

339129

11 ABR. 1967



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n<sup>o</sup> 315.414 concedida el 25 de febrero de 1.966, por "METODO PARA SINTETIZAR UN COMPUESTO PIRAZOLONICO".

=====

*Solicitante:* MARTIN-MARIETTA CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 350 Park Avenue, New York, New York 10022, EE.UU. de A.

=====

La presente invención se refiere a una mejora aportada a la patente española 315 414 concedida el 23 de febrero de 1966 por: "Método para sintetizar un compuesto pirazolónico".

5. La presente invención se relaciona con

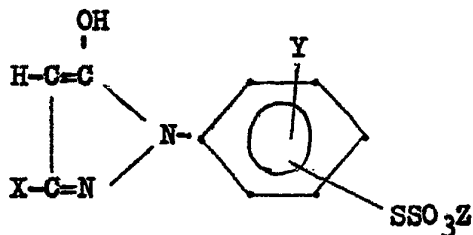
339 129<sup>2</sup> -



compuestos pirazolónicos y con el método de producción de los mismos.

Los compuestos pirazolónicos de la presente invención pueden representarse por la fórmula general

5.

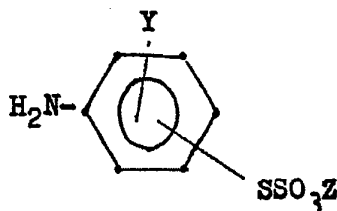


en la que X es la porción gamma de un beta-cetoéster alfa-insustituído o la porción gamma de un beta-ceto-ácido alfa-insustituído; Y es hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxilo inferior o el radical de una sulfonamida; Z es H, Na, K ó NH<sub>4</sub>; y el grupo SSO<sub>3</sub>Z está situado en posición meta o para respecto al N ligado al núcleo bencénico.

10.

El método de la presente invención se caracteriza por estar destinado a la producción de compuestos pirazolónicos, comprendiendo las operaciones de diazotación de una amina de fórmula

15.



en la que Y y Z son como anteriormente se definen y el grupo SSO<sub>3</sub>Z está en posición meta o para respecto al N ligado al núcleo bencénico; reacción del com



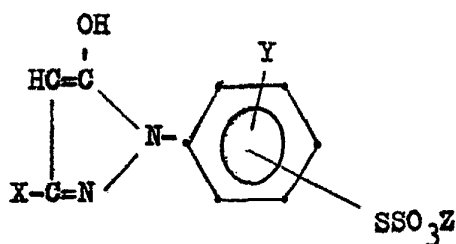
5. puesto diazónico resultante con un sulfito metálico alcalino para formar un fenilhidrazinosulfonato metálico alcalino; acidificación del sulfonato resultante a 0-35°C con un ácido mineral fuerte para formar una hidrazina; y la condensación de proporciones equimolares de la hidrazina y un beta-ceto-éster alfa-insustituído o un beta-ceto-ácido alfa-insustituído, para formar una pirazolona mediante cierre anular.
10. Los compuestos de la presente invención son particularmente valiosos y útiles como intermedios de colorantes, es decir los compuestos de la presente invención pueden reaccionarse con otros compuestos químicos para formar colorantes.
15. Es completamente sorprendente e inesperado el que los compuestos de la presente invención puedan sintetizarse, pues un experto en la materia supondría que el  $\text{SSO}_3\text{Z}$ , notablemente inestable, de la amina, no permanecería estable a lo largo del
20. presente procedimiento, sino que se descompondría, tal como por disociación de un grupo  $-\text{SO}_3\text{Z}$  y formación de una mercapto-amina, y entraría en reacciones secundarias indeseables. En efecto, la reacción de la presente invención no progresa, y resulta un residuo alquitranoso, si la acidificación para formar
25. la hidrazina se realiza a una temperatura superior a 35°C. Además, si se intenta diazotar orto-amino-tiofeniltiosulfatos, el grupo tiosulfato entra en indeseables reacciones secundarias, quitando todo
30. valor al procedimiento.

339 129 4 -



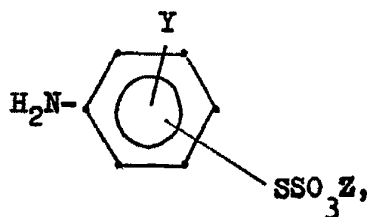
Seguidamente se ofrece una descripción más detallada.

