



357468

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 973-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de
2-aril-v-triazoles".

=====

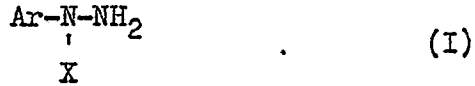
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Ya es conocido preparar 2-aril-v-triazoles por
cierre de anillo de α -oximinohidrazonas O-acilados
(compárese: por ejemplo Chemical Reviews, tomo 46,
1950, páginas 1 a 68, así como H.von Pechmann, Justus
5. Liebigs Annalen der Chemie, tomo 262, 1891, páginas



269-271 y 302-307). De acuerdo con ese procedimiento, aril-hidracinas de la fórmula general

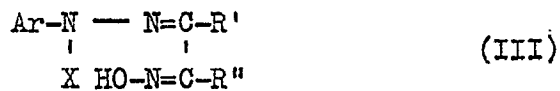


en la cual Ar representa un grupo arilo y X significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, son condensados con

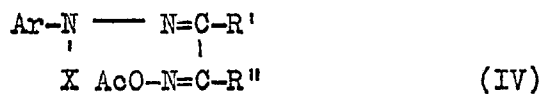
5. α -oximinocetonas de la fórmula



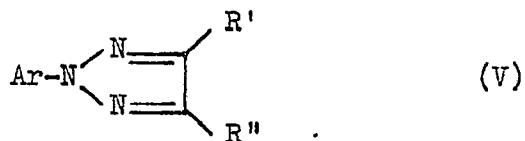
en la cual R' representa un radical alquilo o arilo y R'' hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo, como para formar α -oximinohidrazonas de la fórmula



10. que subsiguientemente son transformadas con agentes de acilación en las α -acil-oximino-hidrazonas de la fórmula



y éstas por tratamiento térmico, preferiblemente en presencia de bases, ácidas o agua, son ciclizadas para formar 2-aril-v-triazoles de la fórmula



14 FEB.



en cuyas fórmulas Ar, así como R' y R'' tienen los significados arriba indicados.

- Partiéndose de α -oximino-arilhidrazonas de la fórmula (III), en la cual X representa un átomo de hidrógeno,
5. se obtienen los correspondientes triazoles de la fórmula (V) con rendimientos de a lo sumo un 50 % de la teoría, calculado sobre los compuestos aplicados de la fórmula (III), pudiendo recuperarse tan solo en pocos casos una pequeña
10. parte del material de partida. La parte mucho mayor de la oximinohidrazona no ciclizada a formar el triazol, sufre distintas transformaciones irreversibles que conducen a productos secundarios que constituyen impurezas del triazol formado. Por ejemplo, pueden ocurrir desdoblamientos de las oximinohidrazonas de acuerdo con la llamada reacción anormal
15. de Beckmann, formándose acilhidracinas y acilnitrilos; además, en algunos casos pueden observarse transposiciones regulares de Beckmann del grupo oximo. Finalmente, pueden ocurrir también desproporcionamientos de las α -oximino que forman osazonas y dioximas. La clase y magnitud de estas
20. reacciones secundarias que afectan considerablemente el rendimiento en triazol, además, de las condiciones de reacción, dependen esencialmente de la clase de sustituyentes, así como de la configuración de las oximinohidrazonas.

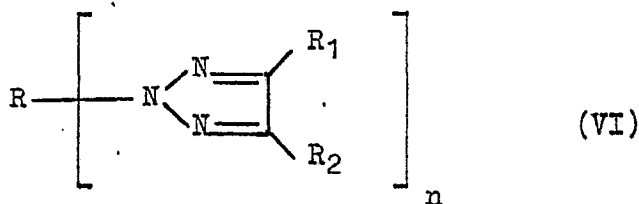
- Por otra parte, rendimientos en triazol de hasta
25. aproximadamente un 80 % de la teoría son obtenidos, según el citado procedimiento, a partir de α -oximino-arilmetilhidrazonas (III: X = CH₃). Sin embargo, las α -oximino-arilmetilhidrazonas apenas entran en consideración, como productos intermedios industriales para las síntesis de triazoles,
30. debido a que son difíciles de obtener las arilmetilhidracinas



requeridas como productos de partida.

