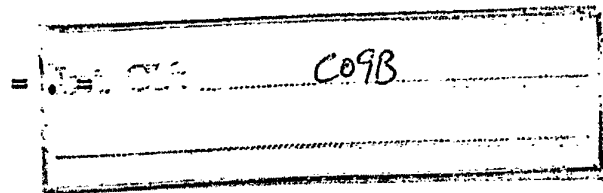


442547

Case 1-9652/+

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

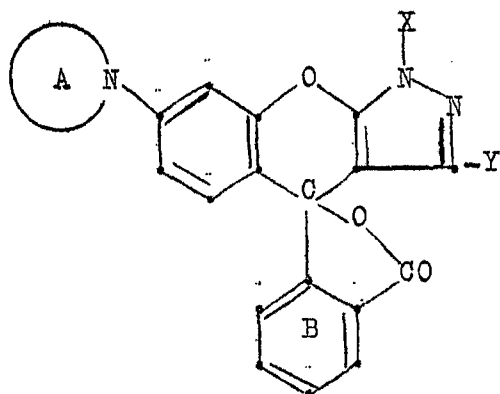
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CROMENOPIRAZOLES
HETEROCICLICAMENTE SUBSTITUIDOS", a favor de la firma
suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).



MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a cromenopirazoles
substituidos heterocíclicamente, al procedimiento para
prepararlos y a su empleo en materiales de registro,
sensibles a la presión o termorreactivos (sensibles al
5. calor).

Los cromenopirazoles de este invento corres-
ponden a la fórmula general



5.

(1)

en la que el anillo nitrogenado

10.

A significa un radical heterocíclico, que eventualmente contiene en el anillo otro heteroátomo más, en especial un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno,

X e Y,

que pueden ser iguales o diferentes,

15.

significan alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono, fenilo o fenilo substituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono (de preferencia, metilo), nitro, halógeno o

20.

un grupo amínico, en cuyo caso el grupo amínico puede estar mono- o di-substituido con alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con acilo de 2 a 12 átomos de carbono o con bencilo, y

25.

el anillo bencénico

B puede estar substituido con un grupo nitro o con 1 a 4 átomos de halógeno.

En los cromenopirazoles comprendidos por la fórmula (1) el anillo A denota un radical heterocíclico que está unido con el sistema cromenopirazólico

- por el átomo de nitrógeno. El anillo A puede contener de 3 a 15 eslabones (preferentemente, 5 ó 6) y como eslabón puede hallarse también un segundo heteroátomo. El anillo nitrogenado A es, por ejemplo, un grupo pirrolidinílico, piperidínico, alfa, beta- o gamma-pipecolínico, perhidroacepinílico, heptametenimínico, octametenimínico, 1,2,3,4-tetrahidroquinolinílico, indolinílico o hexahidrocarbazolínico o bien, en el caso de que el heterociclo contenga otro heteroátomo más, un grupo morfolinico, tiomofolínico, piperacínico, N-alquilpiperacínico con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, pirazolinílico o 3-metilpirazolinílico.

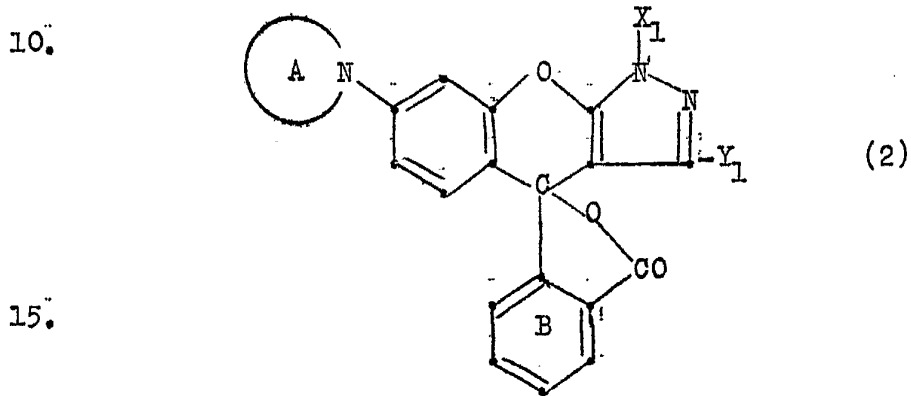
- En calidad de grupos alquílicos o alcoólicos, X e Y denotan preferentemente metilo, metoxilo o etoxilo. Los radicales alquílicos en los radicales aminofenílicos N-sustituidos X e Y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo o n-dodecilo. De los radicales acílicos se prefieren especialmente los grupos alcanoilílicos con 2 a 4 átomos de carbono, como acetilo o propionilo.

- Átomos de halógeno en asociación con los substituyentes mencionados antes, con por ejemplo, flúor, bromo o, de preferencia, cloro.

