



230.929

230929

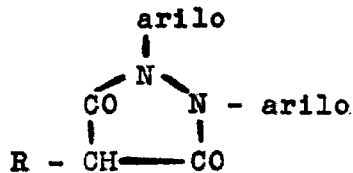
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DERIVADOS DE LA 3,5-DIOXO-PIRAZOLIDINA", a favor de J. R. GEIGY A.G., de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de la presente invención es un nuevo procedimiento para la preparación de derivados de la 3,5-dioxo-pirazolidina que corresponden a la fórmula general



I

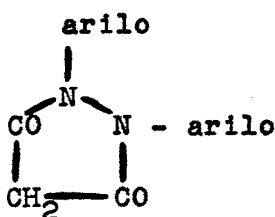
o a sus formas tautómeras, en que significan

5. R un radical hidrocarburo primario o secundario con a lo menos dos átomos de carbono, eventualmente inte-



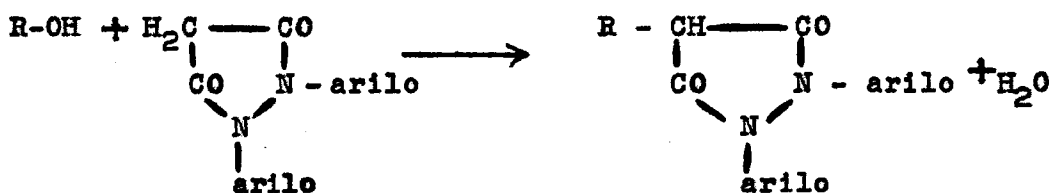
rrumpido por heteroátomos y eventualmente substituído por grupos oxi u oxo, y arilo, un radical fenilo no substituído o substituído.

5. Se ha encontrado que se puede preparar estos derivados de la 3,5-dioxopirazolidina de modo sencillo, transponiendo un alcohol de fórmula R-OH, en la que R tiene el significado antes indicado, con una 1,2-diaril-3,5-dioxo-pirazolidina de fórmula general



10. en la cual arilo tiene la significación antes facilitada, en presencia de catalizadores de hidrogenación, como por ejemplo níquel de Raney.

La formación de 1,2-diaril-3,5-dioxo-pirazolidin-derivados al efecto tiene lugar según la siguiente ecuación reaccional sumaria:



15. No obstante, parece del todo inverosímil que la reacción se realice en realidad de acuerdo con esta ecuación reaccional que reproduce sólo los productos de partida y finales; probablemente transcurre sobre diversos compuestos intermedios. Se puede imaginar que esta alquilación de carbono tiene lugar sobre un producto intermedio deshidrogenado del alcohol, condensación del mismo con el pirazolincompuesto e hidrogenación

20.

230929<sup>5</sup> S<sup>6</sup>



del producto de condensación con el hidrógeno que se presenta con la deshidrogenación.

Como materias auxiliares para esta reacción sirven los catalizadores utilizables para hidrogenaciones, particularmente con ventaja el níquel de Raney. El agua reaccional en caso deseado puede ser separada por destilación, por ejemplo juntamente con disolventes azeotrópicos, o por adición de medios que fijan agua. Las condiciones reaccionales pueden modificarse dentro de amplios límites, por ejemplo mediante aplicación de presión. La duración reaccional puede acortarse por empleo de una mayor cantidad de catalizador de hidrogenación. Además, la reacción puede ser acelerada, asimismo, por adición de catalizadores de Knoevenagel, como por ejemplo acetato de piperidina.

Como alcoholes de fórmula general R-OH pueden utilizarse por ejemplo alcohol etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, butílico secundario, n-amílico, isoamílico, hexílico, beta-etil-hexílico, dodecílico, hexadecílico, ciclohexílico, bencílico, beta-feniletílico, gamma-fenil-propílico y cinámico, benzhidrol, alcohol metoxietílico, butoxietílico y etoxietoxietílico, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,3- y 1,4-butandiol, butanol-(4)-on-(2) y benzoína. Como se desprende de esta enumeración, entra en consideración como heteroátomo que interrumpe el radical hidrocarburo, particularmente oxígeno.

Según la definición entran en cuenta como materias de partida, aparte de la 1,2-difenil-3,5-dioxo-pirazolidina, asimismo productos de sustitución de la misma. Como substituyentes en uno o en ambos radicales fenilo se cita a título de ejemplo átomos de halógeno, grupos alkilo, oxi, alcoxi, benciloxi,

- 4 -

230929<sup>5</sup>



benzhidriloxi, aciloxi, amino, alquilamino, acilamino, carbalcoxi y carbalcoxi alkilo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar la misma a la forma de realización mostrada. En ellos las partes significan partes en peso; éstas se comportan con respecto a partes en volumen como el g al cc. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5.