2-Aril-v-triazoles de la fórmula general (V), en la cual R' representa un grupo nitro y R'' hidrógeno, pueden ser obtenidos, según el procedimiento descrito en la Patente alemana publicada No. 1.168.437, con rendimientos de aproximadamente 40 a 80 % de la teoría por la acción de anhídridos o cloruros de ácidos en un medio alcalino sobre las correspondientes α -oximino-nitro-aril-hidrazonas que a su vez pueden ser obtenidos por reacción de compuestos diazóticos aromáticos con nitroacetaldoxima. El citado procedimiento, sin embargo, no es aplicable para la preparación de 2-aril-v-triazoles de la fórmula general (V), en la cual R'' tiene un significado distinto de hidrógeno.

Ahora bien, se ha encontrado un procedimiento aplicable para la preparación de 2-aril-v-triazoles de la fórmula general

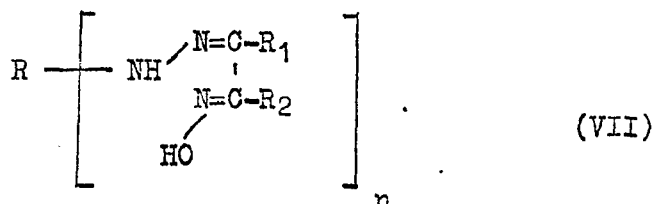


en la cual representan: R un miembro del grupo consistente en un radical arilo y un radical arilo sustituido, R₁ un miembro del grupo consistente en radicales alquilo y arilo, radicales alquilo y arilo sustituidos y el grupo nitro, R₂ un miembro del grupo consistente en hidrógeno, radicales alquilo y arilo y radicales alquilo y arilo sustituidos, y n uno de los números 1 y 2.

El procedimiento de acuerdo con la invención, consiste en que un miembro del grupo consistente en α -oximino-aril



hidrazonas de la fórmula



- en la cual representan: R un miembro del grupo consistente en un radical arilo y un radical arilo sustituido, R₁ un miembro del grupo consistente en radicales alquilo y arilo, radicales alquilo y arilo sustituidos y el grupo nitro, R₂ un miembro del grupo consistente en hidrógeno, radicales alquilo y arilo y radicales alquilo y arilo sustituidos, y n uno de los números 1 y 2, y sus compuestos o-acílicos, es calentado en úrea a temperaturas de aproximadamente 100 a 210°C.

Derivados acílicos apropiados son, por ejemplo derivados alquilcarbonílicos, arilcarbonílicos y aminocarbonílicos, particularmente derivados acetílicos y benzoílicos.

- α-Oximino-arilhidrazonas de la fórmula (VII), apropiados para el procedimiento según la invención, son particularmente tales en que los radicales R, R₁ y R₂ tienen los significados especificados a continuación:

- R: radicales de las series de benceno y naftalina, radicales de las series de benceno y naftalina que tienen sus stituyentes ulteriores, por ejemplo grupos hidrox*u*, nitro, ciano; átomos de halógenos, tales como fluor, cloro, bromo; grupos alquilo, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, y estos grupos alquilo que tienen stituyentes ulteriores; grupos alcoxi, particularmente tales



- con 1 a 4 átomos de carbono, y estos grupos alcoxi que tienen sustituyentes ulteriores; grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico, grupos de ésteres alquílicos de ácido sulfónico, particularmente tales
5. con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, grupos de ésteres alquílicos de ácido carboxílico, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, grupos de amidas de ácido sulfónico, grupos de amidas de ácido carboxílico, grupos alquil- y arilsulfónicos, Radicales apropiados de esta clase son particularmente los radicales fenilo, difenilo, difenilmetano, difeniletano, estilbena, tolano y naftalino con los citados sustituyentes.
10. R_1 : radicales alquilo, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, y estos radicales alquilo que tienen sustituyentes ulteriores: por ejemplo grupos hidróxi, átomos de halógenos, tales como fluor, cloro, bromo, grupos de ácido carboxílico y grupos alcoxi, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono; radicales fenilo y naftilo y radicales fenilo y naftilo sustituidos, entrando en consideración como sustituyentes por ejemplo grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, átomos de halógenos, tales como fluor, cloro, bromo, grupos de ácido carboxílico, grupos de ésteres de ácido carboxílico, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, así como grupos de amidas de ácido carboxílico.
15. R_2 : hidrógeno, así como los radicales alquilo, respectivamente arilo mencionados bajo R_1 .
20. El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser
- 25.
- 30.



