

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11	465915	10 A 1
21	23	FECHA DE PRESENTACION	
		12 ENE. 1978	

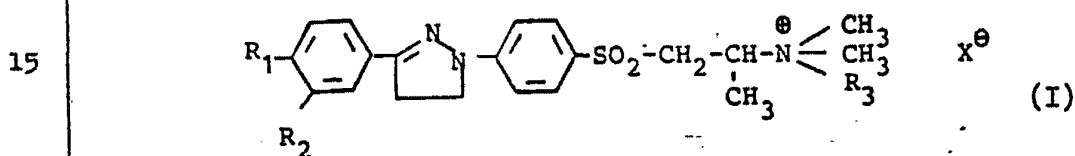
PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 27 00 996.7	12 de enero de 1977	República Federal Alemana
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE PIRAZOLINA		
68 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
69 INVENTOR (ES)		
Dr. Josef Schroeder Dr. Carl-Wolfgang Schellhammer		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

El objeto de la presente invención son nuevas pirazolinas, procedimientos para su obtención y su empleo como blanqueadores.

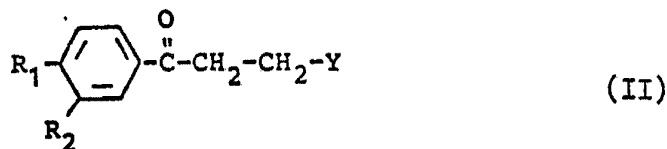
Es conocido (patente US 3 131 079) que los blanqueadores de pirazolina que contienen un grupo trialquilamónico enlazado a través de un resto etilsulfonilo son de fácil obtención y son excelentemente adecuados para blanquear las fibras textiles de poliacrilonitrilo. Estos compuestos presentan, sin embargo, la desventaja de que al almacenarlos durante largo tiempo, especialmente en solución acuosa o bajo temperatura alta, se descomponen bajo disociación de trialquilamonio.

Se ha descubierto ahora que los blanqueadores de pirazolina de fórmula

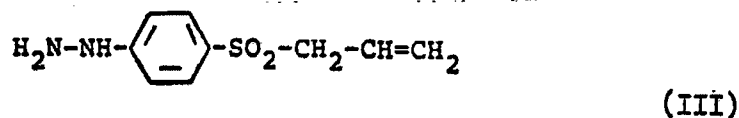


donde R_1 y R_2 significan hidrógeno o cloro, R_3 significa C_1 - C_4 -alquilo y X^\ominus significa un anión incoloro, no muestran esta desventaja presentando sorprendentemente las mismas propiedades colorísticas.

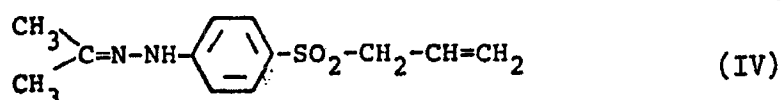
Los compuestos de pirazolina de la presente invención se pueden obtener en la forma usual por reacción de cetonas de fórmula



con hidrazinas de fórmula



dónde R_1 y R_2 tienen el significado de arriba e Y significa un átomo de halógeno, un grupo di- C_1-C_4 -alquilamino, un resto morfolino o piperidino, bajo reacción a continuación con dimetilamina y un agente de alquilación. Es especialmente ventajoso hacer reaccionar los com-
 5 puestos de fórmula (II) con las hidrazonas de fórmula



ya que se ha demostrado que las hidrazinas de fórmula (III) ya en su preparación y aislamiento presentan fenómenos de descomposición y no se pueden almacenar durante largo tiempo.

10 Las hidrazonas de fórmula (IV) son, por el contrario, estables y se pueden obtener en forma sencilla por adición de acetona a la mezcla de reacción que se obtiene en la preparación de las hidrazinas de fórmula (III) y reducción del pH hasta la zona neutra.

