

128815



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre del Dr. Baptist R E B U T E R , de nacionalidad alemana, residente en Beethovenstrasse 3, KRAIBLING-PLANEKG, Alemania, por

"Un procedimiento para obtener 1-fenil-2,

"3-dimetil-5-pirazolona"

La 1-fenil-3-metil-5-pirazolona se

metila industrialmente calentándola bajo fuerte presión en solución de alcohol metílico con haluros alquílicos. El procedimiento generalmente seguido utilizando el bromuro de metilo tiene varios inconvenientes. El bromuro de metilo tiene un punto de fusión muy bajo, es venenoso y su empleo ha producido algunas veces accidentes mortales.

10

La metilación con haluros alquílicos hay que hacerla en vasijas esmaltadas, que es preciso renovar con relativa frecuencia. Es preciso, además, durante la operación tapar las juntas de tanto en tanto, para evitar pérdidas de haluros alquílicos y el escape de gases peligrosos. En los autoclaves se produce el eter metílico, que es explosivo. La metilación da origen a compuestos que tienen más de dos grupos metílicos.

15

20



En el "Boletín de la Soc. Quím." (41) 39.º. 321, publicó Rodionow una breve comunicación sobre la acción del eter metilparatoluol-sulfónico sobre la pirazona industrial sin la presencia de disolventes y describe únicamente la formación de cuerpo de F. 91-92º, que llama metilparatoluolsulfonato de pirazona.

25

30

35

40

Se ha comprobado que en la fusión se forma un producto intermedio, que siguiendo el procedimiento corriente no se transforma en 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazona y que con el procedimiento usual de edicionar álcalis a la masa fundida y agitar el líquido aceitoso con benzol, se separa en forma de aceite oscuro insoluble en benzol y no forma un paratoluolsulfonato. Tratando aparte este compuesto o mejor aun toda la masa fundida con exceso de álcali a unos 100º, este producto intermedio se transforma totalmente en 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazona. Mientras la metilación sin este tratamiento por los álcalis solo rinde aproximadamente un 82% de 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazona, el rendimiento con los álcalis llega a 93% y con el paratoluol-

sulfonato hasta 95%, en tanto que Redionow da un rendimiento en toluolsulfonato de 50%.

Se comprobó, además, que el toluolsulfonato se precipita casi totalmente si la solución tiene reacción francamente ácida mediante la adición de ácidos minerales.

45

EJEMPLO

I. Metilación con eter metilparatoluolsulfónico.

1. Separación de la 1-fenil-2, 3-dimetil-5-pirazolona en forma de paratoluolsulfonato.

50

Se calientan agitando 174 g. de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y 195 g. de eter metilparatoluolsulfónico. A 130° se produce una espuma apenas perceptible. Se eleva después la temperatura a 150° y se mantiene 5-6 horas entre 150 y 160°. El producto final es una masa fundida transparente, que se disuelve añadiendo 150 cm.c. de agua y 87 g. de lejía de sosa (46%). Añadiendo otros 44 g. de lejía de sosa se separa un precipitado y se cuece agitando durante dos horas con refrigerante de reflujo. La lejía de sosa se puede sustituir por las cantidades correspondientes de carbonato sódico. Se enfría, se añaden 190 g. de ácido clorhídrico (30%), agitando y enfriando, y después de largo tiempo se separa en forma de precipitado el toluolsulfonato. Se logra la precipitación inmediata sembrando algunos cristales de toluolsulfonato. En agua hirviendo se forman soluciones sobresaturadas, que solo cristalizan en presencia de indicios de compuestos cristalizados. Se filtra el precipitado y se lava con agua ligeramente acidulado con ácido

55

60

65

70



75

clorhídrico. La sal se puede desecar en el vacío o a 30-35°. A temperatura más alta se funde en una masa cristalina. Esta sal se disuelve en agua hirviendo, es difícilmente soluble en ligroína, benceno, alcohol y éter y en agua fría, especialmente si está acidulada. Se disuelve fácilmente en agua bicarbonatada y otros disolventes

80

alcalinos. Por sobresaturación con álcalis enérgicos se separan 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona y paratoluolsulfonato sódico.

Se trata al parecer de una combinación de 1 mol. de ácido paratoluolsulfónico con 1 mol. de 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona y 2 mol. de agua de cristalización. Rendimiento: 95% del teórico.