- llevado a cabo de distintas maneras. Convenientemente se inroducen las oximinohidrazonas de la fórmula (VII), respectivamente los correspondientes derivados acílicos, bajo agitación a temperaturas de aproximadamente 100 a 210^oC, preferiblemente de aproximadamente 120 a 175^oC, en úrea fundida y se mantiene la masa fundida a la temperatura indicada hasta la terminación de la reacción. Naturalmente, también mezclas de úrea sólida y de oximinohidrazonas de la fórmula (VII) pueden ser transformadas por calentamiento en los triazoles, en cuyo caso la reacción puede ser realizada también en forma continuada. Los triazoles formados de la fórmula (VI) pueden ser aislados fácilmente de las mezclas de reacción por tratamiento con agua, pudiendo ser conveniente una adición de ácidos, álcalis o sales neutras. La reacción procede bajo disociación de dióxido de carbono, amoníaco y agua. La cantidad de úrea requerida en cada caso para la reacción y la temperatura más favorable son determinadas convenientemente por ensayos previos. Según la constitución y solubilidad de la oximino-hidrazona, respectivamente de los correspondientes derivados acílicos, se requiere aproximadamente dos hasta veinte veces su cantidad por peso de úrea. En algunos casos, la adición de sustancias solubilizantes puede tener una influencia favorable sobre el rendimiento en triazoles. Tales disolventes apropiados son, por ejemplo formamida, acetamida, dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrametilúrea, sulfóxido de dimetilo, dietanolamina, trietanolamina y ácido acético. Para la realización de la reacción no es necesario trabajar en condición anhidra. En lugar de las oximino-hidrazonas secas, con igual éxito pueden aplicarse productos húmedos, como son formados por ejemplo por la conden
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



sación de hidracinas con oximinocetonas o por la copulación de compuestos diazóticos de aminas aromáticas con nitroacetaldoxima.

- Las oximino-hidrazonas, respectivamente sus derivados acíclicos, aplicados como productos de partida, son conocidos por lo menos en parte. Su preparación procede también según procedimientos conocidos. Así pueden obtenerse oximino-hidrazonas de la fórmula (VII), en la cual R_1 representa un radical alquilo o arilo eventualmente substituído y R_2 hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente substituídos, por condensación de correspondientes arilhidracinas con α -oximino-cetonas de la fórmula



- mientras que α -oximino-aril-hidrazonas de la fórmula (VII), en la cual R_1 representa el grupo nitro y R_2 hidrógeno, son obtenidas por copulación de compuestos diazóticos de arilaminas con nitroacetaldoxima.

- Arilhidracinas apropiadas para la preparación de las α -oximino-aril-hidrazonas de la fórmula (VII) son por ejemplo las siguientes: fenilhidracina, orto-, meta- y para-tolilhidracinas, orto-, meta- y para-fluorfenilhidracinas, orto-, meta- y para-clorofenilhidracinas, 2,4- y 2,5-diclorofenilhidracinas, 2-metil-5-clorofenilhidracina, 3-cloro-4-metoxifenilhidracina, orto, meta y para-anisilhidracinas, 4-etoxi- y 4-benciloxifenilhidracinas, 2-, 3- y 4-nitrofenilhidracinas, ácidos fenilhidracino-2-, -3- y -4-sulfónicos, amidas de ácidos fenilhidracino-2-, -3- y -4-sulfónicos, fenilhidracino-2-, -3- y -4-metilsulfonas, fenilhidra-



14 FEB. 1939

- cino-2-, -3- y -4-etilsulfónicos, ácido 2-clorofenilhidracino-4-sulfónico, ácido 4-clorofenilhidracino-3-sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-carboxi-fenilhidracino-5-sulfónico, ácidos 2-, 3- y 4-hidracinobenzóicos, ésteres etílicos de ácidos 3- y 4-hidracinobenzóicos, 3-hidracinofthalimida, ácido 4-hidracinofenilacético, ácidos 3- y 4-hidracinocinámico, ácido 4-metilfenilhidracino-3-sulfónico, ácido 4-hidracino difenil-4'-sulfónico, 4,4'-dihidracinodifenilo, ácido 4,4'-dihidracinodifenil-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-dihidracino-10. -difeniletan-2,2'-disulfónico, 4-hidracinoestilbeno, ácido 4-hidracino-estilben-2-sulfónico, ácido 4-hidracino-4'-clo roestilben-2-sulfónico, 4,4'-dihidracino-estilbeno, ácido 4-hidracino-4-nitro-estilben-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-dihidracino-estilben-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-dihidra- 15. cino-estilben-2-sulfónico, ácido 4,4'-dihidracinotolan-2,2'-disulfónico, ácido 3,8-dihidracino-dibenzotiofen-4,7-disulfónico, 1- y 2-naftilhidracinas, ácido 1-naftilhidracino-5-sulfónico, ácidos 2-naftilhidracino-4- y -6-sulfónico, ácido 2-naftilhidracino-4,8-disulfónico, ácido 2-hidracino-5- 20. hidroxinaftalino-7-sulfónico.

- α -Oximino-cetonas apropiadas de la fórmula (VIII) son, por ejemplo los siguientes: oximinoacetona, diacetilmonoxima, 1-oximinobutanona-(2), 1-oximinopentanona-(2), 2-oximinopentanona-(3), 3-oximinopentanona-(2), 3-oximino- 25. 4-metil-pentanona-(2), 1-oximinohexanona-(2), 3-oximinohe xanona-(2), 3-oximino-heptanona-(4), oximinoacetofenona, p-fluor-, p-cloro y p-bromo-oximino-acetofenonas, p-metil-, p-etil- y p-metoxi-oximino-acetofenonas, 2,4-dimetil- y 2,5-dimetil-oximino-acetofenonas, oximinopropiofenona, p-fluor-, 30. p-cloro- y p-bromo-oximinopropiofenonas, 1-oximino-1-fenil-



- acetona, 1-oximino-1-orto-, -meta- y -para-anisilacetona, 1-oximino-1-orto-, -meta- y -para-tolilacetona, 1-oximino-1-(orto-, -meta- y para-clorofenil)-acetona, 1-(4- y 3-carboximetil-fenil)-1-oximinoacetona, ácido γ -benzoil- γ -oximino-butírico, oximinobutirofenona, oximinovalerofenona, bencilmonoxima, 4,4'-dicloro-bencilmonoxima, tolilmonoxima, oximino-1-acetofenona, oximino-2-acetonaftona.
- 5.

- En lugar de las α -oximino-aril-hidrazonas que pueden obtenerse de los precitados componentes, pueden emplearse también sus derivados O-acílicos. Aquí sean mencionados particularmente los derivados acetílicos, benzoílicos y carbo-
moílicos.
- 10.

- En comparación con los métodos hasta ahora conocidos para la síntesis de 2-aril-v-triazoles de la fórmula (VI), el procedimiento según la invención presenta la ventaja de ser aplicable más generalmente y de simultáneamente dar productos más puros con rendimientos que en la mayoría de los casos son substancialmente más elevados.
- 15.

- Los 2-aril-v-triazoles de la fórmula (VI) obtenibles según la invención son en parte valiosos productos intermedios para la preparación de agentes de absorción de rayos ultravioletas, de agentes aclaradores ópticos y de colorantes y en parte como tales constituyen valiosos agentes de absorción de rayos ultravioletas, respectivamente agentes aclaradores ópticos.
- 20.
- 25.

Los grados de temperatura indicados en los siguientes ejemplos son grados centígrados.

Ejemplo 1.

- 940 g (5 moles) de ácido fenilhidracino-3-sulfónico en 2 litros de agua son mezclados bajo agitación a aproxima-
- 30.



- damente 40°C con tanta lejía sódica al 44 %, que la mezcla adquiere un valor pH de 4,5 a 5. (Consumo aproximadamente 300 a 305 ml). Entonces se agrega una solución de 849 g (5,2 moles) de oximinopropiofenona en 2 litros de metanol
5. y se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 65°C y a un pH de 4,5 a 5. Para mantener el valor pH, tiene que agregarse gota a gota un poco de lejía sódica. Al cabo del tiempo indicado ya no puede comprobarse la existencia de arilhidracina. Subsiguientemente se elimina el metanol por
10. destilación a aproximadamente 65°C bajo una presión reducida, separándose paulatinamente el producto de reacción en parte por cristalización. La separación es completada por adición de sal común. Después del enfriamiento, se recoge bien por succión el producto de reacción precipitado. Se
15. obtienen 2410 g de una pasta de filtración húmeda clara amarillenta salífera que contiene 1670 g de la sal sódica de la α -oximinopropiofenona-(3-sulfofenil)-hidrazona y que puede ser elaborada ulteriormente en estado todavía húmeda. El rendimiento es de un 94 % de la teoría.
20. 1540 g (3 moles) de la sal sódica de la α -oximinopropiofenol-(3-sulfofenil)-hidrazona al 69,5 % todavía húmeda son introducidos en porciones bajo agitación en 3,8 kg de úrea fundida a 135°C, escapándose amoníaco y separándose agua por destilación que se recoge en un colector. Una vez
25. introducida toda la oximinohidrazona, se calienta la mezcla a 160°C, escapándose, además de amoníaco y agua, también dióxido de carbono, y se sigue agitando a esta temperatura durante 40 minutos. Subsiguientemente se deja enfriar hasta 130°C y se introduce la mezcla de reacción a presión en una
30. solución de 600 g de sal común y de 300 ml de lejía sódica



al 44 % en 6 litros de agua. Con ésto, el producto de reacción se separa como un precipitado claro que, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, es recogido por succión, lavado con una solución diluida fría de sal común y secado.

5.

Se obtienen 906 g de un producto claro débilmente amarillento con un contenido de 830 g (= 92 %) de la sal sódica del 2-(3-sulfofenil)-4-fenil-5-metil-v-triazol. El rendimiento es de un 82 % de la teoría.

10.

En forma análoga y con rendimientos similarmente elevados se obtienen:

la sal sódica del 2-(3-sulfofenil)-4-fenil-v-triazol (a partir de ácido fenilhidracino-3-sulfónico y de oximinoacetofenona);

15.

la sal sódica del 2-(3-sulfofenil)-4,5-difenil-v-triazol (a partir de ácido fenilhidracino-3-sulfónico y de bencilmonoxima),

20.

la sal sódica del 2-(3-sulfofenil)-4-p-tolil- o -p-anisil-v-triazol (a partir de ácido fenilhidracino-3-sulfónico y de p-metil-, respectivamente p-metoxi-oximinoacetofenona),

la sal sódica del 2-(4-sulfofenil)-4-fenil-v-triazol (a partir de ácido fenilhidracino-4-sulfónico y de oximinoacetofenona),

25.

la sal sódica del 2-(4-metil-3-sulfofenil)-4-fenil-v-triazol (a partir de ácido p-tolilhidracino-m-sulfónico y oximinoacetofenona),

la sal sódica del ácido 1- \int 4,5-dimetil-v-triazolil-(2) \int -naftalen-4-sulfónico (a partir de ácido 1-hidracinonaftalen-4-sulfónico y de diacetilmonoxima),

30.

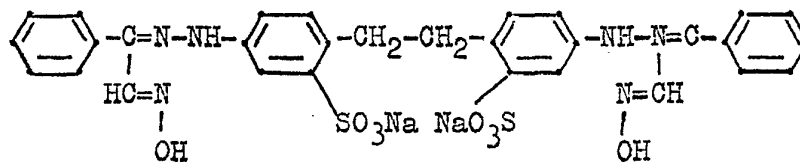
la sal sódica del ácido 2- \int 4,5-dimetil-v-triazolil-(2) \int -



-naftalen-4,8-disulfónico (a partir de ácido 2-hidracino-naftalen-4,8-disulfónico y de diacetilmonoxima).

Ejemplo 2.

- 403 g (1 mol) de ácido 4-dihidracinodifeniletan-2,2'-disulfónico son agitados en 2 litros de agua a 50°C y mezclados con lejía sódica al 44 %, hasta que la mezcla muestra un valor pH de 6,2 a 6,5. (consumo aproximadamente 120 a 125 ml). Entonces se deja entrar una solución de 313 g (2,1 moles) de oximinoacetofenona en 2 litros de metanol y se agita la mezcla durante una hora y media a un pH de 5 a 5,5 y a 70-72°C. Al cabo del tiempo indicado la condensación ha terminado y se elimina el metanol de la mezcla de reacción por destilación bajo presión reducida. Subsiguientemente se completa la separación de la bis-oximinohidrazona amarilla en parte precipitada por adición de 1,5 litros de una solución saturada de sal común y, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se recoge el precipitado por succión. Se obtienen 1185 g de una pasta húmeda que contiene 650 g de la sal disódica del ácido 4,4'-bis-(α -oximinoacetofenon-hidrazono)-difeniletan-2,2'-disulfónico de la fórmula

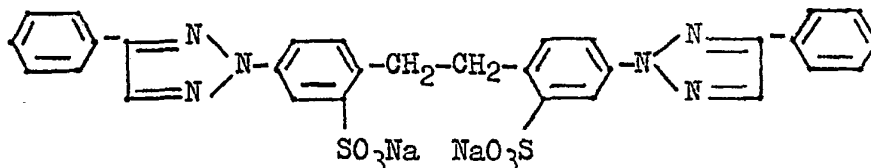


El rendimiento es de un 92 % de la teoría.

1185 g (0,92 moles) de la bis- α -oximinohidrazona todavía húmeda ahora son introducidos bajo agitación en



- 2,2 kg de úrea fundida a una temperatura de 130 a 135°C. El amoníaco y el agua que se escapan, son recogidos en un colector. Subsiguientemente se agita la mezcla durante una hora y media a 160-165°C y luego, después del enfriamiento hasta 130°C, se agrega lentamente una solución de 350 ml de lejía sódica al 44 % y de 200 g de sal común en 4 litros de agua. Después del enfriamiento hasta 40°C, se recoge por succión el bis-triazol en bruto que se ha precipitado, y se lo purifica por redisolución en 5 litros de agua caliente bajo adición de carbón activo, mezclándose subsiguientemente el filtrado claro todavía caliente con 180 g de sal común. Subsiguientemente se recoge bien por succión a la temperatura ambiente el producto de reacción cristalino precipitado, se lo lava con una solución diluída de sal común y se lo seca. Se obtienen 461 g de un polvo de color amarillo claro que contiene 430 g de la sal sódica del ácido 4,4'-bis-(4-fenil-v-triazolil-(2))-difeniletan-2,2'-disulfónico de la fórmula



- Rendimiento: 69,5 % de la teoría (vale decir, por ciclización de triazol 83 %).

En forma correspondiente y con rendimientos seimilarmente elevados se obtienen:

la sal disódica del ácido 4,4'-bis-(4-fenil-v-triazolil-(2))-estilben-2,2'-disulfónico, a partir de ácido 4,4'-dihidra-



cino-estilben-2,2'-disulfónico y de oximinoacetofenona, la sal disódica del ácido 4,4'-bis-(4,5-difenil-v-triazolil-(2))-estilben-2,2'-disulfónico, a partir de ácido 4,4'-dihidracino-estilben-2,2'-disulfónico y de bencilmonoxi-

5.

ma, la sal disódica del ácido 4,4'-bis-(4-metil-v-triazolil-(2))-estilben-2,2'-disulfónico, a partir de ácido 4,4'-dihidracino-estilben-2,2'-disulfónico y de oximinoacetona.

Ejemplo 3.

10.

185 g (1 mol) de hidrocloruro de ácido 4-hidracino-benzóico son suspendidos en un litro de metanol acuoso al 50 %. Se agregan 10 g de acetato de sodio y se ajusta el valor pH de la mezcla a 4,6-4,8 por adición de lejía sódica. Subsiguientemente a 65-70°C se introducen 165 g (1,1

15.

mol) de oximinoacetofenona. Se agita a esta temperatura, hasta que ya no puede comprobarse la existencia de un compuesto hidracino libre, lo que requiere aproximadamente 2 horas. Subsiguientemente se elimina la mayor parte del metanol por destilación bajo presión reducida, se enfría

20.

hasta la temperatura ambiente, se recoge por succión la oximinohidrazona precipitada, se la lava con agua y se la seca. Se obtienen 254 g (95 % de la teoría).

25.

254 g (0,95 moles) de la oximinohidrazona así obtenida son introducidos bajo agitación a 135-140°C en 1,2 kg de úrea fundida. Se agita la mezcla durante dos horas y media a 165°C - el desarrollo vivo de gas entonces ha terminado - y todavía durante una hora a 175°C. Finalmente, se deja enfriar la mezcla hasta 130°C, se la mezcla con una

30.

solución de 10 g de ditonito de sodio en 2,5 litros de lejía sódica 2-normal y, después de una breve agitación, con



- 300 g de sal común. Se recoge por succión a 50-60°C la sal sódica precipitada y se la agita en 2 litros de agua caliente. Mediante adición de ácido clorhídrico, se precipita el ácido triazolil-benzóico, se lo recoge por succión, se lo lava con agua y se lo seca. Se obtienen 220 g (83 % de la teoría) de ácido 4-(4-fenil-v-triazolil-(2))-benzóico que es suficientemente puro para la mayoría de los fines preparativos. Por clarificación de su solución acuoso-alcalina con carbón y por precipitación con ácido clorhídrico, se lo puede obtener en forma analíticamente puro. Cristales casi incoloros del P.f. = 270-270,5°C.
- 5.
- 10.

- En forma análoga, a partir de hidrocioruro de ácido p-hidracinobenzóico y de bencilmonoxima, se obtiene el ácido 4-(4,5-difenil-v-triazolil-(2))-benzóico en forma de cristales casi incoloros del P.f. = 267°C. A partir de hidrocioruro de ácido p-hidracinobenzóico y de oximinopropionona, en forma correspondiente, se forma una mezcla de aproximadamente dos terceras partes de ácido 4-(4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2))-benzóico del P.f. = 244,5-245,5°C, y una tercera parte de 4-(4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2))-benzamida del P.f. = 224-226°C que se puede saponificar fácilmente para formar el ácido benzóico mencionado en primer término. A partir de ácido m-hidracinobenzóico y oximinoacetofenona puede prepararse de igual manera el ácido 3-(4-fenil-v-triazolil-(2))-benzóico, P.f. = 225,5-227°C.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 4.

- 163 g (1 mol) de ácido 4-hidracinofenilacético en 1,2 litros de metanol acuoso al 50 % son mezclados bajo agitación a 65°C con 165 g (1,1 mol) de oximinoacetofenona. Se mantiene el valor pH de la mezcla a 4,6-4,8, eventualmente
- 30.



- bajo adición de un poco de ácido acético. Cuando se deja de poder comprobar la existencia de hidracina, se elimina la mayor parte del metanol por destilación bajo presión reducida y se deja enfriar bajo agitación la solución que queda. El precipitado al principio oleoso de la oximinohidrazona formada se cristaliza al cabo de poco tiempo; el producto de color anaranjado es recogido por succión. Se obtienen aproximadamente 340 g de una pasta de filtración todavía húmeda que, sin purificación ulterior, es introducida dentro de media hora bajo agitación en 600 g de úrea fundida, a una temperatura de 135-140°C. Se calienta la masa fundida paulatinamente a 165°C, se la agita a esta temperatura durante dos horas y media y subsiguientemente se la mantiene todavía durante media hora a 175°C. Luego se deja enfriar algo, se agrega gota a gota 1 litro de lejía sódica 2-normal y, después de la adición de 2 g de ditionito de sodio, se agita todavía durante media hora a aproximadamente 80°C. Entonces se precipita con 100 g de sal común, se recoge por succión la 4-(4-fenil-v-triazolil-(2))-fenil-acetamida, se la lava y se la seca. Rendimiento: 209 g; 75,3 % de la teoría, calculado sobre el ácido hidracinofenilacético aplicado. Cristales de color blanco tirante al amarillo del P,f, = 227-229°C (metil-glicol).
- 209 g (0,75 moles) de feniltriazolil-fenilacetamida son calentados durante 15 minutos a 100°C en una mezcla de 1,2 litros de agua y 1,3 litros de ácido sulfúrico concentrado. Entonces se deja enfriar hasta 20°C y bajo agitación se agrega gota a gota una solución de 160 g de nitrito de sodio en 400 ml de agua. Subsiguientemente se agita todavía durante 3 horas a 80-90°C, entonces se deja enfriar
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

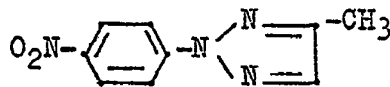


FEB. 1944

- hasta la temperatura ambiente y se recoge por succión el precipitado cristalino. Se purifica el producto en bruto así obtenido por disolución en 4 litros de lejía sódica y diluída, por clarificación del filtrado con carbón activo
5. y por precipitación con ácido clorhídrico concentrado. Se obtienen así 124 g (60 % de la teoría) de ácido 4-(4-fenil-v-triazolil-(2))-fenilacético cristalino casi incoloro del P.f. = 169^o C.

Ejemplo 5.

10. 111 g (0,5 moles) de oximihoacetón-p-nitrofenil-hidrazona son introducidos a 140^oC bajo agitación en 1,65 kg de úrea fundida. Subsiguientemente se agita durante 2 horas a 170-175^oC, escapándose amoníaco y dióxido de carbono. Finalmente se deja enfriar hasta aproximadamente 100^oC y
15. se agregan gota a gota 850 ml de lejía sódica 2-normal a la mezcla de reacción, precipitándose el derivado de triazol formado como cristales amarillos que, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, son recogidos por succión, lavados con agua y secados. Se obtienen 87 g
20. (= 85 % de la teoría) de 2-(4-nitrofenil)-4-metil-v-triazol de la fórmula



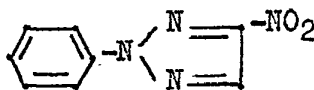
del P.f. = 130-132^oC.

Ejemplo 6.

25. 104 g (0,5 moles) de fenilhidrazona de nitroglioxaloxima (preparada por copulación de cloruro de benzoldiazonio



- con nitroacetaldoxima) son introducidos bajo agitación en una mezcla 800 g de úrea y 120 g de ácido acético glacial, calentada a 140°C y agitados durante 15 minutos a 140-150°C. Subsiguientemente se hacen entrar lentamente 600 ml de agua y, después del enfriamiento, se recoge por succión el triazol amarillo precipitado, se lo lava con agua y se lo seca. Se obtienen 81 g (= 86 % de la teoría) del triazol de la fórmula



del P.f. = 123-125°C.

Ejemplo 7.

10. 44,5 g (0,2 moles) de p-tolilhidrazona de nitrogluoxalmina (preparada por copulación de p-toluidina diazotada con nitroacetaldoxima) son mezclados bien con 450 g de úrea. Esta mezcla es calentada dentro de 40 minutos a 160°C y mantenida a esta temperatura durante 10 minutos. Subsiguientemente se deja enfriar la masa fundida clara obtenida hasta 100°C y se la mezcla bajo agitación con 300 ml de lejía sódica 2-normal, precipitándose el 2-p-tolil-4-nitro-v-triazol formado como cristales de color pardo claro, que son recogidos por succión, lavados con agua y secados. P.f. = 112-114°C. El rendimiento es de 34,5 g (= 85 % de la teoría).

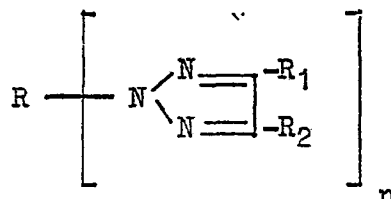
- N O T A -

25. 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 cuan

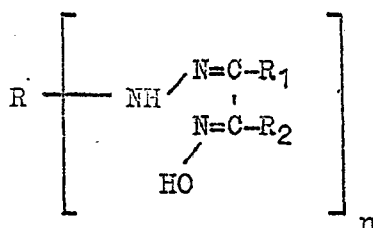


to no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 23 de agosto de 1967, bajo el número F 53 312 IVd/12p; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-ARIL-V-TRIAZOLES"; caracterizándose por lo siguiente:

1^a.- "Procedimiento para la preparación de 2-aril-v-triazoles", de fórmula general:



^R en la que/representa un miembro del grupo consistente en un radical arilo y un radical arilo sustituido, R₁ un miembro del grupo consistente en radicales alquilo y arilo, radicales alquilo y arilo sustituidos y el grupo nitro, R₂ un miembro del grupo consistente en hidrógeno, radicales alquilo y arilo y radicales alquilo y arilo sustituidos, y n uno de los números 1 y 2, por condensación de un miembro del grupo consistente en α-oximinoaril-hidrazonas de fórmula general:





en la que R, R₁ y R₂, así como n tienen los significados arriba indicados, y sus compuestos O-acílicos, caracterizado porque la condensación se efectúa en úrea a temperaturas de 100 a 210°C aproximadamente..

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de reacción contiene adicionalmente sustancias solubilizantes.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el medio de reacción contiene adicionalmente agua.

4ª.- "Procedimiento para la preparación de 2-arilv-triazoles", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ AGERO Y COMPA
s. r. l. Filial de: Bayer (S. r. l.)

14 FEB 1969