- El anillo bencénico B no está, de preferencia, ulteriormente substituido o bien contiene un grupo nitro. En este último caso el grupo nitro del radical de anhídrido ftálico se halla en la posición 4, 5, 6 ó 7 y los nitro-cromenopirazoles pueden presentarse en

forma de mezclas de estos isómeros. Mezclas isoméricas preferidas de estos nitro-cromenopirazoles son las mezclas de dos isómeros en las que los grupos nitro del radical de anhídrido ftálico se hallan en las posiciones 4 y 7 o en las posiciones 5 y 6.

Compuestos prácticamente importante de los cromenopirazoles de la fórmula (1) son los que corresponden a la fórmula general



en la que los anillos

A y B tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

20. X_1 es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido por alquilo de C_{1-4} , nitro, halógeno o un grupo amínico, en cuyo caso el grupo amínico puede estar monosustituido o disustituido por

25. alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, por alcanofilo de 2 a 4 átomos de carbono o por bencilo, e

Y_1 es alquilo con 1 a 3 átomos de carbono

(de preferencia metilo) o fenilo.

Además, el anillo A representa preferentemente un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, y especialmente un radical piperídínico o pirrolidínico.

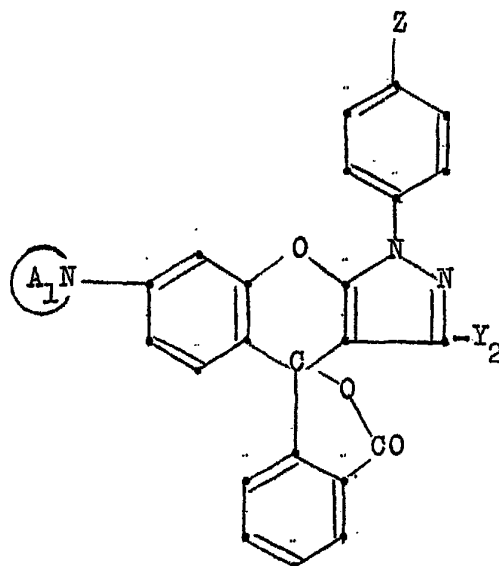
5.

El sustituyente de alquilo, nitro o amino en el radical fenílico sustituido X_1 se halla de preferencia en posición para respecto al átomo de nitrógeno del anillo pirazólico.

10.

Tienen interés muy especial los cromenopirazoles de la fórmula general

15.



(3)

20.

en la que el anillo nitrogenado

25.

A es un anillo morfolínico o, de conveniencia, un anillo pirrolidínico o piperidínico,

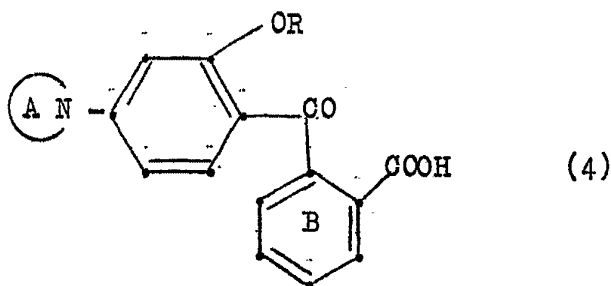
Y_2 es metilo o fenilo y

Z representa hidrógeno, metilo o nitro.

De los compuestos de la fórmula (3) se prefieren aquellos en los que el anillo A₁ significa un radical pirrolidinílico.

5. Los cromenopirazoles de la fórmula (1) conformes a este invento constituyen compuestos nuevos y pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos. Un procedimiento para la preparación de los cromenopirazoles de la fórmula (1) se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto benzofenónico de la fórmula general

10.



en la que

R significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, metilo) o, de preferencia, hidrógeno

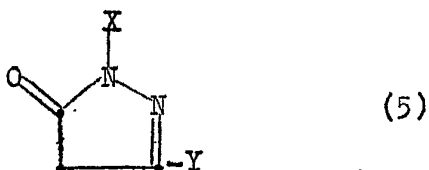
20.

y los anillos

A y B tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

con una pirazolona de la fórmula general

25.



en la que

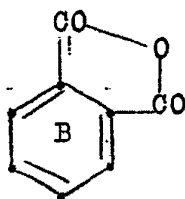
X o Y tienen el mismo significado que en la fórmula (1)