85



90

Se puede obtener la separación de la sal en dos operaciones. Se disuelve la masa de metilación fundida en 150 cm.c. de agua hirviendo, se enfría agitando, se acidifica con clorhídrico, usando como indicador rojo Congo, y se deja que cristalice. Se lavan los cristales y se secan como antes se ha dicho. Esta es la cristalización 1.

95

Los productos intermedios formados durante la metilación quedan en este caso en el filtrado, que es preciso tratar también por los álcalis.

100

El líquido concentrado por evaporación y fuertemente alcalinizado se cuece durante dos horas con refrigerante de reflujo, se acidifica con clorhídrico empleando como indicador

105

rojo Congo, se agita en frío durante media hora y después se filtra, se lavan y se secan los cristales como en el caso anterior.

Esta es la cristalización 2, que para el tratamiento ulterior se mezcla con la 1.

110

2. Separación de la base directamente de la masa fundida con el éter paratoluolsulfónico.

115



La masa de metilación fundida, obtenida conforme al ejemplo 1, se disuelve en 150 cm.c. de agua y se cuece agitando durante dos horas con 150 g. de lejía de sosa o una cantidad equivalente de otro álcali enérgico, se enfria hasta 70° y se extrae 2 veces aun caliente con 500 cm.c. de benzol. La 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona que se separa queda en la solución, el toluolsulfonato sódico permanece insoluble.

120

Se separa por filtración o centrifugación del toluolsulfonato sódico, se lava con benzol y se separa en el filtrado la lejía de la solución benzólica. Destilando el benzol queda como residuo la 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona muy pura.

125

3. Obtención de la base del paratoluolsulfonato.

130

Se calientan en baño de agua durante media hora 378 g. de la sal obtenida conforme al ejemplo 1 con 120 cm.c. de agua y 120 g. de lejía de sosa (35%) y se extrae en caliente con benzol. Después de eliminado el benzol queda como residuo 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona muy pura.

135

4. Metilación de 1-fenil-3-metil-5-
-pirazolona con sulfato de dimetilo.

140

Se mezclan 174 g. de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y 120 g. de sulfato de dimetilo (95% de la teoría) y se calienta la mezcla con mucha precaución para que no se produzca la reacción instantáneamente. A 100° la temperatura sube por sí misma hasta 130° aproximadamente. Cuando ya no sube la temperatura, se calienta hasta 155-160° y se mantiene esta temperatura durante 6 horas. Se añaden después agitando 50 cm.c.

145



de agua y luego 195 g. de lejía de sosa (35%) y se calienta durante 2 horas a 100° aproximadamente con refrigerante de reflujo. En lugar de lejía de sosa se pueden emplear otros álcalis,

150

como carbonatos o una mezcla de hidróxidos y carbonatos alcalinos. La separación de la base se hace con benzol, exactamente como se ha descrito en el procedimiento con ácido toluolsulfónico. Si se quiere separar el producto inter-

155

medio en vez de transformarlo directamente en 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona, se disuelve la masa fundida en 50 cm.c. de agua, se añaden 195 g. de NaOH y sin calentar más tiempo se extrae con benzol. Entre el benzol y la lejía de sosa

160

queda un aceite oscuro insoluble, que es el producto intermedio.

165

Se separa éste, se disuelve en triple cantidad de agua y se calienta con álcali en exceso durante 2 horas a 100° y queda un aceite, que se disuelve completamente en benzol y después

de eliminado el bencol por destilación se comprueba que es 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona.

Rendimiento: 90-92% del teórico.

-o-o-o- N O T A -o-o-o-

170

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

175



1º. - Un procedimiento para la obtención de 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona, caracterizado por reaccionar a elevada temperatura en forma conocida sin disolvente 1-fenil-3-metil-5-pirazolona con eter metil-paratoluolsulfónico o sulfato de dimetilo, después de lo que los productos intermedios originados en la fusión se transforman en 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona, sometiéndolos por separado o conjuntamente con toda la masa fundida a la acción prolongada de hidróxidos o carbonatos alcalinos a 100º.

180

185

2º. - Un procedimiento conforme se ha reivindicado en el punto 1º, caracterizado por separar mediante la adición de ácidos minerales la 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona del paratoluolsulfonato obtenido por fusión con eter metilparatoluolsulfónico.

190

3º. - Un procedimiento para obtener 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona.

-----o-o-o-o-o-----

Tal y como se ha descrito en la Me-

meria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 29 de Noviembre de 1932.

P. A.



NOV. 1932

LM/