E J E M P L O 1.

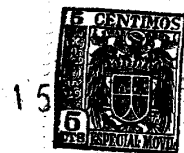
10. 25.2 partes de 1,2-difenil-3,5-dioxo-pirazolidina son agitadas durante 24 horas a 70-80° con 150 partes en volumen de alcohol n-butílico y 15 partes de catalizador de níquel (Raney) exento de alcohol etílico. Seguidamente se filtra del catalizador y el filtrado es lavado repetidas veces con solución de bicarbonato sódico saturada. La solución de alcohol
15. butílico es evaporada bajo presión disminuída. El residuo de evaporación es agitado a fondo repetidas veces con una mezcla a base de 50 partes en volumen de alcohol etílico y 1000 partes en volumen de solución de sosa 2n, los extractos de sosa reunidos son tratados con carbón, filtrados y acidificados con
20. ácido clorhídrico. La 1,2-difenil-4-n-butil-3,5-dioxo-pirazolidina precipitada funde después del recristalizado de alcohol a 104-105°.

25. Según la misma prescripción, si bien bajo empleo de alcohol bencílico en lugar de alcohol n-butílico es obtenida la 1,2-difenil-4-bencil-3,5-dioxo-pirazolidina. Punto de fusión de alcohol: 137-138°.

E J E M P L O 2.

30. 25.2 partes de 1,2-difenil-3,5-dioxo-pirazolidina son calentadas durante 5 horas a 70-80° bajo agitación, con 150 partes en volumen de ciclohexanol y 15 partes de catalizador

230929



de níquel (Raney) exento de alcohol etílico y, seguidamente, al reflujo durante una hora a ebullición. Se termina la elaboración como en el ejemplo 1. Punto de fusión de alcohol: 175-176°.

5.

Según la misma prescripción, si bien con n-hexanol en lugar de ciclohexanol, es obtenida la 1,2-difenil-4-n-hexil-3,5-dioxo-pirazolidina. Punto de fusión de alcohol: 95-96°.

E J E M P L O 3.

10.

25.2 partes de 1,2-difenil-3,5-dioxo-pirazolidina son hervidas bajo agitación durante 7 horas al reflujo con 150 partes en volumen de alcohol etílico y 15 partes de catalizador de níquel (Raney). Seguidamente es filtrado, el alcohol es destilado a presión disminuída y el residuo es terminado de elaborar como en el ejemplo 1. La 1,2-difenil-4-etil-3,5-dioxo-pirazolidina funde, recristalizada de alcohol a 106-107°.

15.

E J E M P L O 4.

20.

25.2 partes de 1,2-difenil-3,5-dioxo-pirazolidina son calentadas a ebullición al reflujo bajo agitación durante 22 horas con 150 partes en volumen de isopropanol y 15 partes de catalizador de níquel (Raney) y entonces son filtradas aún en caliente del catalizador. Del filtrado cristaliza la 1,2-difenil-4-isopropil-3,5-dioxo-pirazolidina al enfriar. Punto de fusión después del recristalizado de alcohol: 143-144°.

25.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica, con los medios y aparatos más adecuados, y con los tiempos, proporciones y temperaturas más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.

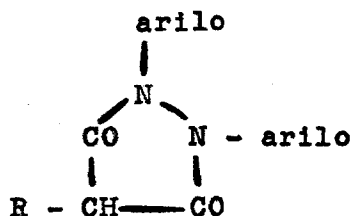


NOTA

230929

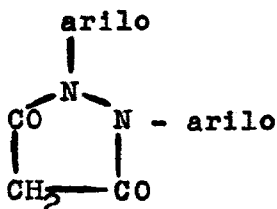
Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 24324 del 16 de Septiembre de 1955.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de derivados de la 3,5-dioxo-pirazolidina de fórmula general



en la cual significan

- 10. R un radical hidrocarburo primario o secundario, con a lo menos dos átomos de carbono, interrumpido eventualmente por heteroátomos y substituído eventualmente por grupos oxi u oxo, y
- 15. arilo un radical fenilo no substituído o substituído, caracterizado porque se transpone un alcohol de fórmula general R-OH, en la cual R presenta el significado antes indicado, con una 1,2-diaril-3,5-dioxo-pirazolidina de fórmula general



230929

15



en presencia de catalizadores de hidrogenación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como catalizador de hidrogenación níquel de Raney.

5.

3. Procedimiento para la preparación de derivados de la 3,5-dioxo-pirazolidina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de siete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 15 de Septiembre de 1956

J. R. GEIGY A.G.

P.a.

JAVIER IZERN BUSTALLOS

tr: jpt  
mo/mr.