- La reacción se efectúa preferentemente dejando reaccionar entre sí los componentes en presencia de un agente de condensación ácido. Ejemplos de agentes de condensación ácidos apropiados son el anhídrido acético, el ácido fosfórico, el oxiclорuro de fósforo, el cloruro de zinc anhidro o, de preferencia, el ácido sulfúrico de concentración superior a 60 % en peso.
5. Normalmente se condensan cantidades fundamentalmente equimolares de los componentes de la reacción, y ello preferentemente a temperatura en el intervalo de 50 a 130°C. Terminada la condensación, se vierte la mezcla reaccional en una gran cantidad de agua de hielo, se separa por filtración el producto precipitado y se lo trata con álcali acuoso, con lo cual se obtienen los compuestos de la fórmula (1) en forma de cristales incoloros.
10. Los cromonopirazoles de la fórmula (1) en lo que el radical X o el Y, o ambos, son radicales aminofenílicos N-substituidos pueden prepararse también, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (1) en el que uno a lo menos de los radicales X o Y represente un radical aminofenílico con un éster reactivo de un alcanol o de un alcohol bencílico y un ácido inorgánico u orgánico. Ejemplos de tales ésteros reactivos son los ésteros metílicos, etílicos, n-propílicos, n-butílicos o bencílicos del ácido clorhídrico, bromhídrico o yodhídrico, el sulfato
- 15.
- 20.
- 25.

- do dimotilo y el sulfato de etilo. Por otra parte, dichos compuestos de la fórmula (1) pueden hacerse reaccionar también con un derivado funcional reactivo de un ácido carboxílico, en particular con haluros y anhídridos de ácido graso como el cloruro de acetilo, el bromuro de acetilo o el anhídrido acético.

Los productos de partida de la fórmula (4) se preparan por lo general haciendo reaccionar un anhídrido de ácido ftálico de la fórmula

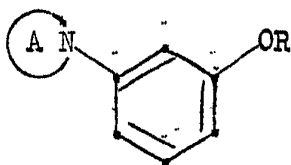
10.



(6)

con un compuesto de la fórmula

15.



(7)

donde

R y los anillos A y B

20.

tienen el mismo significado que antes.

- Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en un disolvente orgánico, como, por ejemplo, acetona, benceno, tolueno, xileno o un clorobenceno, de preferencia al punto de ebullición del disolvente o por debajo de este punto. Cuando el compuesto de anhídrido ftálico de la fórmula (6) contiene un grupo nitro, se trata preferentemente del anhídrido 3- o 4-nitroftálico o

25.

de una mezcla de estos dos isómeros.

Los compuestos de la fórmula (7) pueden prepararse condensando una base heterocíclica



5. en la que el anillo

A tiene el mismo significado que antes, con resorcina o con un éter monoalquílico de ella, a temperatura entre 50 y 250°C y eventualmente bajo presión. Esta reacción puede efectuarse en presencia o

10. ausencia de un agente de condensación. Ejemplos de agentes de condensación apropiados son el cloruro de zinc, el cloruro de aluminio o el ácido sulfanílico.

15. Por otra parte, los compuestos de la fórmula (7) pueden prepararse también haciendo reaccionar m-hidroxianilina o m-alcoxianilina con un alfa,omega-dihalogenoalcano cuyos átomos de halógeno sean, por ejemplo, cloro, o, de preferencia, bromo.

20. Los nuevos cromenopirazoles de las fórmulas (1) a (3) son compuestos incoloros, aptos para servir de los llamados "formadores de color" o cromógenos si se los pone en contacto con una sustancia activa ácida, es decir, una sustancia aceptora de electrones. Ejemplos típicos de tales correactivos son la arcilla de Attapulgus, la arcilla Siltan, el dióxido de silicio,

25. la bentonita, la halloisita, el óxido de aluminio, el sulfato de aluminio, el fosfato de aluminio, el caolín o cualquier arcilla ácida o bien un material polimérico

de reacción ácida, como, por ejemplo, un polimerizado fenólico, una resina de alquifonolacetileno, una resina de ácido maleico/rosina o un polimerizado, total o parcialmente hidrolizado, de anhídrido maleico con estireno, otileno, éter vinilmetílico o carboxipolimetileno. Corroactivos preferidos son la arcilla de Attapulgas, la arcilla Siltan o una resina de fenol-formaldehído. Estos aceptores de electrones se aplican preferentemente en forma de una capa a la cara anterior de la hoja receptora.

Con estos cromógenos pueden crearse diferentes colores, en la mayoría de los casos coloridos intensamente anaranjados, rojoanaranjados o pardoanaranjados. También son valiosos en mezcla con otros cromógenos ya conocidos, para conseguir tonalidades grises o negras.

Los nuevos cromonopirazoles constituyen una nueva clase de cromógenos con tales índices de solubilidad que para las encapsulaciones y otros fines de empleo ofrecen la posibilidad de un mayor surtido de disolventes. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, en la encapsulación de los cromógenos.

Los nuevos cromógenos son aptos sobre todo para usar en un material gráfico sensible a la presión, que puede ser tanto material de copia como material de registro. Un material de este tipo comprende, por ejemplo, a lo menos un par de hojas que contienen a lo menos un cromógeno de las fórmulas (1) a (3) disuelto en un disolvente orgánico y, como revelador, una substancia

aceptora de electrones. El cromógeno proporciona en los puntos en que entra en contacto con la substancia aceptora de electrones una marca coloreada.

