

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	



ESPAÑA

(Case 1-11318/1+2/DIV)

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
10735/77	2 Septiembre 1977	Suiza
737/78	24 Enero 1.978	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C07D; C09B	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIRAZOLANTRONAS 3-SUBSTITUIDAS"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Athanassios TZIKAS

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

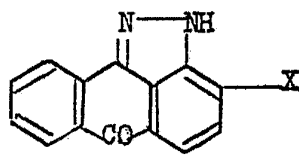
74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a un procedimiento para la síntesis de pirazolantronas 3-substituidas de la fórmula

5.



(1),

en la que

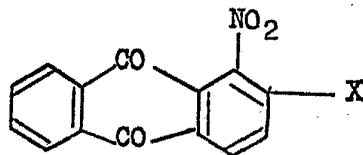
10.

X significa alquilo de  $C_{1-6}$ , alcoxilo de  $C_{1-6}$  o un grupo -COR (donde R significa hidrógeno, alquilo de  $C_{1-4}$ , hidroxilo, alcoxilo de  $C_{1-6}$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH$ -alquilo de  $C_{1-6}$  o  $-NR_1R_2$ , donde  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, son cada uno un alquilo de  $C_1-C_6$ ),

15.

caracterizado por hacerse reaccionar 1-nitroantraquinonas de la fórmula

20.



(2)

en la que

X tiene el mismo significado que se indica en la fórmula (1),

con hidracina o hidrato de hidracina, en disolventes dipolares apróticos y a la temperatura ordinaria o a temperatura poco elevada, para formar pirazolantronas 3-sustituídas de la fórmula (1).

5. Como sustituyente X en las fórmulas (1) y (2) entran en cuenta, por ejemplo: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo, formilo, acetilo, propionilo, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, carbamoilo, N-metilcarbamoilo, N-etilcarbamoilo, N,N-dimetilcarbamoilo y N,N-dietilcarbamoilo.

10. Como compuestos de partida de la fórmula (2) cabe citar especialmente: la 1-nitro-2-metilantraquinona, la 1-nitro-2-etilantraquinona y la 1-nitro-2-carboxiantraquinona.

15. Disolventes dipolares apróticos utilizables según este invento son, por ejemplo: la N-metil-2-pirolidona, la tetrametilurea, el sulfolano, la triamida de ácido hexametilfosfórico, el sulfóxido de dimetilo, la dimetilacetamida, la dietilacetamida, el acetoni-trilo, la dimetilformamida, el 3,3'-tiodipropionitrilo y también la piridina.

20. La temperatura de reacción más ventajosa se determina de acuerdo con los compuestos de partida y el disolvente que se emplee. Así, la reacción puede efectuarse en muchos casos a la temperatura del ambiente.

25.

Durante la reacción la temperatura de la mezcla reaccional sube por lo general desde la temperatura del ambiente hasta 30° - 40° C. También puede dejarse que la reacción se inicie por encima de la temperatura del ambiente (por ejemplo, a 30° C) o por debajo de ella (por ejemplo, a 5° - 10° C). Como intervalo de temperatura más favorable para la reacción según este invento entra en cuenta el intervalo más o menos de 0° a 100° C.

5. Una modalidad preferida de realización del procedimiento de este invento se caracteriza por hacerse reaccionar 1-nitro-2-metilanttraquinona, 1-nitro-2-etilanttraquinona o 1-nitro-2-carboxianttraquinona en N-metil-2-pirrolidona, sulfolano o sulfóxido de dimetilo con hidrato de hidracina, para formar 3-metilpirazolantrona, 3-etilpirazolantrona o 3-carboxipirazolantrona.

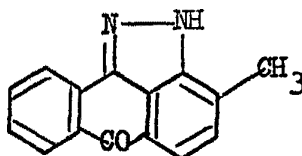
10. Por el procedimiento de este invento se origina probablemente como intermediario la respectiva 1-hidracinoanttraquinona 2-sustituída, que reacciona en seguida ulteriormente con cierre del anillo formando la pirazolantrona.

15. Las pirazolantronas 3-sustituídas de la fórmula (1) son productos intermediarios importantes para la producción de valiosos colorantes de tina, pigmentos y colorantes de dispersión.

20. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso.

Ejemplo 1

5. Se suspenden en 140 partes de N-metil-2-  
-pirrolidona 16,0 partes de 1-nitro-2-metil-antra-  
quinona. Se calienta la suspensión hasta 85° C y a  
esta temperatura se añade a gotas una solución de  
3,2 partes de hidrato de hidracina en 40 partes de  
N-metil-2-pirrolidona en el curso de 20 minutos. Se  
10. agita luego la mezcla reaccional por 5 minutos aún,  
se la enfría hasta la temperatura del ambiente y se  
la filtra. El residuo de la filtración es material  
de partida que no ha reaccionado (3 partes). Se trata  
con agua el filtrado y se filtra de nuevo. El residuo  
se lava neutramente con agua. El material separado por  
15. el filtro de succión es 3-metil-pirazolantrona de la  
fórmula



(3)

Rendimiento: 12 partes.

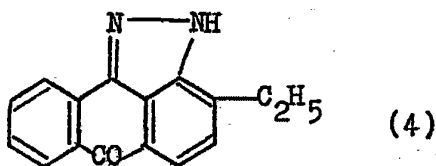
20.

Ejemplo 2

Se suspenden a la temperatura del ambiente  
10 partes de 1-nitro-2-etilantraquinona en 50 partes de  
sulfolano. Se calienta la suspensión hasta 55° C y a  
esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos  
25. horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20  
partes de sulfolano. Se deja en agitación por 10 minutos

todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 9 partes de 3-etilpirazolantrona de la fórmula

5.



Ejemplo 3

10.

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-etilantraquinona en 50 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se calienta la suspensión

15.

hasta 60° C y a esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de agua y hielo y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8,5 partes de 3-etilpirazolantrona de la fórmula (4).

20.

Ejemplo 4

25.

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-etilantraquinona en 60 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina

5. disueltas en 20 partes de sulfolano. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material procedente del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8,5 partes de 3-etilpirazolantrona de la fórmula (4).

#### Ejemplo 5

10. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-etilantraquinona en 60 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8,2 partes de 3-etilpirazolantrona de la fórmula (4).

#### Ejemplo 6

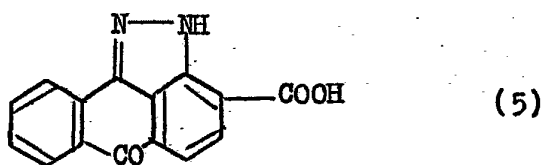
20. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-etilantraquinona en 50 partes de sulfóxido de dimetilo. Se calienta la suspensión hasta 55 - 60° C y a esta temperatura se le añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 200 partes de agua. Luego se agita la mezcla reaccional por 10 minutos todavía y a
- 25.

continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Se obtienen 9 partes de 3-etilpirazolantrona de la fórmula (4).

5.

Ejemplo 7

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-carboxiantraquinona en 50 partes de sulfolano. Se calienta la suspensión hasta 55° C y a esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de sulfolano. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 9 partes de 3-carboxipirazolantrona de la fórmula



20.

Ejemplo 8

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-carboxiantraquinona en 50 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se calienta la suspensión hasta 60° C y a esta temperatura se le añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidra-

25.

5. cina disueltas en 20 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8,5 partes de 3-carboxipirazolantrona de la fórmula (5).

Ejemplo 9

10. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-carboxiantraquinona en 60 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8,4 partes de 3-carboxipirazolantrona de la fórmula (5).

Ejemplo 10

20. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-carboxiantraquinona en 60 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden en el curso de dos horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de sulfolano. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes

de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8,6 partes de 3-carboxipirazolantrona de la fórmula (5).

5.

Ejemplo 11

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitro-2-carboxiantraquinona en 50 partes de sulfóxido de dimetilo. Se calienta la suspensión hasta 55 - 60° C y a esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos horas 4 partes de hidrátina disueltas en 20 partes de sulfóxido de dimetilo. Se agita la mezcla reaccional por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Se obtienen 9 partes de 3-carboxipirazolantrona de la fórmula (5).

10.

15.

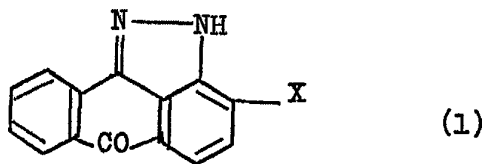
-.-

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

20.

1. Procedimiento para la preparación de pirazolantronas 3-substituidas, de la fórmula general

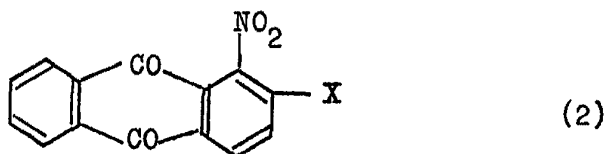


en la que

5.  
10.

X significa alquilo de C<sub>1-6</sub>, alcoxilo de C<sub>1-6</sub> o un grupo -COR (donde R significa hidrógeno, alquilo de C<sub>1-4</sub>, hidroxilo, alcoxilo de C<sub>1-6</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo de C<sub>1-6</sub> o bien -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, independientemente uno de otro, cada uno un alquilo de C<sub>1-6</sub>), caracterizado por hacerse reaccionar 1-nitroantraquinonas de la fórmula

15.



en la que

20.

X tiene el mismo significado que antes en la fórmula (1),

con hidracina o hidrato de hidracina, en disolventes dipolares apróticos y a la temperatura ordinaria o a temperatura poco elevada, en cuya reacción se forman las pirazolantronas 3-substituidas de la fórmula (1), antes indicada.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

- caracterizado porque, en una forma preferente de realización se hace reaccionar 1-nitro-2-metil-antraquinona, 1-nitro-2-etilantraquinona o 1-nitro-2-carboxiantraquinona, en N-metil-2-pirrolidona, sulfólano o sulfóxido de dimetilo en calidad de disolvente con hidrato de hidracina, para formar 3-metilpirazolantrona, 3-etilpirazolantrona o 3-carboxipirazolantrona, como compuestos preferidos de la fórmula general (1).
- 5.
10. 3. Procedimiento para la preparación de pirazolantronas 3-sustituidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 Septiembre de 1978

JANME ISERN

P.P.

Firmado por JOSE F. NIETO