Un valioso intermedio colorante de fórmula



5. en la que X, Y y Z son como anteriormente se definen y el grupo  $\text{SSO}_3\text{Z}$  es meta o para respecto al N ligado al núcleo bencénico, puede prepararse como sigue.

Se diazota un mol de una amina de fórmula



10. en la que Y y Z son como anteriormente se definen y el grupo  $\text{SSO}_3\text{Z}$  es meta o para respecto al N ligado al núcleo bencénico, mediante técnica convencional de diazotación, tal como por disolución de la amina en agua, enfriamiento a  $0^\circ\text{C}$ , acidificación con  $\text{ClH}$  y adición de  $\text{NO}_2\text{Na}$  a  $0-10^\circ\text{C}$ , a medida que se consuma.
15. Resulta la correspondiente sal diazónica.

La sal diazónica resultante se reacciona con un mol de un sulfito metálico alcalino, tal como sulfito sódico, sulfito potásico ó cáustico más

339 129



un bisulfito, que reaccionen formando el sulfito metálico alcalino, para producir el correspondiente fenilhidrazinosulfonato metálico alcalino. Esta reacción puede efectuarse agitando una solución acuosa de la anterior sal diazónica con el sulfito metálico alcalino a 0-15°C durante 3 a 10 horas.

5.

Luego se convierte el fenilhidrazinosulfonato metálico alcalino resultante en la correspondiente hidrazina mediante acidificación con un ácido mineral fuerte, tal como  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{ClH}$  y  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y preferiblemente  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por razones de economía, y manteniendo a 0-35°C durante 12 a 48 horas; la reacción se completa cuando se libera el  $\text{SO}_2$ . El control de la temperatura en la operación de acidificación es importante, pues un calor excesivo causa descomposición.

10.

15.

Luego se condensa la hidrazina resultante con un mol de un beta-ceto-éster alfa-insustituído o un beta-ceto-ácido alfa-insustituído. Esta condensación puede efectuarse agitando los reactivos a 15-35°C durante 8 a 48 horas.

20.

Los beta-ceto-ésteres alfa-insustituídos tienen la fórmula  $\text{R}_1\text{-CO-CH}_2\text{-COOR}_2$ . La  $\text{R}_1$  es la porción gamma del éster; el CO es la porción beta del éster; el  $\text{CH}_2$  es la porción alfa del éster; el término alfa-insustituído se refiere al hecho de que los hidrógenos del  $\text{CH}_2$  son insustituídos; y el  $\text{COOR}_2$  es la porción carbalcoxilo del éster. En estos beta-ceto-ésteres alfa-insustituídos,  $\text{R}_2$  es un grupo alquilo y  $\text{R}_1$  puede ser carbalcoxilo, alquilo, arilo, hidróge

25.

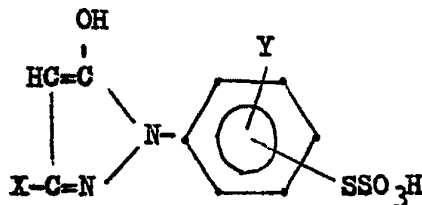
30.



no o furilo. Los beta-ceto-ácidos alfa-insustituídos son análogos, con la excepción de que R<sub>2</sub> es H y con la de que R<sub>1</sub> puede ser también carboxilo.

5. Como resultado de la anterior condensación de la hidrazina y el beta-ceto-éster o ácido alfa-insustituídos, el sustitutivo R<sub>2</sub> y el oxígeno adyacente son separados, junto con los hidrógenos aminos de la hidrazina, para formar un alcohol R<sub>2</sub>OH y agua en el caso del éster, y agua en el caso del ácido, permitiendo así un cierre anular de la hidrazina y el éster o ácido, en el que el R<sub>1</sub> del éster o ácido pasa a ser la X de las pirazolonas de la presente invención.
- 10.

15. En esta etapa, los colorantes intermedios existen en la forma ácida y tienen la fórmula



en la que X e Y son como anteriormente se definen y el grupo SSO<sub>3</sub>H es meta o para respecto al N-ligado al anillo bencénico.