5. Para evitar que estos cromógenos que están contenidos en el material de registro sensible a la presión se activen prematuramente, se los separa de la substancia aceptora de electrones. Esto puede lograrse normalmente incorporando los cromógenos en estructuras espumosas, esponjosas o en panel de abejas. Pero de preferencia los cromógenos están incluidos en microcápsulas, que normalmente se rompen por presión.

10. Si las cápsulas son rotas por presión, por ejemplo valiéndose de un lápiz, y si la solución de cromógeno se transmite de este modo a una hoja continua que esté estratificada con un aceptor de electrones, se produce una señal de color. Este nuevo color resulta del colorante así formado, el cual es absorbido en la zona visible del espectro electromagnético.

15. Se conocen desde hace mucho tiempo algunos procedimientos para la preparación de microcápsulas. Procedimientos conocidos son, por ejemplo, los que se describen en las patentes norteamericanas 2.183.053, 2.800.457, 2.800.458, 3.265.630, 2.964.331, 3.418.656, 3.418.250, 3.016.308, 3.424.827, 3.427.250, 3.405.071, 20. 3.171.878 y 2.797.201. Otros procedimientos están descritos en la patente británica 989.264 y sobre todo en las patentes británicas 1.156.725, 1.301.052 y 1.355.124. 25. Todos estos procedimientos, y otros más, son aptos para la encapsulación de los cromógenos de este invento.

- Los cromógenos se encapsulan de preferencia en forma de soluciones en disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes apropiados son de preferencia los disolventes no volátiles; por ejemplo, difonilo polihalogenado, como el triclorodifonilo y una mezcla de éste con parafina líquida, el fosfato de tricresilo, el ftalato de di-n-butilo, el fosfato de dioctilo, el triclorobenceno, el nitrobencono, el fosfato de triclorooctilo, el éter de petróleo, los aceites hidrocarbúricos, como la parafina, los derivados alquilados de la naftalina o el difonilo, los terfenilos, el terfenilo parcialmente hidrogenado y los hidrocarburos aromáticos condensados clorados o hidrogenados. Las paredes de las cápsulas pueden formarse uniformemente alrededor de las gotitas de la solución de cromógeno por medio de fuerzas de coacervación, en cuyo caso el material de encapsulamiento puede estar constituido, por ejemplo, por gelatina y goma arabiga, tal como se describe en la patente norteamericana 2.800.457, por ejemplo.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Las cápsulas pueden formarse también preferentemente de un aminoplasto o de aminoplastos modificados, por policondensación, tal como se describe en las tres patentes británicas citadas antes.
- Una disposición preferida es aquella en
25. la que el cromógeno encapsulado está aplicado en forma de una capa sobre el reverso de una hoja de transferencia y la substancia aceptora de electrones está aplicada en forma de una capa sobre el anverso de una hoja receptora. Es posible además añadir otros cromógenos conocidos;

por ejemplo, lactona de violeta cristal, 3,3-bis-(1'-octil-2'-metilindol-3'-il)-ftalida o azul de benzoil-leucometileno.

5. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) pueden usarse para la fabricación de materiales de copia sensibles a la presión de los más diversos tipos conocidos. Los diversos sistemas se diferencian fundamentalmente unos de otros por la disposición de las cápsulas y de los reactivos colorantes y por el material de soporte.

10. Las microcápsulas pueden estar contenidas en una capa subyacente de la hoja superior y el revolador, o sea el aceptor de electrones, puede estar contenido en la capa de recubrimiento de la hoja inferior. Pero también pueden emplearse los componentes en la pulpa de papel.

15. Otra disposición de los componentes consiste en que las microcápsulas que contienen los cromógenos y el revolador se hallen en la misma hoja, o sobre la misma hoja, en forma de una o más capas individuales o en la pulpa de papel.

20. Materiales de copia de este tipo sensibles a la presión se describen, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 3.516.846, 2.730.457, 2.932.582, 25. 3.427.180, 3.418.250 y 3.418.656. Otros sistemas están descritos en las patentes británicas 1.042.597, 1.042.598, 1.042.596, 1.042.599, 1.053.935 y 1.517.650. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) son aptas para cualquiera de estos sistemas y para otros.

5. Las cápsulas se fijan al soporte preferentemente por medio de un adhesivo apropiado. Como el papel es el material de soporte preferido, estos adhesivos son principalmente encolantes del papel, como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, la hidroximetilcolulosa, la caseína, la metilcolulosa o la dextrina.

10. La expresión "papel" que aquí se emplea comprende no solamente los papeles normales de fibras de colulosa, sino también papeles en los que las fibras de colulosa están, total o parcialmente, reemplazadas por fibras a base de polimerizados sintéticos.

15. Los nuevos cromenopirazoles pueden emplearse también como cromógenos en un material gráfico termorre-activo. Normalmente éste contiene a lo menos un soporte, un cromógeno, una sustancia aceptora de electrones y eventualmente también un ligante. Los sistemas gráficos termorreactivos comprenden los materiales y los papeles de registro y de copia sensibles al calor. Estos sistemas se utilizan, por ejemplo, para el registro de informaciones; por ejemplo, en las calculadoras electrónicas, los teleimproscoros o teleinscrip-
20. toros y los instrumentos de medición. La creación de la imagen (formación de la marca) puede efectuarse también a mano con una pluma calentada. Otro dispositivo para la formación de marcas o señales mediante
25. el calor son los rayos láser.

El material de registro termorreactivo puede estar estructurado de modo que el cromógeno esté disuelto o disperso en una capa de ligante, mientras

5. en una segunda capa está disuelto o disperso en el ligante el revelador. Otra posibilidad consiste en que tanto el cromógeno como el revelador estén dispersos en una capa. Se reblandece el ligante mediante calor en zonas específicas conformemente a la imagen y en los puntos en que se emplea el calor el cromógeno entra en contacto con la sustancia aceptora de electrones e inmediatamente se desarrolla el color deseado.

10. Para los reveladores se recurre a las mismas sustanciasceptoras de electrones que se utilizan en los papeles sensibles a la presión. Es ventajoso que el revelador sea sólido a la temperatura del ambiente y se reblandezca o funda por encima de 50°C. Ejemplos de reveladores son los minerales de arcilla ácidos ya citados y las resinas fenólicas o compuestos fenólicos, como por ejemplo el 4-tercibutilfenol, el 4-fenilfenol, el óxido de 4-hidroxi-difenilo, el alfa-nafteno, el éster metílico de ácido 4-hidroxi-benzoico, el beta-nafteno, la 4-hidroxiacetofenona, el 2,2'-dihidroxi-difenilo, el 4,4'-isopropilidendifenol, el 4,4'-isopropilidona-bis-(2-metilfenol), el ácido 4,4'-bis-(hidroxi-fenil)-valeriánico, la hidroquinona, el pirogalol, la floroglucina, el ácido p-, m- u o-hidroxi-benzoico, el ácido gálico, el ácido l-hidroxi-2-naftoico, lo mismo que el ácido bórico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido tartárico, el ácido oxálico, el ácido malóico, el ácido cítrico, el ácido citracónico o el ácido succínico.

De preferencia se usan para la preparación

del material de registro termorreactivo ligantes fusibles formadores de película. Estos ligantes son normalmente solubles en agua, mientras que los cromonopirazoles y el revelador son insolubles en agua. El liganto

5. debe ser capaz de dispersar y fijar el cromógeno y el revelador a la temperatura del ambiente.

Al actuar el calor, el liganto se reblandece o funde, por lo que el cromógeno entra en contacto con el revelador y puede formar un color. Ligantes solubles en agua, o por lo menos hinchables en agua, son,

10. por ejemplo, los polimerizados hidrófilos, como el alcohol polivinílico, el ácido poliacrílico, la hidroxietilcelulosa, la metilcelulosa, la carboximetilcelulosa, la poliacrilamida, la polivinilpirrolidona,

15. la gelatina y el almidón.

Quando el cromógeno y el revelador se hallan en dos capas separadas, pueden emplearse ligantes insolubles en agua, o sea ligantes solubles en disolventes apolares o sólo debilmente polares, como, por

20. ejemplo, el caucho natural, el caucho sintético, el caucho clorado, las resinas alquídicas, el poliestireno, los polimerizados mixtos de estireno-butadieno, los metacrilatos de polimetilo, la etilcelulosa, la nitrocelulosa y el polivinilcarbazol. La disposición

25. preferida es sin embargo aquella en la que el cromógeno y el revelador están contenidos en una misma capa en un liganto soluble en agua.

Las capas termorreactivas pueden contener otros aditivos más. Para mejorar el grado de blancura