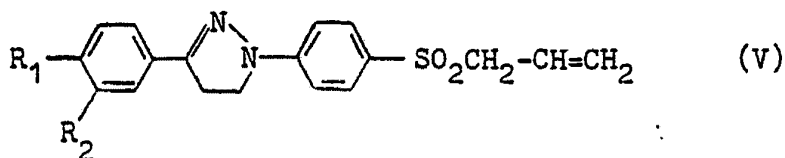
Este desarrollo de la reacción para la obtención de las
 15 pirazolininas resulta sorprendente, ya que por la literatura es conocido que las hidrazonas de cetonas alifáticas son más estables que las hidrazonas de las cetonas alifático-aromáticas y por lo tanto no era de esperar una reacción de las hidrazonas de fórmula (IV) con las cetonas de fórmula (II) bajo dosificación de acetona y HY (L. F. Fieser y M. Fieser, advanced Organic Chemistry, Reinhold Publishing Corp.
 20 New York, 1961, pág. 417).

En detalle, la reacción se realiza haciendo reaccionar la suspensión o solución de la hidrazona (IV) en agua, en un disolvente orgánico miscible con agua o en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible con agua, con la cetona (II) a temperaturas
 25 entre 60 y 150°C según la clase del disolvente. La cetona (II) se agrega preferentemente disuelta en un disolvente orgánico, por ejemplo,

en solución clorobencénica.

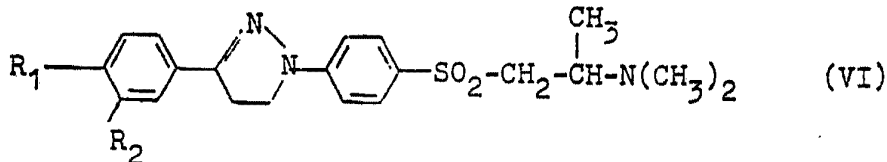
Disolventes miscibles con agua son, por ejemplo, los alcoholes, éteres y ácidos, especialmente los alcoholes alifáticos inferiores, glicoles y sus ésteres parciales y éteres, así como el ácido acético.

La reacción de las pirazolininas, obtenidas como producto intermedio, de fórmula



con dimetilamina se efectúa según los procedimientos conocidos por la literatura, en disolventes, por ejemplo, alcoholes, halogenobencenos, preferentemente, sin embargo, en dimetilformamida, a temperaturas de 20 hasta 200°C, preferentemente 80 hasta 120°C, bajo presión.

Las pirazolininas obtenidas, de fórmula VI



se cuaternizan entonces en disolventes inertes, tales como hidrocarburo halogenado, cetonas y similares, en la forma usual.

Como agentes de alquilación se emplean, por ejemplo, ioduro metílico, sulfato dimetílico, sulfato dietílico y p-toluenosulfonato de metilo.

Los aniones X^{\ominus} en la fórmula I son, por ejemplo, iones haluro, tales como Cl^{\ominus} , Br^{\ominus} ó I^{\ominus} , $CH_3OSO_3^{\ominus}$, $C_2H_5OSO_3^{\ominus}$, bencenosulfonato y toluenosulfonato.

Los nuevos compuestos son excelentemente adecuados para blanquear poliacrilonitrilo y lana.

Ejemplo 1

Aceton-(p-alilsulfonilfenil)-hidrazona

121 g de p-alilsulfonilacetanilida se calientan en 360 cc de ácido clorhídrico diluido (2 partes de agua, 1 parte de ácido clorhídrico concentrado) durante 2 horas bajo reflujo. Después se agregan 250 g de hielo y se enfría a 0°C. Después de agregar otros 125 g de hielo se diazota con 35,5 g de nitrito sódico, disueltos en 50 cc de agua. La solución diazónica se gotea a 0 hasta 5°C a una solución de bisulfito sódico (unos 150 g de NaHSO₃) ajustada a un pH de 6, manteniéndose con lejía sódica el pH en 6. Después de la reducción se calienta a 60 hasta 80°C y después de agregar 200 cc de ácido clorhídrico concentrado se agita durante 4 horas a 90°C. Se mezcla entonces con carbón activo, se filtra, se enfría y después de agregar 110 cc de acetona se ajusta con lejía sódica a un pH de 6 hasta 7. El producto precipitado se separa por succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen 115 g de aceton-(p-alilsulfonilfenil)-hidrazona del punto de fusión 105 hasta 108°C.