20. La anterior forma de ácido tiosulfúrico puede convertirse en la forma de sal tiosulfato (SSO<sub>3</sub>Na, ó SSO<sub>3</sub>K ó SSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) mediante reacción del ácido con una sal alcalina de Na, K ó NH<sub>4</sub> y la sal tiosulfato resultante puede aislarse mediante evaporación hasta sequedad o salando.

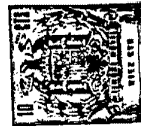
- 7 -  
339 129



- Ejemplos no limitativos de X en los compuestos de la presente invención, son el hidrógeno; un radical de la serie bencénica, tal como fenilo, clorofenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, nitrofenilo y toliilo; naftilo; furilo; alcóxicarbonilo inferior, tal como metóxicarbonilo o etóxicarbonilo; carboxilo; y alquilo inferior, tal como metilo, etilo, propilo e isopropilo; pueden emplearse en el presente procedimiento beta-ceto-ácidos alfa-insustituídos, en los que la porción gamma sea idéntica a X ó beta-ceto-ésteres alfa-insustituídos, en los que la porción gamma sea idéntica a X, a excepción del carboxilo.
- 5.
- 10.

- Los compuestos pirazolónicos de la presente invención, en su forma ácida ( $\text{SSO}_3\text{H}$ ) o en su forma de sal tiosulfato ( $\text{SSO}_3\text{Na}$  ó  $\text{SSO}_3\text{K}$  ó  $\text{SSO}_3\text{NH}_4$ ), pueden acoplarse a una proporción equimolar de una sal diazónica para producir un colorante azo. Tales sales diazónicas son bien conocidas y se preparan mediante diazotación de una amina diazotable (base azoica). Este acoplamiento puede efectuarse añadiendo un agente neutralizante alcalino ó ácido al compuesto de pirazolona para neutralizar el ácido libre y añadiendo a esto una sal diazónica. El colorante azo resulta como solución de la sal de tiosulfato y puede recuperarse como sólido de sal de tiosulfato evaporando hasta sequedad o salando o bien pueden recuperarse como el ácido tiosulfúrico haciendo la solución ligeramente ácida y recogiendo el precipitado resultante.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Propiedades particularmente valiosas



- 8 -  
339 129

- de los colorantes intermedios de la presente invención son las de que el grupo tiosulfato pendiente sirve para hacer soluble en agua los colorantes resultantes de ellos, el grupo tiosulfato es reducible a la forma mercáptida soluble y subsiguientemente oxidable a la forma de disulfuro insoluble, haciendo así fácilmente aplicables los colorantes a materiales textiles, y el grupo OH del anillo pirazolónico es un sustituyente metalizable, que tiene un gran valor en la síntesis de los colorantes.
- 5.
- 10.

- Los colorantes de forma de tiosulfato producidos a partir de los intermedios de colorantes de la presente invención pueden aplicarse a tejidos de algodón mediante impregnación sobre el tejido a 60°C de una solución colorante consistente en 20 partes de colorante, 100 partes de tiourea, 2 partes de inhibidor de migración de alginato sódico y 878 partes de agua; exprimido hasta una absorción de un 60% de humedad, basado en el peso del tejido; presecado hasta un contenido en humedad del 10% y calentamiento en un horno de curado a 204°C durante un minuto, para fijar el colorante.
- 15.
- 20.

- Los colorantes en forma de ácido tiosulfúrico obtenido a partir de los intermedios de colorantes de la presente invención pueden emplearse para teñir lana por el método comúnmente conocido de aplicación de colorantes ácidos a la lana.
- 25.

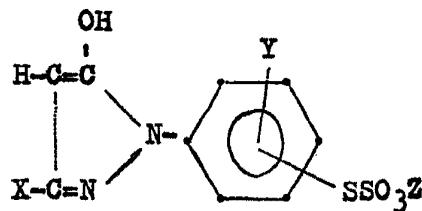
339 129  
N O T A



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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en

- 5. acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: Mejoras introducidas en el objeto de la
- 10. Patente principal nº 315.414 concedida el 25 de febrero de 1966, por "MÉTODO PARA SIMMETIZAR UN COMPUESTO PIRAZOLÓNICO"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

- 1a.- Mejoras introducidas en el objeto de
- 20. la patente principal nº 315.414 concedida el 25 de febrero de 1966, por "Método para sintetizar un compuesto pirazolónico de fórmula

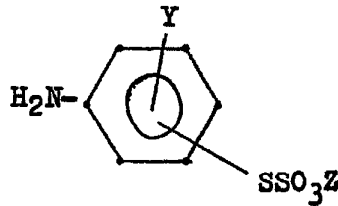


- en la que X es la porción gamma de un beta-ceto-éster alfa-insustituído o la porción gamma de un beta-ceto-ácido alfa-insustituído; Y es hidrógeno, halógeno,
- 25.