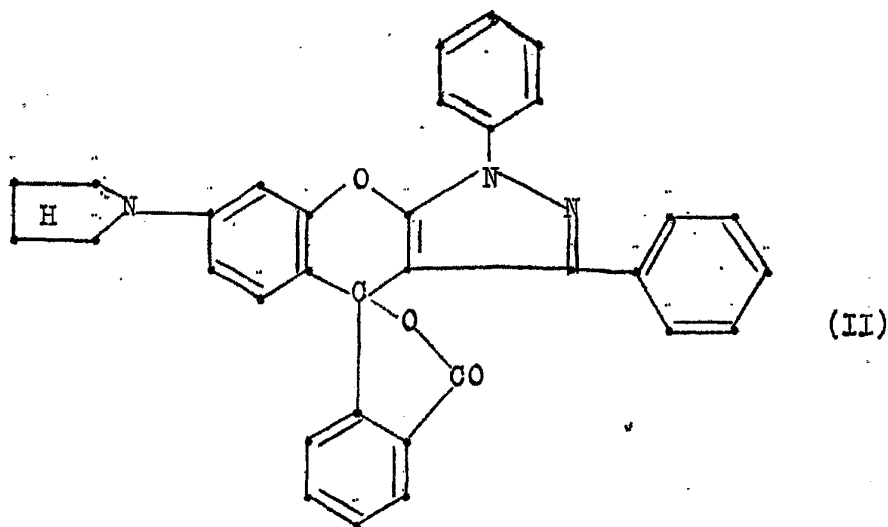
- para facilitar la impresión de los papeles y para impedir la adhesión de la pluma calentada estos materiales pueden contener, por ejemplo, talco, TiO_2 , ZnO o $CaCO_3$. Para hacer que el color se forme únicamente dentro de un intervalo de temperatura limitado, pueden añadirse sustancias, como la urea, la tiourea, la acetanilida, el anhídrido ftálico u otros productos fusibles correspondientes, que induzcan la fusión al mismo tiempo del cromógeno y del revolador.
- 5.
10. Materiales de registro termorreactivos típicos en los que pueden emplearse los cromógenos de este invento están descritos, por ejemplo, en las memorias de patente alemanas 2.110.864 y 2.228.581, en la patente francesa 1.524.826 y en las patentes suizas 164.976, 407.185, 444.196 y 444.197.
- 15.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes expresados se refieren, si no se hace constar otra cosa, al peso.

EJEMPLO 1

20. Se agita a 60°C durante 4 horas una mezcla de 9,33 g de 2-hidroxi-4-N-pirrolidinil-2-carboxibenzofonona, 6,82 g de 1,3-difenil-5-pirazolona y 40 cc de ácido sulfúrico al 98 %. La solución obtenida se vierte en 350 cc de agua de hielo y el precipitado se separa por filtración, se lava neutramente y se recristaliza a partir de metanol. Se obtienen 10,9 g del cromoc-pirazol de la fórmula
- 25.
-

5.



10.

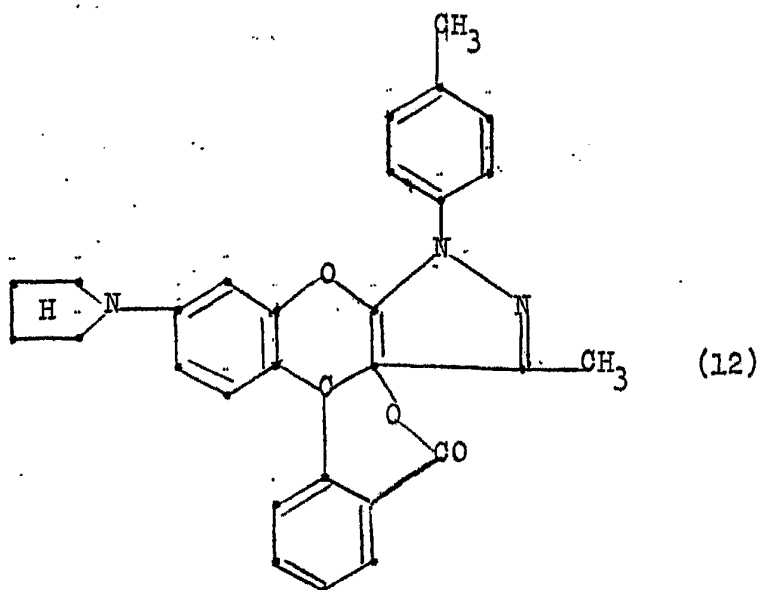
Esta sustancia funde a 248-250° C y tiene en ácido acético al 95% una λ_{max} en 508 milimicras. Si se lo pono en contacto íntimo con arcilla de Silton, este cromógeno presenta λ_{max} en 495 y 517 milimicras.

EJEMPLO 2

15.

Si en el Ejemplo 1 se reemplaza la 1,3-difenil-5-pirazolona empleada en él por 0,94 g de 1-p-metilfenil-3-metil-5-pirazolona y se procede en lo demás igual que en dicho ejemplo, se obtiene el cromonopirazol de la fórmula

20.



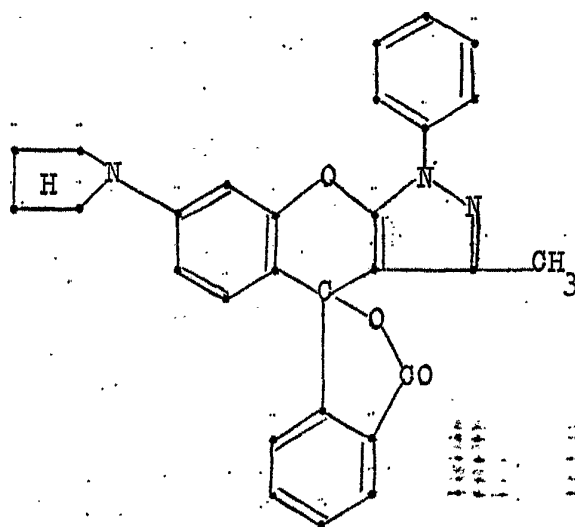
25.

5. Esto cromógeno funde a 279-281°C. Una solución de esto cromógeno en ácido acético al 95 % presenta una λ_{\max} en 505 milimicras. Si se pone esta substancia en contacto con arcilla de Sinton, presenta la λ_{\max} de 505 milimicras.

EJEMPLO 3

10. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza la 1,3-difenil-5-pirazolona empleada en él por 0,87 g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y se procede a lo demás tal como se ha descrito en dicho ejemplo, se obtiene el cromopirazol de la fórmula

15.



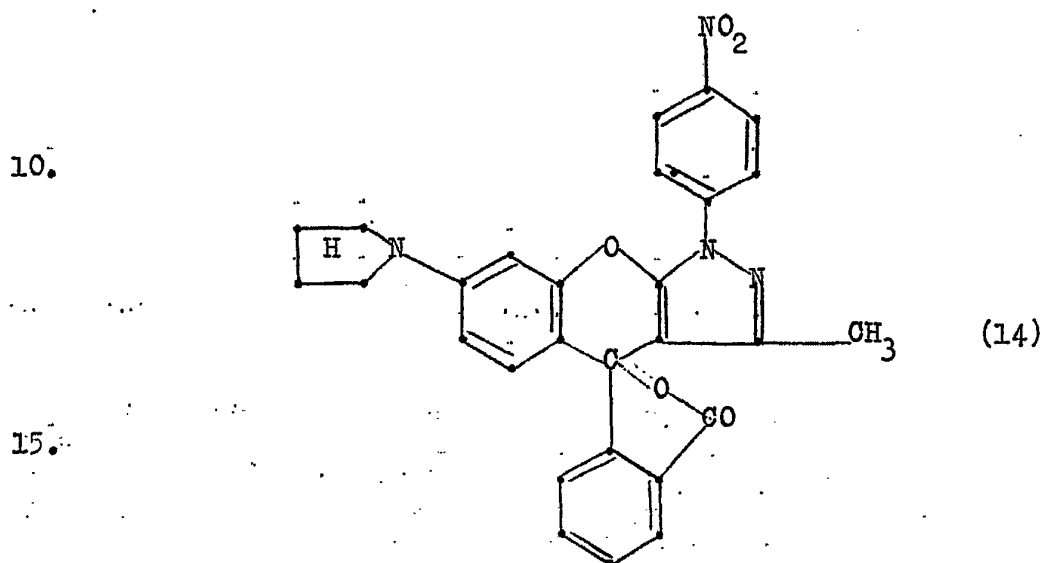
(13)

25. Este compuesto funde a 306-308°C. Una solución de este compuesto en ácido acético al 95% tiene una λ_{\max} en 502 milimicras. Si se pone en contacto este cromógeno con arcilla de Sinton, presenta la λ_{\max} de 505 milimicras.

EJEMPLO 4

Si se reemplaza en el Ejemplo 1 la 1,3-difenil-5-pirazolona empleada en él por 1,08 g de 1-p-nitrofenil-3-metil-5-pirazolona y se procede en lo demás

5. tal como se ha descrito en dicho ejemplo, se obtiene el compuesto cromenopirazólico de la fórmula



Este compuesto funde por encima de 310°C.

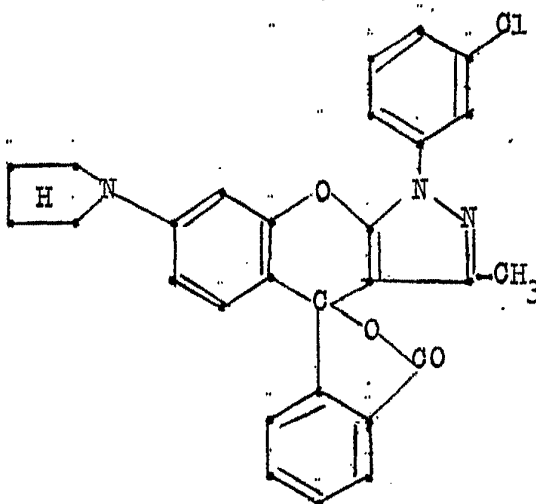
En ácido acético al 95 % tiene λ_{\max} en 510 milimicras.

20. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno revela una tonalidad rojoanaranjada con máximos de absorción en 497 y 523 milimicras.

EJEMPLO 5

25. Si en el ejemplo 1 se reemplaza la 1,3-difenil-5-pirazolona empleada en él por 6,3 g de 1-(m-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona y se procede en los demás tal como se ha descrito en dicho ejemplo, se obtiene el cromenopirazol de la fórmula

5.



