



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217893

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 231/06

(22) Přihlášeno 13 04 81
(21) (PV 2764-81)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 11 84

(75)

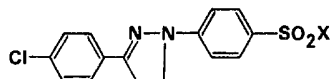
Autor vynálezu

PIRKL JAROMÍR ing., PODSTATÁ JIŘÍ, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 1,3-diarylpyrazolinů

Způsob přípravy 1,3-diarylpyrazolinů reakcí směsi 2-chlorethyl-4-chlorfenylketonu s fenylhydrazin-N-sulfokyselinou v prostředí metanolu či etanolu za přídavku 0,1 až 1 dílu hm. koncentrované kyseliny sírové na hmotnost použitého ketonu. Uvedená látka je účinným meziproduktem pro přípravu opticky zjasňujících přípravků pro zjasňování polyamidových, acetatových a triacetátových vláken.

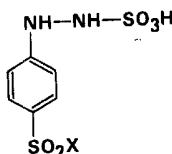
Vynález se týká způsobu přípravy 1,3-diarylpirazolinů vzorce



kde X značí amino- či metylskupinu, používaných jako účinné látky pro získání opticky zjasňujících přípravků vhodných ke zjasnění polyamidových, acetatových a triacetátových vláken.

Shora uvedené deriváty diarylpirazolinu se běžně připravují kondenzací 2-chloretyl-4'-chlorfenylketonu s fenylhydraziny substituovanými v 4-poloze sulfoamidovou či sulfo-metylovou skupinou nebo s jejich hydrochloridy či sulfáty.

Nyní bylo nalezeno, že látky shora uvedeného složení je možno v čisté formě a vysokém výtěžku s výhodou připravovat za použití výrobně méně náročnějších fenylhydrazin-N-sulfokyselín vzorce



kde X má shora uvedený význam. Postupuje se tak, že se výchozí fenylhydrazin-N-sulfokyselina smísí s ekvivalentním množstvím 2-chloretyl-4'-chlorfenylketonu a směs se v prostředí etanolu či metanolu vaří po přidání 0,1 až 1 dílu hm. koncentrované kyseliny sírové na hmotnostní díl použitého ketonu do ukončení reakce. Produkt se ze směsi postupně vylučuje v krystalické formě a po ochlazení směsi se izoluje odsátím, promyje se alkoholem a vodou do ztráty kyselosti. Větší množství kyseliny sírové urychluje reakci, prodloužení doby varu není na závadu. Fenylhydrazin-N-sulfokyselinu je možno s výhodou použít ve formě kyselé vodné pasty tak, jak se získá z výroby. Získaný produkt je dostatečně čistý pro přípravu zjasňujících prostředků.

Potřebná 4-sulfamidofenylhydrazin-N-sulfokyselina se například získá rozptýlením 207 dílů hm. sulfanilamidu v 500 dílech obj. vody, přidáním 70 dílů obj. koncentrované kyseliny sírové a diazotací po ochlazení suspenze a vhození ledu na 0 °C, připuštěním roztoku 250 dílů obj. obsahujících 85 dílů hm. NaNO₂ pod hladinu směsi. Teplota se udržuje na 5 °C. Získaná suspenze diazosaloučeniny se připustí do směsi 300 dílů hm. pyrosiřičitanu sodného v 500 dílech obj. vody a 300 dílech obj. obsahujících 120 dílů hm. NaOH tak, že teplota nepřestoupí 20 °C.

Po 1 h míchání se vzniklý roztok filtruje od nečistot, vyhřeje se na 50 °C a přikape se 150 dílů obj. koncentrované kyseliny sírové. Pak se směs 2 h vyhřívá na 80 °C, přičemž se fenylhydrazin-N-sulfokyselina vyloučí v krystalické formě. Po ochlazení na 20 °C se odsaje a získá se 790 dílů hm. kyselé vodné pasty s obsahem 253 díly hm. 100% látky.

Obdobným postupem se připraví i 4-metylsulfonylfenylhydrazin-N-sulfokyselina.

2-Chlor-4'-chlorfenylketon, se získá Friedel-Craftsovou syntézou z 3-chlorpropionylchloridu a chlorbenzenu (viz např. NDR pat. 100 949) a použije se izolovaný či ve formě chlorbenzenového roztoku. Přítomnost chlorbenzenu při kondenzaci nepřekáží, stejně tak jako vlhkost obsažená v pastě fenylhydrazin-N-sulfokyseliny.

Výhoda postupu podle vynálezu spočívá v tom, že výchozí fenylhydrazin-N-sulfokyseliny se dají vyrábět s menším vynaložením energie a kyseliny sírové, jejich výrobní technologie je jednodušší a množství odpadních látek je menší než u příslušných fenylhydrazinů. Kyselé

prostředí při vlastní kondenzaci zabraňuje vzniku nežádoucích vedlejších látek a získané produkty je možno bez dalšího čištění ihned použít k přípravě opticky zjasňujících prostředků.

Postup podle vynálezu v podstatných bodech popisují níže uvedené příklady, blíže neoznačené díly jsou hmotnostní.

Příklad 1

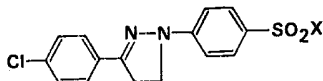
Směs 20,3 dílu 2-chlorethyl-4'-chlorfenylketonu, 25,2 dílu 4-sulfamidofenylhydrazin-N-sulfokyseliny ve formě kyselé vodné pasty a 100 dílů obj. etanolu se rozmíchá, přidá se 10 dílů obj. koncentrované kyseliny sírové a vaří se pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin do ukončení reakce. Postupně se vylučuje krystalický produkt. Reakční směs se ochladí na 20 °C a produkt se odsaje. Promyje se 75 díly obj. etanolu a dostatkem vody do ztráty kyselosti. Po vysušení se získá 28 dílů čistého 1(4'-chlorfenyl)-3(4'-sulfamidofenyl)-pyrazolinu o teplotě tání 220 °C. Namísto etanolu lze k přípravě použít bez potíží i metanol.

Příklad 2

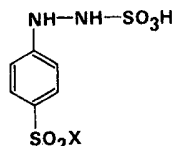
Stejným postupem jako v příkladu 1 se zpracuje 20,3 dílu asi 50% roztoku 2-chlorethyl-4'-chlorfenylketonu v chlorbenzenu (přímo z výroby) a 25,4 dílu 4-metylsulfonylfenylhydrazin-N-sulfokyseliny ve formě kyselé vlhké pasty a získá se 27 dílů čistého 1(4'-chlorfenyl)-3(4'-metylsulfonylfenyl)pyrazolinu o teplotě tání 184 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1,3-diarylpyrazolinů vzorce



kde X značí amino- či metylskupinu, vyznačený tím, že se vaří ekvivalentní směs 2-chlorethyl-4'-chlorfenylketonu a fenyl-hydrazin-N-sulfokyseliny vzorce



přičemž X má shora uvedený význam, v prostředí metanolu či etanolu za přídavku 0,1 až 1 dílu hm. koncentrované kyseliny sírové na hmotnostní díl použitého ketonu až do ukončení reakce a vyloučený krystalický produkt se izoluje.