y con 410 g de carbonato de sodio para obtener la hidracina de fórmula XII,



la que puede procesarse ulteriormente en forma de suspensión acuosa, sin aislamiento.

#### Ejemplo 1a

Se calientan a ebullición durante 10 horas 40 g del compuesto de fórmula XIII,



(Punto de fusión: 186-188°) junto con 14,8 g de sulfito de sodio en una mezcla de 200cc de metil-cellosolve y 100 cc de agua. Se obtienen

31 g de un compuesto amarillo pálido que corresponde a la fórmula X indicada en el Ejemplo 1.

En la Tabla siguiente se indican ulteriores ejemplos de compuestos de fórmula I que pueden producirse en la forma de sales sódicas de manera similar a la descrita en los Ejemplos 1 y la. En dicha Tabla se indican asimismo los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , las longitudes de las ondas de absorción y de emisión, el rendimiento cuántico de fluorescencia, la temperatura de descomposición, y el matiz de fluorescencia en solución alcohólico-acuosa, referentes a los citados ejemplos. De manera perfectamente análoga pueden producirse los compuestos de fórmula I, en la que M significa hidrógeno o un catión que no es el sodio.

---

---

---

---

---

---

---

---

T A B L A

Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Longitud de onda $\lambda$ max. (nm)		Rendimiento cuántico de fluorescencia $\Phi_{FL}$	Temperatura de descomposición	Matiz de fluorescencia en H <sub>2</sub> O / alcohol
				Absorción	Emisión			
2	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	371	445,6	0,92	281-285°	
3	Cl	H	CH <sub>3</sub>	376	458,7	0,94	a partir de 300°	
4	H	H	H	369	440	0,89		azul neutro
5	Cl	CH <sub>3</sub>	H	370	443	0,89		azul violeta

Ejemplo de aplicación A

5 partes de un género de poliamida 6.6 blanco (Banlon) se lavan en 250 partes de una solución acuosa que contiene una parte de un detergente a base de dodecil-benceno-sulfato de sodio y 0,008 parte del blanqueador que figura en el Ejemplo 1. Se calienta el baño a 70° por espacio de 15 minutos y se lo mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. El género se aclara a fondo en agua fría y luego se seca a 60°. En comparación con una materia sin tratar, el género tratado de este modo muestra un blanqueo brillante en un matiz violeta rojizo.

Un detergente apropiado contiene, por ejemplo,  
20-30% de dodecil-benceno-sulfonato de sodio  
10-20% de tripolifosfato de sodio  
50-70% de sulfato de sodio.

Si se procede según el Ejemplo A arriba descrito, pero en lugar de la 0,008 parte del blanqueador descrito en el Ejemplo 1, se utiliza una cantidad análoga de un blanqueador producido según los Ejemplos 2, 4 o 5, se consigue un blanqueo brillante similar en un matiz violeta neutro.

Al utilizar el compuesto que figura en el Ejemplo 3, se recomienda disolver el blanqueador en una mezcla de metil-cellosolve y agua y añadir dicha solución al baño.

Ejemplo de aplicación B

5 partes de un género blanco de poliamida 6 (género de punto de Perlon) se tratan durante 30 minutos a 90° en 200 cc de una so-

lución acuosa (relación de baño 1:40) que contiene 0,05 g del blanqueador que figura en el Ejemplo 4 y 0,1 parte de ácido fórmico al 85%. Después de aclarar con agua fría, el género tratado de este modo muestra un blanqueo brillante en un matiz violeta en comparación con una materia sin tratar.

Si, en lugar del blanqueador según el Ejemplo 4, se utiliza uno de los compuestos que figuran en el Ejemplo 1 o 2, se obtienen blanqueos similares en un matiz violeta.

#### Ejemplo de aplicación C

Se impregna un género de poliamida 66 con un baño que contiene 5 g/l del blanqueador óptico que figura en el Ejemplo 1 en forma de una solución al 1% y 20 g/l de éter octil-fenol-pentaglicólico y 4 cc/l de ácido fórmico al 85%. Después de exprimir a una humedad residual del 80%, el género se seca a 100° durante 45 segundos y luego se lo somete al termosolado durante 30 segundos a 180°.

Se obtiene un género de poliamida 66 blanqueado en un matiz violeta, brillante. Si, en lugar del compuesto descrito en el Ejemplo 1, se utiliza uno de los compuestos que figuran en los Ejemplos 2 o 4, se consiguen blanqueos brillantes similares.

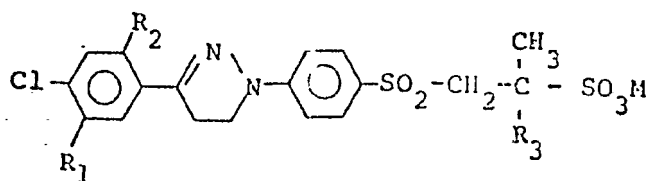
#### Ejemplo de aplicación D

5 partes de un género de poliamida 6,6 se tratan, a 40-50°, en 200 cc de una solución acuosa (relación de baño 1:40) que contiene 0,05 g del blanqueador que figura en el Ejemplo 1. Seguidamente se efectúa la fijación en un baño ácido (ácido acético o ácido fórmico) a pH 3 - 3,5, a una temperatura de 90-100° durante 2,5 segundos. El género se lava a continuación y se seca a 60°. Se obtiene un blanqueo brillante en un matiz azul neutro.

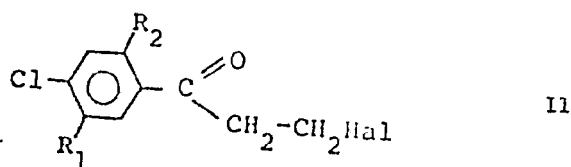
En resumen la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

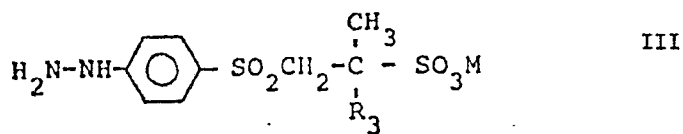
1. Un procedimiento para la producción de nuevos derivados de pirazolina de fórmula I,



en la que  $R_1$  significa hidrógeno o cloro,  
 $R_2$  significa hidrógeno o metilo,  
 $R_3$  significa hidrógeno o alquilo  $C_{1-6}$ , y  
M significa hidrógeno o un catión no cromofórico,  
caracterizado porque  
se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba, y  
Hal significa cloro, bromo o iodo,  
con un compuesto de fórmula III,



en la que  $R_3$  y M. son tales como las definidas más arriba.

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 NUEVOS DERIVADOS DE PIRAZOLINA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de Junio de 1975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