(15)

10.

Punto de fusión: 215° C.

Una solución de este compuesto en ácido acético al 95 % tiene una λ_{max} de 563 milimicras. En contacto con arcilla de Siltón este cromógeno presenta la λ_{max} de 510 milimicras.

15.

EJEMPLO 6

20.

En una solución de 12 g de gelatina de piel de cerdo en 88 g de agua a 50° C se emulsiona una solución de 3 g del compuesto cromenopirazólico de la fórmula (11). Se añade luego una solución de 12 g de goma arábiga en 88 g de agua a 50° C y a continuación se agregan 200 cc de agua a 50° C. La emulsión resultante se vierte en 600 g de agua de hielo y se refrigera hasta que la temperatura es de 20° C, durante lo cual actúa la coacervación. Con la suspensión de microcápsulas así obtenida se reviste una hoja de papel y se seca ésta. Se recubre con arcilla de Siltón una segunda hoja de papel. Luego se sobreponen por las caras revers-

25.

tidas la primera hoja y la hoja recubierta de arcilla de Siltón.

5. Escribiendo a mano o a máquina sobre la primera hoja se ejerce presión y esto crea sobre la hoja revestida de arcilla una copia rojoanaranjada que tiene excelente resistencia a la luz.

Pueden lograrse efectos correspondientes empleando cualquiera de los otros cromógenos de los Ejemplos 2 a 5.

10. Ejemplo 7

Preparación de un papel termorreactivo

15. Se mezclan con 134 g de una dispersión acuosa que contiene 14 % de 4,4-isopropilidendifenol y 6 % de alcohol polivinílico 6 g de una dispersión acuosa que contiene 1,57 % del cromenopirazol de la fórmula (12) y 6,7 % de alcohol polivinílico. Se aplica esta mezcla a un papel y se seca éste. Rozando el papel con un bolígrafo calentado se obtiene un color fuertemente anaranjado que tiene excelente resistencia a la luz.

20. Se consiguen resultados semejantes con el empleo de cualquiera de los otros cromógenos indicados en los Ejemplos 1 y 3 a 5.

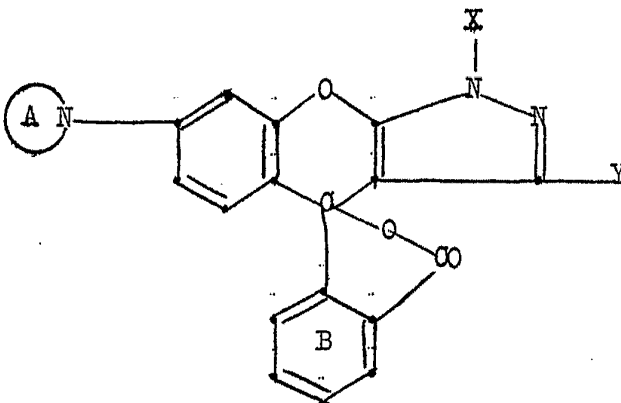
= . =

N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15130/74 del 13 de noviembre de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de cromenopirazoles heterocíclicamente sustituidos, de la fórmula general

5.



10.

en la que el anillo nitrogenado

A significa un radical heterocíclico, que eventualmente contiene en el anillo otro heteroátomo más,

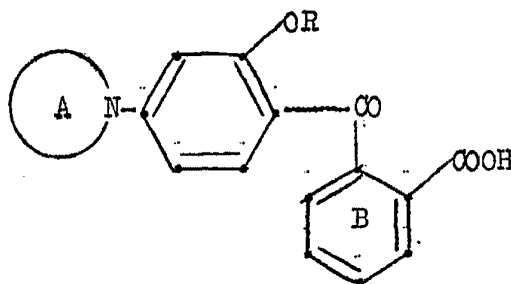
15.

X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, significan alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, por nitro, por halógeno o por un grupo amínico, en cuyo caso el grupo amínico puede estar monosustituido o disustituido por alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, por acilo de 2 a 12 átomos de carbono o por bencilo, y el anillo bencénico

20.

B puede estar substituído por un grupo nitro
o por 1 a 4 halógenos,
caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto
benzofenónico de la fórmula general

5.



10.

en la que

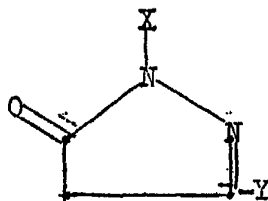
R significa hidrógeno o alquilo de 1 a 4 áto-
mos de carbono

y los anillos

A y B tienen el significado ya expuesto,

15.

con una pirazolona de la fórmula general



20.

en la que

X e Y tienen el significado ya expuesto.

2. Procedimiento para la preparación de cro-
heterocíclicamente substituidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 Noviembre 1975

p.a.

~~DE JAIMÉ ISERN~~

~~DE JOSÉ F. NIETO~~