Ejemplo 2

1-(p-alilsulfonilfenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina

126 g del producto obtenido según el ejemplo 1 se disuelven en una mezcla de metilglicol y agua (80:40) a 90 hasta 100°C. Después de agregar 1 cc de ácido clorhídrico concentrado se gotea una solución clorobencénica de p,β-dicloropropiofenona (100 g en un total de 200 cc de solución) y se agita durante 6 horas a 100°C. Se agregan entonces 100 cc de isopropanol y el producto cristalino se separa por succión. Se obtienen 135 g de 1-(p-alilsulfonilfenil)-3-(p-clorofenil)-pirazolina del p.f. 210°C.

En forma análoga se obtiene la 1-(p-alilsulfonilfenil)-3-(3,4-diclorofenil)-pirazolina del p.f. 198°C.

Ejemplo 3

1- \sqrt{p} -(2-dimetilamino)-propilsulfofenil]-3-(p-clorofenil)-pirazolina

En un autoclave se calientan 360 g del producto obtenido según el ejemplo 2, primer párrafo, en 300 cc de dimetilformamida con 100 cc de dimetilamina a 100°C. Terminada la reacción se agregan 300 cc de metanol y a temperatura ambiente se separa por succión el precipitado obtenido, que se lava con acetona y metanol y a continuación se seca. Se obtienen 370 g de 1- \sqrt{p} -(2-dimetilamino)-propilsulfofenil]-3-(p-clorofenil)-pirazolina del p.f. 161 - 163°C.

En forma análoga se obtienen los compuestos siguientes:

1- \sqrt{p} -(2-dimetilamino)-propilsulfonilfenil]-3-(3,4-diclorofenil)-pirazolina del p.f. 152°C,

1- \sqrt{p} -(2-morfolino)-propilsulfonilfenil]-3-(p-clorofenil)-pirazolina del p.f. 179°C y

1- \sqrt{p} -(2-piperidino)-propilsulfonilfenil]-3-(p-clorofenil)-pirazolina del p.f. 158°C.

Ejemplo 4

Metosulfato de 1- \sqrt{p} -(2-trimetilamonio)-propilsulfonil]-3-(p-clorofenil)-pirazolina

101 g del producto obtenido según el ejemplo 1, primer párrafo se disuelven en 600 cc de metiletilcetona caliente, se mezcla con carbón activo, se filtra y se mezcla con 35 g de sulfato dimetílico. El metosulfato deseado se precipita, se separa en caliente por filtración, se lava con poco metiletilcetona y se seca. Se obtienen 120 g de metosulfato de 1- \sqrt{p} -(2-trimetilamonio)-propilsulfonil]-3-(p-clorofenil)-pirazolina del p.f. 200°C.

En forma análoga se pueden metilar también los compuestos amino descritos en el ejemplo 3, último párrafo.

Ejemplo 5

Tejido textil de poliacrilonitrilo se trata en una proporción de flota de 1 : 40 durante 30 minutos hirviendo con una flota de tñido que contiene un 0,3 % del blanqueador obtenido según el ejemplo 4 y un 3 % de ácido acético al 30 % (ambos referidos al material textil). Después de enjuagar y secar se obtiene un tejido de poliacrilonitrilo muy bien blanqueado y brillante.

En forma correspondiente se puede blanquear muy bien la lana según procedimientos de tñido usuales (proporción de flota 1 : 40, 60 minutos a 55°C y adición de 3 g/l de un blanqueador de lana usual en el mercado).

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma 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.

no o piperidino y, a continuación, con dimetilamina y un agente de alquilación.

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

5

Este Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

12 ENE 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONES
P. p. F. Radot J. Suarez Diaz

2