339 129



5. alquilo inferior, alcoxilo inferior o el radical de una sulfonamida; Z es H, Na, K ó NH<sub>4</sub>; y el grupo SSO<sub>3</sub>Z está situado en posición meta o para respecto al N ligado al núcleo bencénico, caracterizadas porque comprenden las operaciones de diazotar una amina de fórmula



10. reaccionar el compuesto diazónico resultante con un sulfito metálico alcalino para formar un fenilhidrazinosulfonato metálico alcalino; acidificar el sulfonato resultante a 0-35 °C con un ácido mineral fuerte para formar una hidrazina y condensar proporciones equimolares de la hidrazina y un beta-ceto-éster alfa-insustituído o un beta-ceto-ácido alfa-insustituído, para formar una pirazolona mediante cierre anular.
- 15.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque X es carboalcoxilo, alquilo, arilo, hidrógeno, furilo o carboxilo.

20. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque X es hidrógeno, un radical de la serie bencénica, naftilo, furilo, alcoxicarbonilo inferior, carboxilo o alquilo inferior.

25. 4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque X es hidrógeno, fenilo, clorofenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, nitrofenilo,

339 129



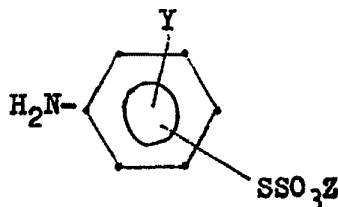
tolilo, naftilo, furilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, carboxilo, metilo, etilo, propilo o isopropilo.

5. 5\*.- Mejoras según la reivindicación 1\*, caracterizadas porque X es metilo, Y es hidrógeno y el grupo  $SSO_3Z$  es para respecto al N ligado al núcleo bencénico.

6\*.- Mejoras según la reivindicación 5\*, caracterizadas porque Z es H.

10. 7\*.- Mejoras según la reivindicación 1\*, caracterizadas porque dicha pirazolona anularmente cerrada es reaccionada con un álcali de Na, K ó  $NH_4$ .

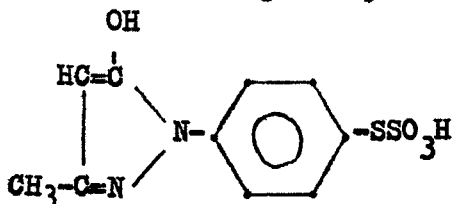
8\*.- Mejoras según la reivindicación 1\*, caracterizadas porque la amina de fórmula



15. es S-4-aminofeniltiosulfato sódico; el citado sulfito metálico alcalino es sulfito sódico; el referido fenilhidrazinosulfonato metálico alcalino es 4-S-sodiotiosulfatofenilhidrazinosulfonato sódico; la citada acidificación se efectúa a 20-30°C con  $SO_4H_2$ ; la referida hidrazina es 4-tiosulfatofenilhidrazina; el citado beta-ceto-éster alfa-insustituido es acetoacetato etílico; y la pirazolona formada por cierre anular es

20.

339 129



9a.- Mejoras según la reivindicación 1a, caracterizadas porque la porción gamma del beta-ceto-éster alfa-insustituído, es carboalcoxilo, alquilo, arilo, hidrógeno o furilo.

5. 10a.- Mejoras según la reivindicación 1a, caracterizadas porque la porción gamma del beta-ceto-éster alfa-insustituído, es carboalcoxilo, alquilo, arilo, hidrógeno, furilo o carboxilo.

10. 11a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 315.414 concedida el 25 de febrero de 1966, por "Método para sintetizar un compuesto pirazolónico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

11 ABR. 1967

Madrid

MARTIN-MARIETTA CORPORATION

L. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz