

17 112



PATENTE DE INVENCION

Le A 11 216-Sp.

*Memoria Descriptiva*

362 227

sobre:

"Procedimiento para la preparación de 3-[pirazolil-(1)]-7-  
[v-triazolil-(2)]-cumarinas".

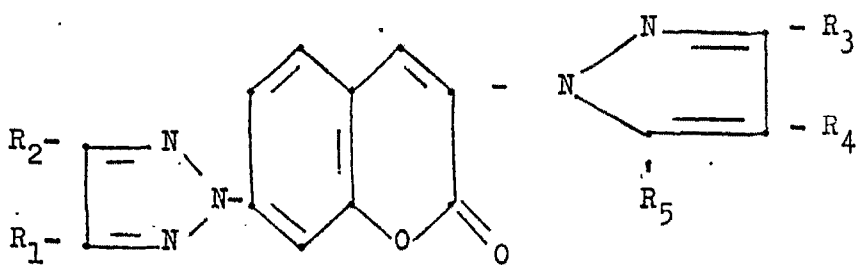
SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
TITULO <u>C</u> <u>07</u>
CLASE <u>D</u> _____

*Solicitante*

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

Constituyen el objeto de la presente in-  
vención 3-[pirazolil-(1)]-7- [v-triazolil-(2)]-  
cumarinas de fórmula general

17 MAR 1969



17 MAR. 1969

(I)

en la cual representan:

- 5. R<sub>1</sub> hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido,
- R<sub>2</sub> un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, ciano, el grupo ácido carboxílico, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo amido de ácido carboxílico eventualmente sustituido o un grupo amino acilado, pudiendo R<sub>1</sub> conjuntamente con R<sub>2</sub> y con los dos átomos de carbono del anillo de triazol formar un sistema de anillo no aromático de 5 o 6 miembros, mientras que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> independientemente uno de otro representan hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, así como su preparación y aplicación.
- 10.
- 15. Bajo radicales alquilo eventualmente sustituidos, representados por R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub>, han de entenderse grupos alquilo de cadena recta o ramificados saturados o insaturados con 1 a 12 átomos de carbono que pueden estar sustituidos por sustituyentes,

17 MAR 1968

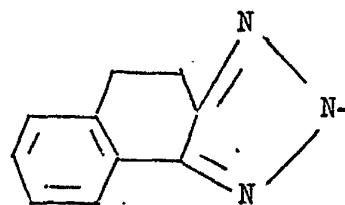
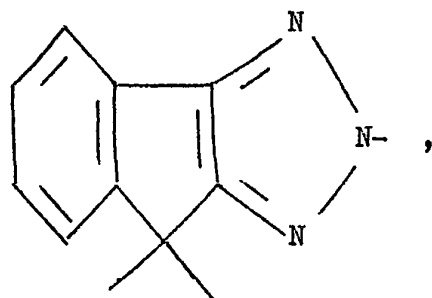
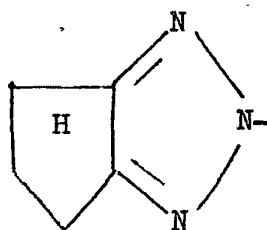
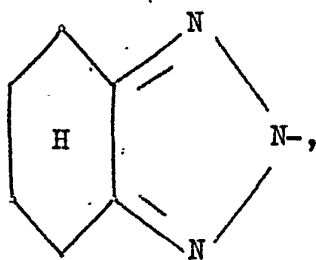
-3-

- tales como átomos de halógeno, por ejemplo, fluor, cloro y bromo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo,
5. grupos ácido carboxílico, grupos alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, así como radicales fenilo que llevan eventualmente átomos de halógeno, grupos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular.
10. Como radicales alquilo  $R_1$  y  $R_2$  sean mencionados, a título de ejemplo: los radicales metilo, bencilo, p-clorobencilo, etilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -cloroetilo, carboxietilo, carbetoetilo, etoetilo, estirilo, n- e iso-propilo, n- e iso-butilo, iso-but~~u~~nilo,
15. pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo y acetoxietilo.
- Como restos arilos eventualmente sustituidos  $R_1$  y  $R_2$ , a título de ejemplo, sean mencionados: radicales naftilo o preferiblemente fenilo que pueden llevar uno o varios sustituyentes, por ejemplo,
20. fluor, cloro, bromo, ciano, grupos alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, el grupo carboxilo, grupos alcóxicarbonilo con 1 a 5 átomos de carbono, grupos alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono.
25. Ejemplos de tales radicales son los siguientes: los radicales fenilo, orto, meta y para-fluorfenilo, orto-, meta- y para-clorofenilo, orto-, meta- y para-bromofenilo, orto-, meta- y para-tolilo,
- 30.



orto-, meta- y para-anisilo, meta y para-cianofenilo, meta- y para-etoxicarbonilfenilo, meta- y para-metoxi carbonilfenilo, meta- y para-metansulfonilfenilo, así como meta- y para-etansulfonilfenilo.

5. Sistemas de anillos no aromáticos agrupa-  
dos al anillo de triazol, además representados por  $R_1$  y  $R_2$  conjuntamente con los dos átomos de carbono del anillo de triazol, son particularmente los anillos de ciclopentano y de ciclohexano que a su vez  
10. pueden estar agrupados ulteriormente a un anillo ben-  
cénico. Como ejemplos de tales sistemas agrupados, sean citados particularmente:



15. Grupos alcóxicarbonilo apropiados  $R_2$  son tales con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcóxi, tales como restos metoxicarbonilo y butoxicarbonilo.

Bajo un grupo amido de ácido carboxílico eventualmente sustituido, ha de entenderse un grupo



amido de ácido carboxílico mono- o disustituido con radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. A título de ejemplo sean mencionados los grupos  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONHCH}_3$ ,  $-\text{CONHC}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  y  $-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ .

5. Como grupos amino acilados  $R_2$ , entran en consideración, por ejemplo grupos amino que están ligados con uno de los siguientes radicales acilo: grupos alcoxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi, grupos alquilcarbonilo con 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, grupos alquenilcarbonilo con 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquenilo, grupos arilcarbonilo, particularmente grupos fenilcarbonilo eventualmente sustituidos, así como grupos triacinilo sustituidos ulteriormente por halógeno, radicales alquilo, alcoxi, ariloxi, amino, alquilamino, dialquilamino, arilamino, alquil-arilamino y arilo.
10. Como ejemplos de los citados radicales acilo alifáticos y aromáticos sean mencionados los radicales acetilo, cloroacetilo, etoxiacetilo, propionilo, butirilo, isobutirilo, valerilo, pivaloilo, benzoilo, orto-, meta- y para-toluilo, orto-, meta- y para-clorobenzoilo, orto-, meta- y para-anisoilo, 2,4-dimetoxibenzoilo, 4-cloro-6-metoxi-s-triacinilo-
15. (2), 4-cloro-6-etoxi y propoxi-s-triacinil-(2), 4,6-bis-dimetilamino, 4,6-bis-diethylamino y 4,6-bis-dipropilamino-s-triacinilo-(2), 4,6-dimetilamino-4-etilamino y dipropilamino-6-anilino-s-triacinilo-(2), así como 4-metil-6-metoxi y 4-metil-6-etoxi-s-triacinilo-
20. (2).
25. (2).
30. (2).

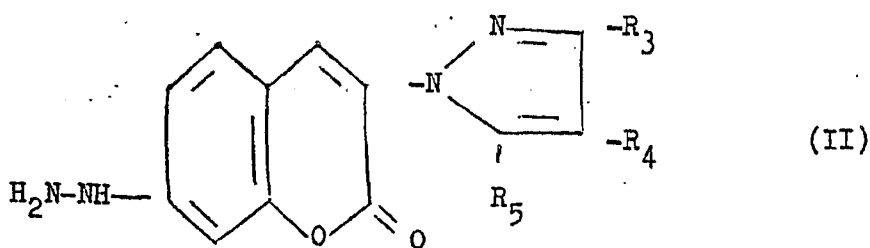


Sustituyentes alquilo apropiados  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono. Radicales arilo apropiados  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son particularmente radicales fenilo que pueden estar sustituidos, por ejemplo por halógeno, por ejemplo cloro o bromo, así como grupos alquilo o alcoxi.

5.

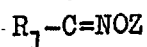
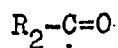
Las pirazolil-triazolil-cumarinas de la fórmula (I) son nuevas. Aquellos compuestos de la fórmula (I), en los cuales  $R_2$  representa un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, mientras que los símbolos  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los significados al principio indicados, pueden ser obtenidos, por ejemplo, de tal manera que derivados de 7-hidracino-cumarina de la fórmula

10.

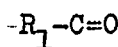
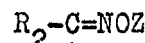


15.

en la cual  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los significados arriba indicados, son condensados con  $\alpha$ -oximinocetonas de las fórmulas



(III)



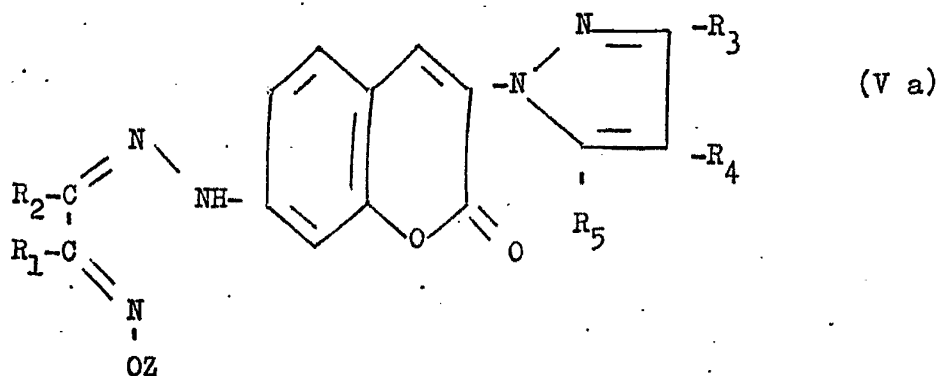
(IV)

20.

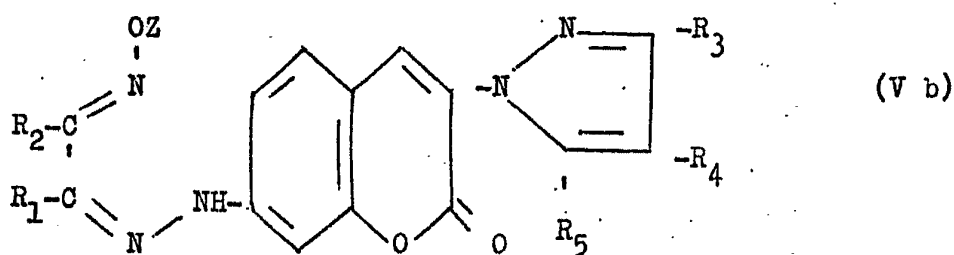
en las cuales  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba especificados y Z representa hidrógeno o un radical



acilo, por ejemplo, el radical acetilo y las  $\alpha$ -oxi-minohidrazonas de las fórmulas



respectivamente



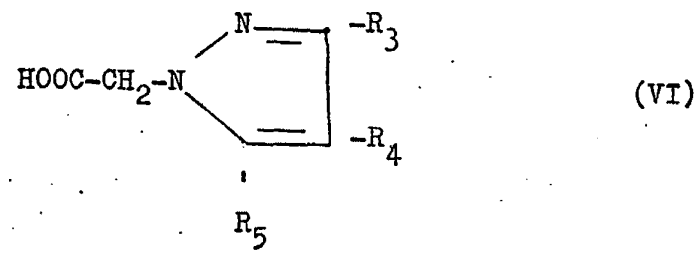
5. bajo disociación de HOZ, son transformadas en los compuestos de 7-v-triazolilo-(2) de la fórmula (I), en la cual  $R_2$  tiene el significado arriba indicado, y en el caso dado, subsiguientemente los sustituyentes  $R_1$ , respectivamente  $R_2$  son modificados en forma conocida.

10. La disociación de HOZ procede, por ejemplo por simple calentamiento o por calentamiento con agentes desdobladores de agua, tal como acetanhidrido, eventualmente en presencia de acetato de sodio, a temperaturas elevadas, por ejemplo, 90° a 125°C, pudiendo



trabajarse también en mezclas de acetanhidrido y de disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida.

5. Las referidas 7-hidracino-cumarinas de la fórmula (II) pueden ser preparadas en forma en sí conocida, de tal manera que, 4-acetamino-2-hidroxi-benzaldehido o su anilo es condensado con ácidos pirazolilacéticos de la fórmula



10. en la cual R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tienen los significados arriba indicados, como para formar 7-acetamino-3- $\square$ pirazolil-(1)- $\square$ -cumarinas, subsiguientemente el grupo acetamino es hidrolizado para formar el grupo amino, este grupo amino es diazotado y el grupo diazonio formado es reducido del modo apropiado al grupo hidracino. Como

15. ácidos pirazolilacéticos (VI) entran en consideración, por ejemplo, ácido pirazolil-(1)-acético, ácido 3-metil-pirazolil-(1)-acético, ácido 3-fenil-(1)-acético, ácido 3-fenil-4-metil-pirazolil-(1)-acético, ácido 3-p-tolil-pirazolil-(1)-acético, ácido 3-p-anisil-pirazolil-(1)-acético,

20. ácido 3,5-dimetil-pirazolil-(1)-acético.

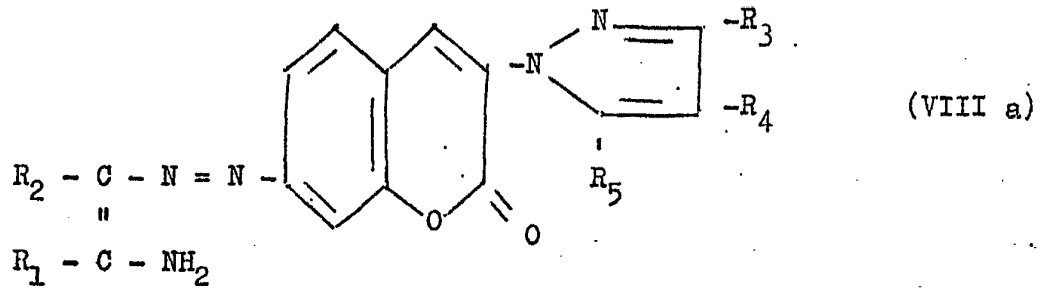
Compuestos apropiados (III), respectivamente (IV), son entre otros:



- Oximinoacetona, diacetilmonoxima, 1-oximino-butanona-(2), 2-oximino-1-fenil-butanona-(3), 1-oximino-4-fenil-buten-(3)-ona-(2), 2-oximino-pentanona-(3), 3-oximino-4-metil-pentanona-(2), 1-oximino-4-metil-penten-(3)-ona-(2), 3-oximino-pentanol-(5)-ona-(2), 3-oximino-hexanona-(2), 2-oximino-5-metil-hexanona-(3), 2-oximino-heptanona-(3), 3-oximino-heptanona-(4), 3-oximino-octanona-(2), 4-oximino-nonanona-(5), 3-oximino-undecanona-(2), 3-oximino-tridecanona-(2), oximinoacetofenona, p-fluor-, p-cloro- y p-bromo-, oximinoacetofenonas, p-metil- y p-metoxi-oximinoacetofenona, 2,4- y 3,4-dimetil-oximinoacetofenona, oximinopropiofenona, p-fluor-, p-cloro- y p-bromo-oximinopropiofenona, p-metoxi- y p-etoxi-oximinopropiofenona, 2,5-dimetil-oximinopropiofenona, 2-oximino-1,3-difenilpropanona-(1), 1-oximino-1-fenilacetona, 1-oximino-1-orto-, meta- y para-tolilacetona, 1-oximino-1-orto- meta- y para-anisilacetona, 1-oximino-1-orto-, meta- y para-clorofenilacetona, 1-oximino-1-meta- y para-cianofenilacetona, 1-oximino-1-meta- y para-carbetoxifenilacetona, 1-oximino-1,3-difenilacetona, oximinobutirofenona, ésteres metílico y etílico de ácido  $\gamma$ -benzoil- $\gamma$ -oximino-butírico, oximino-valerofenona, oximino-1- y -2-propionaftona, bencilmonoxima, tolilmonoxima, anisilmonoxima, oximinociclopentanona, oximinociclohexanona, 2-oximinoindanona-(1), 2-oximino-tetralona-(1).

30. Pirazolil-triazolil-cumarinas de la fórmula (I), en la cual R<sub>2</sub> representa ciano, el grupo carboxilo, un grupo éster de ácido carboxílico o un grupo





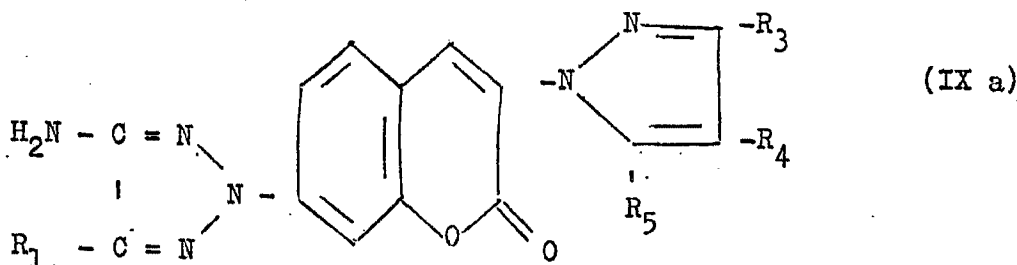
- en la cual  $R_1$  hasta  $R_5$  tienen los significados arriba indicados, son transformados, mediante sales de cobre bivalente, en los complejos de cobre y éstos, por calentamiento en presencia de soluciones en exceso de sales complejas de cobre bivalente, son transformadas en los compuestos de 7-v-triazolil-(2)-cumarina y, en el caso deseado, el grupo nitrilo o éster o amido de ácido carboxílico es saponificado para formar el grupo carboxilo.
5. Aquellas pirazolil-triazolil-cumarinas de la fórmula (I), en la cual  $R_2$  representa un grupo amino acilado, mientras que  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los significados al principio indicado, pueden ser preparados, por ejemplo de tal manera que compuestos diazoicos de compuestos de 7-aminocumarina de la fórmula (VII) son sometidos a la copulación con  $\alpha$ -nitro-oximas de la fórmula



en la cual  $R_1$  tiene el significado arriba indicado,



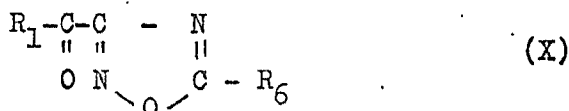
por ejemplo con nitroacetaldoxima o con *W*-nitroacetofenonoxima y los compuestos azoicos obtenidos son ciclizados como para formar los correspondientes compuestos de 7-(4'-nitro-triazolil-(2))-cumarina, y éstos son reducidos a los amino-compuestos de la fórmula



y éstos últimos son transformados en los acilamino-compuestos.

10. Las pirazolil-triazolil-cumarinas de la fórmula (I), en la cual  $R_2$  representa un grupo amino acilado y  $R_1$  un radical arilo eventualmente sustituido, mientras que  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen el significado al principio indicado, pueden ser preparadas también de tal manera que compuestos de -hidracino-cumarina de la fórmula (II) son condensados con 1,2,4-oxidiazoles de la fórmula

15.

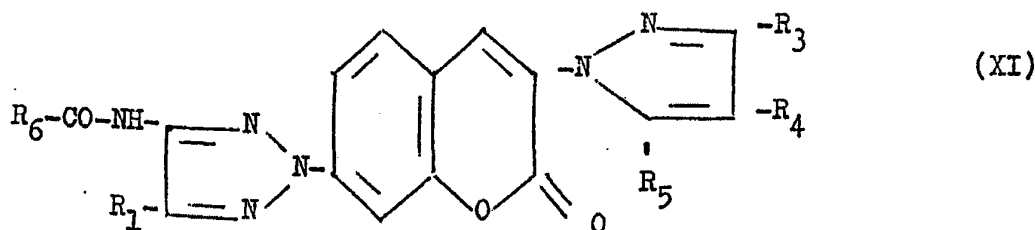


en la cual  $R_6$  representa un radical alquilo o arilo y  $R_1$  tiene el significado arriba indicado, y las hidrazonas obtenidas son sometidas a una transposición para formar los compuestos de 7-*v*-triazolil-(2)-cuma-



17 MAR. 1952

rina de la fórmula



y, en el caso deseado, el grupo acilamino  $R_6\text{-CO-NH}$  es reemplazado por el grupo acilamino  $R_2$ .

Las nuevas pirazolil-triazolil-cumarinas

5. de la fórmula (I) constituyen valiosos agentes aclaradores. Se prestan para la aclaración de los más diversos materiales, particularmente para la aclaración de fibras, hilos, tejidos de punto y hojas de origen sintético, sobre todo para la aclaración de materiales
10. de poliésteres, poliuretanos, policarbonatos y cloruro de polivinilo, así como para la aclaración de lacas de ésteres de celulosa y nitrocelulosa. Los nuevos agentes aclaradores pueden ser aplicados en forma usual, por ejemplo, en forma de dispersiones acuosas o en
15. forma de soluciones en disolventes indiferentes, en el caso deseado, se los pueden aplicar también en combinación con productos para lavar o se los pueden agregar a masas de colada destinadas para la producción de hojas o hilos. Gracias a su elevada estabilidad,
20. pueden ser agregados, por ejemplo, a poliésteres, ya durante la preparación de éstos a partir de los componentes; a los policondensados pueden ser agregados después de la precondensación o durante la policondensación. Las cantidades de pirazolil-triazolil-



cumarinas que han de aplicarse en cada caso, pueden ser determinadas fácilmente mediante ensayos previos, por lo general, bastan cantidades de 0,01 a 1 %, calculado sobre el peso del material a tratar. Las pirazolil-triazolil-cumarinas de la fórmula (I) constituyen agentes aclaradores muy rendidores, las aclaraciones logradas son muy resistentes a la luz, y por lo general, tienen una resistencia sobresaliente al lavado.

5. En comparación con las 3-pirazolil-7-benzo- y naftotriazolil-cumarinas descritas en la Patente belga nº 681.962, los nuevos derivados de cumarina sustituidos por restos triazolilo-(2) monocíclicos de la fórmula (I) tienen una capacidad de extracción esencialmente mejorada ejercida sobre materiales de poliésteres; en comparación con las 3-aril-7-triazolil-(2)-cumarinas descritas en la Patente belga nº 695.656, así como también en comparación con los compuestos de cumarina descrita en la patente belga citada en primer término, las pirazolil-triazolil-(2)-cumarinas de la fórmula (I) se distinguen por aclaraciones más fuertes, mas nítidas y mas brillantes en el tratamiento al termosol de materiales de poliésteres.

En los ejemplos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

25. Ejemplo 1 -

Preparación de 3- $\left[ \text{pirazolil-(1)} \right]$ -7- $\left[ \text{4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2)} \right]$ -cumarina.

7-Hidracino-3- $\left[ \text{pirazolil-(1)} \right]$ -cumarina:

30. 228 g (1 mol) de 7-amino-3- $\left[ \text{pirazolil-(1)} \right]$ -cumarina son disueltos en caliente en una mezcla de

362227

4

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1,25 litros de agua y 2,5 litros de ácido clorhídrico. Se enfría la solución clara y en ella se introducen a 12-15° bajo agitación de una vez 15 ml de una solución de nitrito de sodio preparada por disolución de 69 g (1 mol) de nitrito de sodio en 200 ml de agua. En un enfriamiento ulterior hasta 5-10° entonces no se separa ningún precipitado. A esta temperatura se termina la diazotación, por agregarse gota a gota la solución restante de nitrito bajo agitación dentro de aproximadamente media hora. Subsiguientemente, a 0-5° y bajo enfriamiento exterior se agrega gota a gota una solución de 565 g. (2,5 moles) de dihidrato de cloruro de estaño bivalente en 580 ml de ácido clorhídrico concentrado. El precipitado de color pardo amarillento así formado, después de un reposo de varias horas, es separado por rigurosa filtración con succión en frío y agitado en agua. El valor pH al principio ácido es ajustado a aproximadamente 8,5, agregándose gota a gota amoníaco acuoso concentrado. Después de agitarse durante 2 horas, se recoge por succión la hidracina libre separada contaminada con compuestos de estaño, se la seca en vacío y se la extrae hasta su agotamiento con acetato de éster monometílico de glicol. Después de la eliminación del agente de extracción, se obtiene la hidracino-pirazolil-cumarina en forma de cristales del P.f. = 190-192°.

Rendimiento: 214 g = 88,5% de la teoría.

Condensación con  $\alpha$ -oximinopropiophenona y ciclización de triazol:

17 MAR 1959

-16-

- 206 g (0,85 moles) de 7-hidracino-3- $\pi$ pirazolil-(1) $\gamma$ -cumarina son agitados durante 4 horas a 90-95° con 150 g (0,92 moles) de  $\alpha$ -oximinopropiofenona en 1,4 litros de éter monometílico de glicol y 40 ml de ácido acético al 50%, no pudiendo entonces comprobarse la existencia de hidracina libre. Subsiguientemente, bajo presión reducida, se remueve aproximadamente la mitad del disolvente y se mezcla el residuo bajo agitación con 800 ml de agua caliente que se agrega gota a gota. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se recoge por succión la oximinohidrazona amarilla formada, se la lava con un poco de metanol frío y se la seca a 60°C en el vacío. Se obtienen cristales amarillos (isopropanol), P.f.= 248-250°C.
5. 10. 15.
- 298 g (0,77 moles) de  $\alpha$ -oximinohidrazona son agitados en 2,2 litros de acetanhidrido con 30 g de acetato de sodio anhidro durante 3 horas y media a 95-110°C, obteniéndose una solución clara al cabo de aproximadamente una hora. Subsiguientemente, el triazol formado se precipita en forma de cristales claros. Se calienta todavía durante aproximadamente 10 minutos a 125°C y entonces se eliminan por destilación bajo presión reducida en total 1,4 litros de ácido acético y acetanhidrido en exceso. Subsiguientemente se enfría hasta 5°C, se recogen rigurosamente por succión los cristales que se separaron, se los lavan con un poco de metanol frío y con agua caliente y a continuación se los secan a 80-90°C. Se obtienen 252 g de triazol en bruto. Para la purifica-
20. 25. 30.



ción, se recristaliza el producto en bruto en clorobenceno y subsiguientemente en dimetilformamida; así se obtienen 179 g (= 63 % de la teoría) de 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2)]-cumarina (1 a) en forma de cristales claros casi incoloros del P.f. = 208-209°.

5. Con rendimientos similares y de una pureza semejante se obtiene el compuesto (1 a), si se hace reaccionar la  $\alpha$ -oximinohidrazona, en lugar de en acetanhidrido en exceso como disolvente, en forma análoga en una mezcla de 1,5 litros de dimetilformamida y 0,1 litro de acetanhidrido.

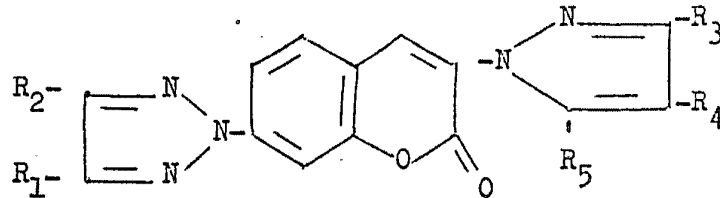
10. En forma análoga, pueden prepararse a partir de 7-hidracino-3-[pirazolil-(1)]-cumarina y de las correspondientes  $\alpha$ -oximinocetonas los compuestos de la fórmula (I) indicados bajo b-d<sub>1</sub> en la lista siguiente, los compuestos e<sub>1</sub> y f<sub>1</sub> fueron preparados a partir de 7-hidracino-3-[3-metilpirazolil-(1)]-cumarina, los compuestos g<sub>1</sub> y h<sub>1</sub> e i<sub>1</sub> a partir de 7-hidracino-3-[3,5-dimetilpirazolil-(1)]-cumarina, a partir de 7-hidracino-3-[3-fenilpirazolil-(1)]-cumarina, a partir de 7-hidracino-3-[3-fenil-4-metilpirazolil-(1)]-cumarina y a partir de 7-hidracino-3-[3-fenil-4-metilpirazolil-(1)]-cumarina, respectivamente y de las  $\alpha$ -oximinocetonas especificadas en la lista siguiente:

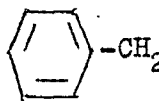
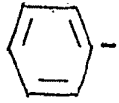
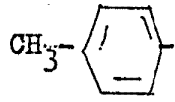
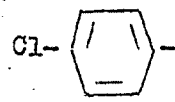
15. 20. 25.



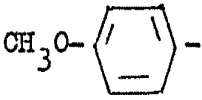
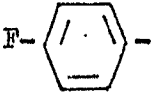
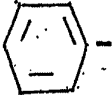
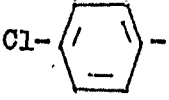
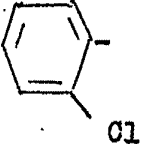
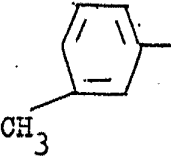
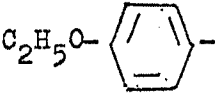
T A B L A

3-pirazolil-7-triazolil-cumarinas de la fórmula

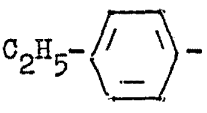
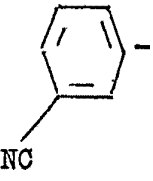
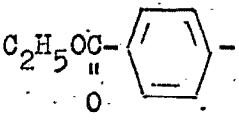
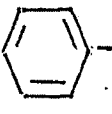
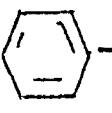
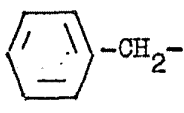

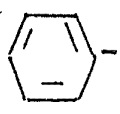
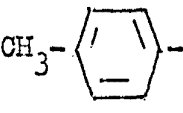
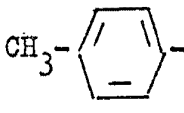



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	α-oximinocetona
l b)	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	oximinoacetona
c)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	diacetilmonoxima
d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	2-oximinopentanona-(3)
e)	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	2-metil-3-oximinopentanona-(4)
f)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	3-oximinoheptanona-(4)
g)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	4-oximino-nonanona-(5)
h)	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	3-oximinotridecanona-(2)
i)	CH <sub>3</sub>		H	H	H	2-oximino-1-fenil-butanona-(3)
k)	H		H	H	H	oximinoacetofenona
l)	H		H	H	H	4-metil-oximino-acetofenona
m)	H		H	H	H	4-cloro-oximino-acetofenona

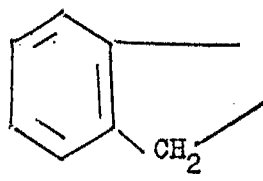
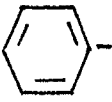
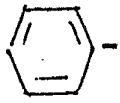
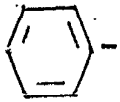
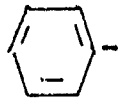
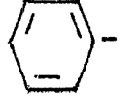


Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	α-oximinocetona
n)	H		H	H	H	4-metoxi-oximino-acetofenona
o)	H		H	H	H	4-fluor-oximino-acetofenona
p)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	1-oximino-1-fenil acetona
q)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	4-cloro-oximino-propiofenona
r)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	1-o-clorofenil-1-oximinoacetona
s)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	1-m-tolil-1-oximino-acetona
t)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	4-etoxi-oximino-propiofenona



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	α-oximinocetona
u)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	4-etil-oximino-propiofenona
v)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	1-m-cianofenil-1-oximinoacetona
w)		CH <sub>3</sub>	H	H	H	1-p-carbetoxifenil-1-oximinoacetona
x)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	oximino-butirofeno
y)			H	H	H	2-oximino-1,3-difenilpropanona-(1) o 1-oximino-1,3-difenilacetona
z)			H	H	H	bencilmonoxima
a <sub>1</sub> )			H	H	H	tolilmonoxima
b <sub>1</sub> )		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	oximinovalero-fenona



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	α-oximinocetona
c <sub>1</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		H	H	H	oximinociclopentanona
d <sub>1</sub> )			H	H	H	2-oximinoindanona-(1)
e <sub>1</sub> )	H		CH <sub>3</sub>	H	H	oximinoacetofenona
f <sub>1</sub> )	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	H	oximinopropiofenona
g <sub>1</sub> )	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	oximinopropiofenona
h <sub>1</sub> )	H	CH <sub>3</sub>		H	H	oximinoacetona
i <sub>1</sub> )	H	CH <sub>3</sub>		H	H	oximinoacetona

Ejemplo 2 -

a) 23 g (0,1 mol) de 7-amino-3-[pirazolil-(1)]-cumarina son introducidos a 15-20° dentro de media hora bajo agitación en 195 g (= 107 ml) de ácido sulfúrico concentrado. A esta temperatura se efectúa



17 MAR. 1969

-22-

- la diazotación por adición de 31 g de ácido nitrosil-sulfúrico (con un contenido de 22,1 g de nitrito de sodio por cada 100 g). Después de la agitación durante aproximadamente una hora, se hace entrar la solución diazónica al ácido sulfúrico en aproximadamente 1 kg. de una mezcla de agua e hielo y se neutraliza el ácido sulfúrico libre bajo enfriamiento por adición lenta de 232 g de sosa anhidra. A un valor pH de 5 y a una temperatura de 10-15° se agrega una solución de 19,6 g (0,105 moles) de éster etílico de ácido  $\beta$ -aminocinámico en 200 ml de alcohol, procurando de no dejar bajar el pH a un valor inferior a 5. Al cabo de aproximadamente 2 horas, la copulación ha terminado, se recoge por succión el compuesto azóico precipitado de color pardo anaranjado, se lo lava con agua y se lo seca a 60° bajo presión reducida.
- Rendimiento: 41 g.
- 41 g del colorante azóico seco obtenido
20. son agitados en 400 ml de piridina y a 50° bajo agitación se agregan paulatinamente 38 g de acetato de cobre bivalente. Se agita durante 6 horas a esta temperatura y durante otra hora mas a 75°, subsiguientemente se elimina la mayor parte de la piridina por
25. destilación bajo presión reducida y se mezcla el residuo con 300 ml de metanol acuoso al 60%. El precipitado que se ha formado, todavía caliente es recogido por succión, secado y extraído con clorobenceno. El producto en bruto que queda después de la evaporación del agente de extracción, para su purificación,
- 30.

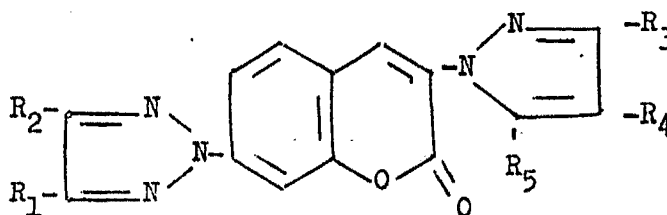


es redissuelto en éter monometílico de glicol y subsiguientemente en dimetilformamida. El producto cristalino es recogido por succión, lavado con metanol frío y secado. Se obtienen 30,2 g (70,7% de la teoría) de 3- $\overline{\text{pirazolil}}(1)$ -7- $\overline{\text{4-carbetoxi-5-fenil-v-triazolil}}(2)$ -cumarina del P.f. = 219-220°C.

5. A partir de 7-amino-3- $\overline{\text{pirazolil}}(1)$ -cumarina (b-f), respectivamente de 7-amino-3- $\overline{\text{3-fenil-pirazolil}}(1)$ -cumarina (g), pueden prepararse en forma análoga los compuestos de pirazolil-v-triazolil-cumarina indicados en la siguiente tabla. Las enaminas empleadas en cada caso como componentes de copulación están detallados en la columna derecha.

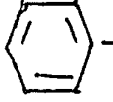
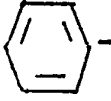
T A B L A

15. 3-pirazolil-7-triazolil-cumarinas de la fórmula



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	enamina
2b)		CN	H	H	H	nitrilo de ácido $\beta$ -amino-cinámico
c)		CONH <sub>2</sub>	H	H	H	amida de ácido $\beta$ -amino-cinámico
d)	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	éster etílico de ácido $\beta$ -aminocrotonico

17 MAR 1949

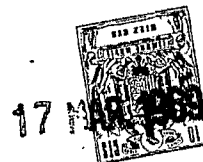
Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	enamina
e)	CH <sub>3</sub>	CN	H	H	H	nitrilo de ácido β-aminocrotónico
f)		COOH	H	H	H	éster etílico de ácido β-aminocinámico (saponificado)
g)	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	éster etílico de ácido β-aminocrotónico

Ejemplo 3 -

a) 23 g (0,1 mol) de 7-amino-3-[pirazolil-(1)]-cumarina fueron diazotados como se ha descrito en el Ejemplo 2. La solución diazónica obtenida, neutralizada con carbonato de sodio, es agregada gota a gota a 0-5° bajo agitación a una solución acética de 13,9 g (0,11 moles) de sodio-nitroacetaldoxima en 200 ml de agua. Una vez terminada la copulación, el compuesto azóico precipitado es recogido por succión, lavado y secado. Se obtienen 29 g de compuesto azóico de color anaranjado que se introduce bajo agitación en una mezcla de 100 ml de dimetilformamida, 20 ml de acetanhidrido, 20 ml de ácido acético y 8 g de acetato de sodio. Subsiguientemente se agita durante 2 horas a 90-100°, se elimina por destilación bajo presión reducida la mayor parte de la dimetilformamida y del ácido acético, se mezcla el residuo con 200 ml de me-



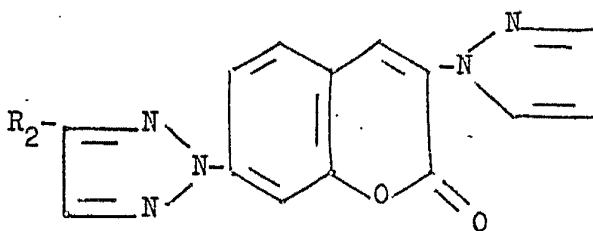
- tanol al 50% y, después de algún tiempo, se recoge por succión el material no disuelto. Para la purificación se redisuelve en dimetilformamida-alcohol y metilglicol y se obtiene la 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-nitro-v-triazolil-(2)]-cumarina en forma de cristales granulares amarillos del P.f. = 255-256°. Rendimiento: 17 g.
- 5.
- 16,2 g (0,05 moles) de 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-nitro-v-triazolil-(2)]-cumarina son suspendidos en 100 ml de dimetilformamida y, después de la adición de 10 g de níquel de Raney, son hidrogenados a 50° y bajo una presión de hidrógeno de 50 atmósferas. Una vez terminada la absorción de hidrógeno, se separa por succión el catalizador todavía caliente y se elimina el disolvente por destilación. Después de la redisolución en metilglicol, se obtiene la 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-amino-v-triazolil-(2)]-cumarina como cristales amarillos del P.f. = 236-239°. Rendimiento 12,9 g.
- 10.
- 15.
20. a) 5,9 g (0,02 moles) de 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-amino-v-triazolil-(2)]-cumarina son agitados en 45 ml de piridina con 3,5 ml de acetanhidrido durante una hora a 50°. Subsiguientemente se elimina la piridina con vapor de agua y se cristaliza el residuo en metilglicol. Se obtienen 5 g de 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-acetamino-4-triazolil-(2)]-cumarina en cristales claros casi incoloros del P.f. = 248-250°.
- 25.
30. En forma correspondiente, a partir de 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-amino-v-triazolil-(2)]-cumarina, se obtienen los compuestos de pirazolil-acilamino-

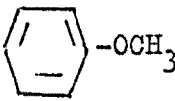

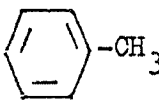



triazolil-cumarina indicados en la siguiente tabla.  
El agente de acilación empleado en cada caso está especificado en la columna.

T A B L A

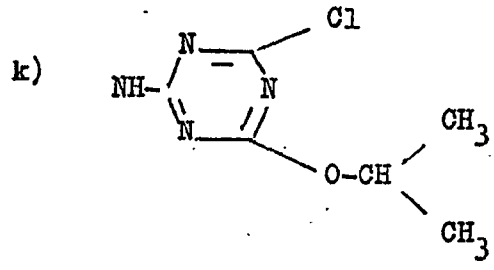
5. 3-pirazolil-7-triazolil-cumarinas de la fórmula



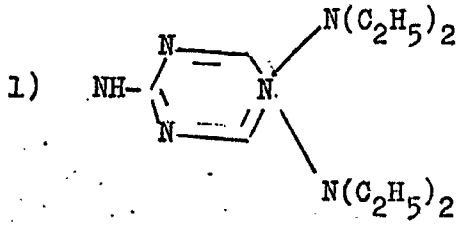
Nº	R <sub>2</sub>	agente de acilación
3b)	NH-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	cloruro de propionilo
c)	NH-CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	cloruro de butirilo
d)	NH-CO-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cloruro de isovalerilo
e)	NH-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éster etílico de ácido cloro- fórmico
f)	NH-CO-  -OCH <sub>3</sub>	cloruro de p-anisoilo
g)	NH-CO- 	cloruro de benzoilo
h)	NH-CO-  -CH <sub>3</sub>	cloruro de p-toluilo
i)	NH-CO-  Cl	cloruro de o-clorobenzoilo



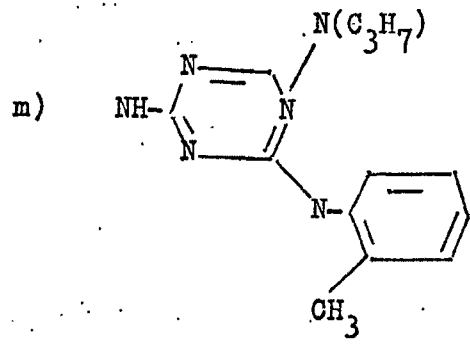
Nº	R <sub>2</sub>	agente de acilación
----	----------------	---------------------



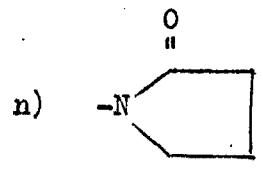
2,4-dicloro-6-isopropoxi-s-triacina



2-cloro-4,6-bis-dietilamino-s-triacina



2-cloro-4-dipropilamino-6-o-toluidino-s-triacina



butirolactona

Ejemplo 4 -

5. Un tejido de fibras de poliéster, en la relación de baño de 1 : 40, es introducido en un baño que en cada litro contiene 1,5 g de sulfonato oleílico de sodio, 0,75 g de ácido fórmico y 0,1 g de 3-[pirazolil-(1)]-7-[4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2)]-cumarina, cuya preparación está descrita en el Ejemplo 1 a. El baño es calentado dentro de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y mantenido a esta tempera-

17 MAR. 1969



5. tura durante aproximadamente 45 minutos. Subsiguientemente, el tejido es enjuagado y secado. El mismo tiene entonces una aclaración sobresalientemente brillante y fuerte de excelente resistencia a la luz, al lavado y al clorito.

10. La aclaración así obtenida es mas fuerte y mas limpia que aquella obtenida de igual manera con la 3- $\sqrt{\text{pirazolil-(1)}}$ -7-naftotriazolil-cumarina mas proxicamente comparable descrita en la Patente belga nº 681.962.

Ejemplo 5 -

15. Un tejido de fibras de poliéster es impregnado con un baño acuoso que en cada litro contiene 1 g de uno de los compuestos citados en los Ejemplos la - b<sub>1</sub>, así como e<sub>1</sub> - g<sub>1</sub> o 2 a, b, d y e, y 3 g de un agente dispersante corriente en el comercio a base de éteres poliglicólicos de alcoholes grasos. Entonces el tejido es exprimido hasta un aumento de peso de 100%, subsiguientemente es secado y calentado durante 30 minutos a 120°. El tejido así tratado muestra, en comparación con el material no tratado una aclaración fuerte bien notable de elevada resistencia a la luz, a la mojadura y al clorito.

Ejemplo 6 -

25. Un tejido de fibras de poliéster es impregnado con un baño acuoso que en cada litro contiene 1 g de un agente dispersante corriente en el comercio a base de éteres poliglicólicos de ácidos grasos, 1 g de un agente humectante corriente en el comercio a base de ácidos alquilnaftalinsulfónicos,

30.



- 4 g de un espesativo de alginato, así como una solución de 1 g de uno de los compuestos citados en los Ejemplos la - b<sub>1</sub>, l e<sub>1</sub> - g<sub>1</sub> o 2a-f, en 20 g de trietanolamina. Entonces el tejido es exprimido hasta un aumento de peso de 100%, subsiguientemente es secado, calentado durante 1 minuto a 190° y finalmente lavado en caliente. El tejido muestra, en comparación con un tejido no tratado una aclaración muy fuerte y brillante de excelente resistencia a la luz, al lavado y al clorito.
- 5.
- 10.

- En comparación con las fenil-triazolil-cumarinas más próximas comparables descritas en la Patente belga nº 695.656, las pirazolil-triazolil-cumarinas según el invento muestran aclaraciones más fuertes y mas claras, por ejemplo, se obtienen de esta manera con 3- $\left[ \begin{array}{c} \text{pirazolil-(1)} \\ \text{7-4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2)} \end{array} \right]$ -cumarina o con 3- $\left[ \begin{array}{c} \text{pirazolil-(1)} \\ \text{7-4-p-clorofenil-5-metil-v-triazolil-(2)} \end{array} \right]$ -cumarina (Ejemplos la y lp, respectivamente) aclaraciones mas fuertes y mas brillantes que con las correspondientes 3-fenil-7- $\left[ \begin{array}{c} \text{4-fenil-5-metil-v-triazolil-(2)} \end{array} \right]$ -cumarina, respectivamente 3-fenil-7- $\left[ \begin{array}{c} \text{4-p-clorofenil-5-metil-v-triazolil-(2)} \end{array} \right]$ -cumarina (Patente belga nº 695.656, Ejemplos l c y l d, respectivamente).
- 15.
- 20.

25. Ejemplo 7 -

- En un autoclave agitador de una capacidad de 20 litros, se mezclan 6 kg. de éster dimetilico de ácido tereftálico y 5 litros de etilenglicol con 0,05% de acetato de zinc y 0,03 % (calculado sobre el éster dimetilico de ácido tereftálico) de uno de los
- 30.



compuestos especificados en los Ejemplos la hasta 1<sub>1</sub>. Se calienta el autoclave bajo agitación primeramente a 180°. La reesterificación comienza a aproximadamente 150°; el metanol disociado es eliminado por destilación.

5.

Al cabo de una hora se eleva la temperatura a 200° y al cabo de otros 45 minutos se la aumenta hasta 220°. Al cabo de en total 2 horas y 45 minutos, la reesterificación ha terminado. La cantidad total de metanol disociado asciende a por lo menos 2,4 litros.

10.

El producto así obtenido, para su precondensación, es transferido bajo nitrógeno a un autoclave calentado a 275°. Durante la precondensación, el glicol en exceso es conducido directamente por un refrigerador y es recogido. Al cabo de 45 minutos, primeramente se aplica un vacío débil que en el transcurso de otros 45 minutos es aumentado a (debajo de) 1 mm Hg. La velocidad de agitación es disminuída. Al cabo de 2 horas y media, la policondensación está terminada. El producto obtenido es hilado subsiguientemente como para formar hilos de un título final de 50/25 deniers. Los hilos obtenidos muestran una aclaración sobresaliente de una resistencia excelente a la luz y a la mojadura.

15.

20.

25.

Ejemplo 8 -

Un tejido de fibras de acetato de celulosa es movido, en la relación de baño de 1 : 40, a 60° durante 45 minutos en un baño acuoso que en cada litro contiene 1 g de sulfonato oleílico de sodio, 0,75 g de ácido fórmico y 0,1 g de uno de los compuestos de la

30.

17 MAR. 1969



fórmula (I) especificados en los Ejemplos 1 b-e o 3 a-n. Subsiguientemente, el tejido es enjuagado y secado. Después de este tratamiento, el material queda excelentemente aclarado.

5. Ejemplo 9 -

En 1 kg de cloruro de polivinilo blando opaco, en un mezclador de rodillos, se incorpora 1 g de uno de los compuestos especificados en los Ejemplos 1 bajo e, f, g, w, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub> y 3 bajo a hasta n. El material queda entonces excelentemente aclarado y muestra un matiz blanco claro.

10.

Ejemplo 10 -

En 1 kg de una laca incolora de nitrocelulosa o acetato de celulosa se disuelven 0,5 g de uno de los compuestos especificados en los Ejemplos 1 a-h, 2 a-e y 3 b-i. La laca es entonces aplicada en una capa delgada sobre una base incolora. Después del secamiento, la capa de laca queda excelentemente aclarada.

15.

N O T A

20.

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.

25.

También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 16 70 969.6 de 8 de enero de 1.968 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

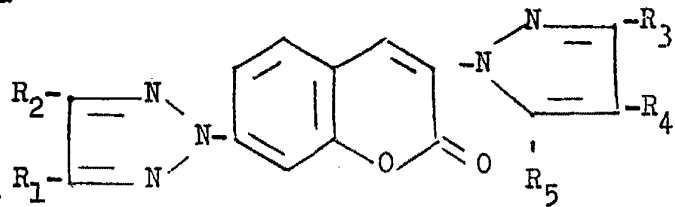
30.

lo que constituye la esencia del referido invento y

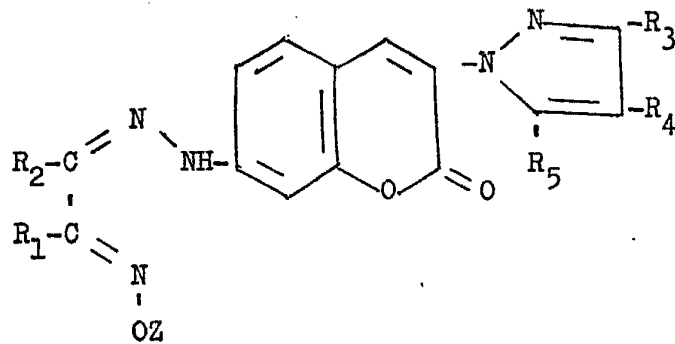


por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3- $\square$ PIRAZOLIL-(1) $\square$ -7- $\square$ V-TRIAZOLIL-(2) $\square$ -CUMARINAS; caracterizándose por lo siguiente:

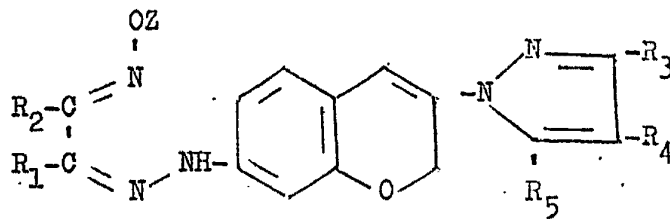
- 5. 1ª - Procedimiento para la preparación de 3- $\square$ pirazolil-(1) $\square$ -7- $\square$ v-triazolil-(2) $\square$ -cumarinas de fórmula



- 10. en la cual R<sub>2</sub> representa un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido y R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, caracterizado porque  $\alpha$ -oximinohidrazonas de fórmulas



respectivamente





en las cuales R<sub>1</sub> hasta R<sub>4</sub> tienen los significados arriba indicados y Z representa hidrógeno o un radical acilo, se condensan con disociación de HOZ.

- 2<sup>a</sup> - Procedimiento para la preparación
5. de 3-[pirazolil-(1)]-7-[v-triazolil-(2)]-cumarinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAR. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
c. d. Firmador F. Hernández Ruiz