

418 891



PATENTE DE INVENCION

Case 150-3421/1

3700/JK/Ce

cofe/cosj

## Memoria Descriptiva

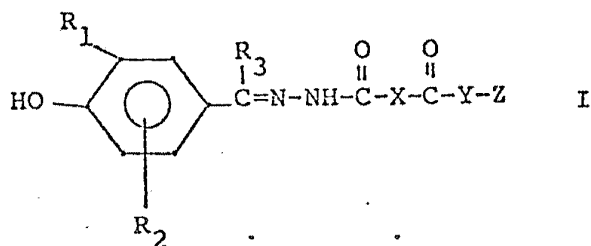
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS  
DE ACIL-HIDRAZONA.

-----  
*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en  
Basilea, Suiza.  
-----

La presente invención se refiere al proce  
dimiento (a) para preparar compuestos de acil-hidrazona  
apropiados para utilizarse como antioxidante.

La presente invención proporciona, por  
5. lo tanto, compuestos que corresponde a la fórmula I,



- en la que
- 5
- 10
- 15
- R<sub>1</sub> significa alquilo terciario (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>);
  - R<sub>2</sub> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>);  
cicloalquil (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>);  
aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), fenilo, o aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)  
o bien fenilo mono- o di-sustituido en el núcleo  
aromático del mismo por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
  - R<sub>3</sub> significa hidrógeno o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),
  - X significa un enlace directo, un 1,3-fenileno o  
un 1,4-fenileno,
  - Y significa oxígeno o -NH- y
  - Z significa hidrógeno; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>); cicloalquilo  
(C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>); cicloalquil (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>);  
aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); ariloxialquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>);  
ariltioalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>);  
ariloxialquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) o ariltioalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)  
mono-sustituidos en el núcleo aromático de los  
mismos por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o por alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);



fenilo, o fenilo mono-, di- o tri-sustituido  
por 1, 2 ó 3 de los grupos alquilo ( $C_1-C_9$ ),  
alcoxi ( $C_1-C_9$ ), alquiltio ( $C_1-C_9$ ) (conteniendo  
los sustituyentes alquilo, alcoxi y/o alquiltio  
de 1 a 14 átomos de carbono en total), fenoxi,  
fenilo, fenilo sustituido por 1 o por 2 grupos  
alquilo ( $C_1-C_9$ ) y/o por hidroxilo; halógeno,  
hidroxilo, ciano o  $-COOR_4$ ,  
en donde  $R_4$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_{18}$ );  
cicloalquilo ( $C_5-C_{12}$ ); cicloalquil  
( $C_5-C_{11}$ )-alquilo ( $C_1-C_7$ ); aralquilo  
( $C_7-C_{12}$ ); fenilo o fenilo mono-  
sustituido por hidroxilo y/o mono-  
o di-sustituido por alquilo ( $C_1-C_9$ );  
y cuando Z significa alquilo, cicloalquilalquilo o bien  
aralquilo, ariloxialquilo, ariltioalquilo  
sustituidos o sin sustituir, o bien fenilo susti-  
tuido por alquilo, alcoxi o alquiltio, entonces  
cualquier cadena alquilo alifático de los mismos  
o bien es sin interrumpir o bien está interrumpi-  
da por 1 o por 2 enlaces éter y/o tioéter,  
y cuando Y significa oxígeno, Z también puede significar  
níquel, cinc, manganeso o cobre.



Por el término "halógeno" tal como usado aquí, se entiende flúor, cloro o bromo.

Si uno cualquiera de los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  o  $Z$  significa alquilo alifático o contiene alquilo alifático, tales alquilos alifáticos, a menos que se den otras indicaciones, contienen más de 2 átomos de carbono y pueden ser alquilo primario o secundario, ramificado o lineal, y el alquilo alifático de más de 3 átomos de carbono también puede ser alquilo terciario. Así, como ejemplos de grupos alquilo alifático primarios, secundarios y terciarios pueden citarse los siguientes: como grupos alquilo primarios el metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo; como grupos alquilo secundarios el isopropilo y 2-butilo y como grupos alquilo terciarios el butilo terciario y el 2-metil-2-butilo.

$R_1$  significa preferiblemente alquilo terciario contenido de 4 a 8, por ejemplo 4, 5 ó 6 átomos de carbono y significa particularmente butilo terciario.

Si  $R_2$  significa alquilo, éste contiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, siendo, de preferencia, alquilo secundario o terciario de 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo de 4, 5 ó 6 átomos de carbono, y significando particularmente butilo terciario.

Si  $R_3$  significa alquilo, éste contiene preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 11 átomos de carbono.

Si  $Z$  significa alquilo, éste contiene preferiblemente de 1 a 18 átomos de carbono, en particular, de 1 a 12 átomos de carbono.



Si una cualquiera de  $R_2$  o Z significa cicloalquilo o contiene cicloalquilo, por ejemplo cicloalquilalquilo, como ejemplos pueden citarse el ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclododecilo.

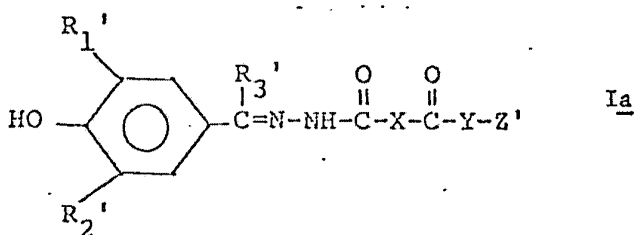
El grupo cicloalquilo contiene preferiblemente 5, 6 ó 7 átomos de carbono, por ejemplo ciclohexilo. Como ejemplos de grupos cicloalquilalquilo entran en consideración el ciclohexilmetilo y el 2-ciclohexiletilo.

Si una cualquiera de  $R_2$  o Z significa arilo o contiene arilo, por ejemplo aralquilo, éste es preferiblemente fenilo. Como ejemplos de grupos aralquilo pueden citarse los fenilalquilos ( $C_7-C_{12}$ ), tales como el bencilo y el 2-feniletilo.

Si Z contiene halógeno, éste es preferiblemente cloro o bromo, en particular cloro.

Como ejemplos de grupos abarcados por Z pueden citarse: alcoxialquilo, tal como metoxietilo y 2-n-butoxietilo; alcoxifenilo, tal como 2-metoxifenilo; 2,3-, 2,4-, 2,6- y 3,5-dimetoxifenilo; alcoxifenilalquilo, tal como 2-metoxibencilo; fenoxifenilo, tal como 2-fenoxifenilo; alcoxifenoxialquilo, tal como 4-etoxifenoxietilo; alcoxialcoxifenilo, tal como 4-(2-etoxietoxi)fenilo; alquiltioalquilo, tal como 2-(dodeciltio)-etilo y 2-(octadeciltio)-propilo; feniltioalquilo, tal como feniltioetilo; alquiltioalcoxialquilo, tal como 2-(2-metiltioetoxi)etilo y halogenofenilo, tal como 2,6-diclorofenilo.

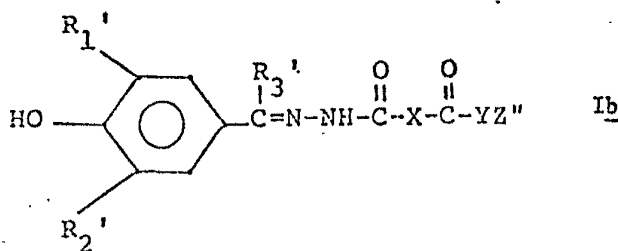
Un grupo preferido de compuestos de la fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ia,



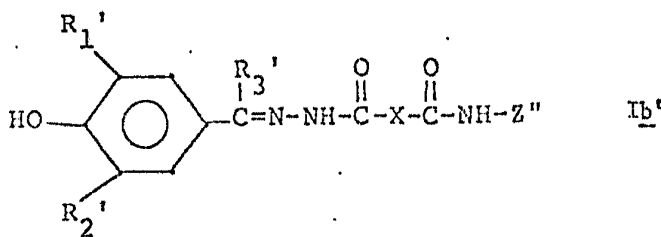
- en la que  $R_1'$  significa alquilo terciario ( $C_4-C_8$ );
- $R_2'$  significa alquilo ( $C_1-C_{12}$ ),
- $R_3'$  significa hidrógeno o alquilo ( $C_1-C_{12}$ ),
- X e Y son tales como definidas anteriormente,
- 5  $Z'$  significa hidrógeno; alquilo ( $C_1-C_{18}$ ); fenilo; fenilo mono- o di-sustituido por 1 o por 2 de los grupos alquilo ( $C_1-C_9$ ), alcoxi ( $C_1-C_9$ ), alquiltio ( $C_1-C_9$ ) (conteniendo los sustituyentes alquilo, alcoxi y/o alquiltio de 1 a 9 átomos de
- 10 carbono en total); fenilo; fenilo sustituido por 1 o por 2 radicales alquilo ( $C_1-C_9$ ) y/o por un grupo hidroxilo; y  $-COOR_4'$
- 15 en donde  $R_4'$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_9$ ), fenilo o fenilo mono- o di-sustituido por alquilo ( $C_1-C_4$ );
- y cuando Y significa oxígeno,
- $Z'$  también puede significar níquel, cinc, manganeso o cobre.



Otro grupo preferido de compuestos de la fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ib,



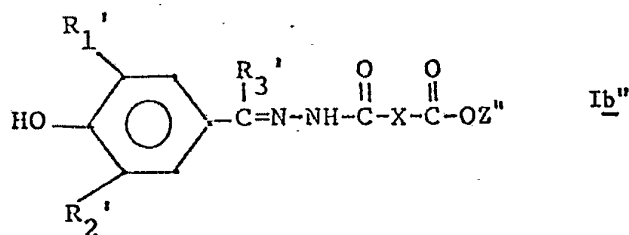
5 en la que  $\text{R}_1'$ ,  $\text{R}_2'$ ,  $\text{R}_3'$ , X e Y son tales como definidas más arriba, y  $\text{Z}''$  significa hidrógeno, alquilo ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ ), fenilo o fenilo mono- o di-sustituido por 1 o por 2 de los grupos alquilo ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), alcoxi ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), alquiltio ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), hidroxilo y  $-\text{COOR}_4''$ , en donde  $\text{R}_4''$  significa alquilo ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), y cuando Y significa oxígeno, 10 Z también puede significar níquel, lo cual quiere decir, los compuestos de la fórmula Ib',



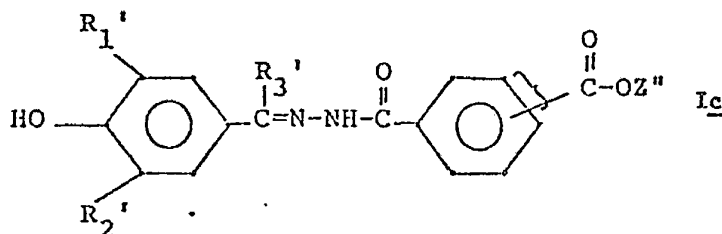
en la que  $\text{R}_1'$ ,  $\text{R}_2'$ ,  $\text{R}_3'$ , X y  $\text{Z}''$  son tales como definidas más arriba,



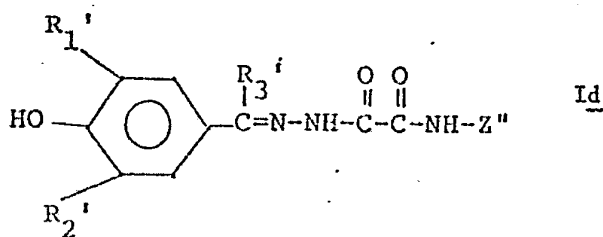
y los compuestos de la fórmula Ib'',



en la que  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ , X y  $Z''$  son tales como definidas más arriba, por ejemplo los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,



5 en la que  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$  y  $Z''$  son tales como definidas más arriba, y los compuestos que corresponden a la fórmula Id,



en la que  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$  y  $Z''$  son tales como definidas más arriba.

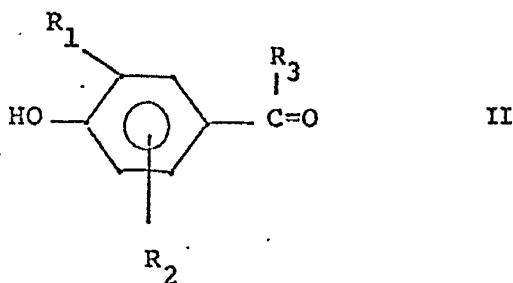


Los compuestos de la invención particularmente preferidos son los compuestos que corresponden a las fórmulas I, Ia, Ib, Ib', Ib'', Ic y Id, en las que cada una de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> o, según el caso, R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub>, significa butilo terciario.

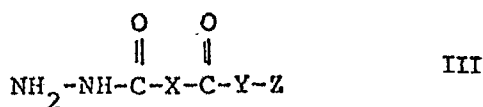
5 De interés particular son los compuestos que corresponden a las fórmulas I, Ia, Ib y Ib', en las que X significa un enlace directo especialmente cuando Y significa -NH-, por ejemplo los compuestos que corresponden a la fórmula Id.

10 La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula I, el que se caracteriza por el hecho de que

a) se condensa un compuesto de la fórmula II



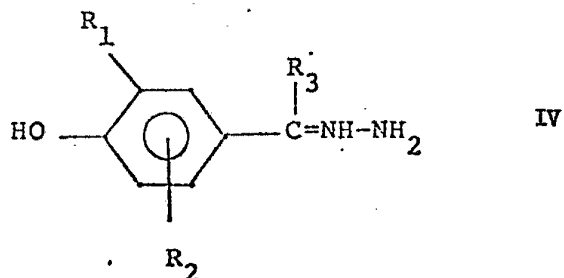
en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son tales como definidas más arriba, con un compuesto de la fórmula III



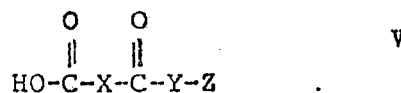


en la que X, Y y Z son tales como definidas más arriba,

o b) se condensa un compuesto de la fórmula IV,



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son tales como definidas más arriba,  
con un compuesto de la fórmula V,



5                    en la que X, Y y Z son tales como definidas más arriba,  
o con un derivado funcional reactivo del mismo.

El procedimiento según el método a) puede efectuarse tal  
como sigue:

10                    De preferencia, se disuelven los compuestos de las fórmulas  
II y III en un disolvente, tal como éter, por ejemplo en un éter  
cíclico, tal como dioxano, y se calienta la mezcla de la reacción  
hasta la temperatura de ebullición, por ejemplo durante un perio-  
do de tiempo entre 2 y 15 horas. En algunos casos, conviene efec-



5           tuar la reacción en una atmósfera inerte, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno. Además, puede ser conveniente de destilar con ayuda de un separador el agua que se viene eliminando durante la reacción. Con el fin de incrementar la velocidad de la reacción, conviene generalmente añadir un catalizador, tal como ácido acético glacial, o una mezcla de ácido acético/acetato de sodio.

La elaboración se lleva a cabo de manera convencional.

10           El procedimiento según el método b) puede efectuarse tal como sigue:

15           El compuesto de la fórmula V, preferiblemente en forma de un derivado funcional reactivo del mismo, por ejemplo el éster o el cloruro de ácido, se disuelve juntamente con el compuesto de la fórmula IV en un disolvente adecuado, tal como éter, por ejemplo dioxano, y luego se deja transcurrir la reacción sea a temperatura ambiente sea a una temperatura ligeramente elevada, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 60°C. Estando la reacción catalizada por ácidos, la adición, por ejemplo de ácido acético glacial o de ácido p-tolueno-20 sulfónico puede servir para acelerar la reacción.

La elaboración se efectúa de manera convencional.

25           Los compuestos de la fórmula III, empleados como materiales de partida en el procedimiento a), pueden producirse por reacción de un compuesto de la fórmula V con hidrazina en condiciones análogas a las descritas en el procedimiento según el método b).

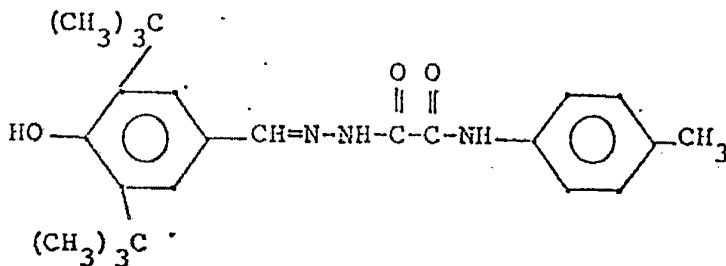


Los compuestos de la fórmula IV, empleados como materiales de partida en el procedimiento b), pueden producirse por reacción de un compuesto de la fórmula II con hidrazina en condiciones análogas a las descritas en el procedimiento según el método a).

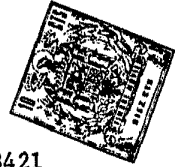
5 Los compuestos de las fórmulas II y V o son conocidos o pueden producirse en analogía con los procedimientos para la producción de compuestos conocidos o bien de manera en sí conocida.

Los compuestos de la fórmula I tienen propiedades antioxidantes, es decir, protegen materiales orgánicos sensibles contra la degradación bajo el efecto de la oxidación, según lo muestra el ensayo siguiente.

10 Ensayo: Se mezcla homogéneamente polvo de polipropileno junto con 0,4 % en peso de un compuesto de la fórmula I, por ejemplo el compuesto de la fórmula



15 y la mezcla se amasa durante 5 minutos a 180°C en un molino de bolas. Luego se prensa la mezcla para dar una lámina de 1 mm de espesor. A partir de la lámina se estampan discos pequeños de 18 mm de diámetro los cuales se colocan en una cámara estanca al aire en una atmósfera

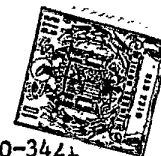


de oxígeno. Se calienta el sistema hasta 190°C, después de lo cual se obtiene una presión de oxígeno excesiva de 20 mm de Hg. El grado de oxidación de los discos depende de la velocidad con que cae la presión, es decir, cuanto más lenta la disminución de la presión tanto más alta la eficacia del antioxidante. Se mide el tiempo necesario durante el cual la presión excesiva cae a cero, y los resultados se comparan con una lámina de control sin estabilizar y ensayada en las mismas condiciones.

Gracias a las propiedades antes indicadas, los compuestos de la fórmula I son adecuados para la estabilización de materiales orgánicos, particularmente de materiales sintéticos, susceptibles a la oxidación, mediante un método que consiste en tratar el material orgánico con un compuesto de la fórmula I.

Por "tratamiento" se entiende aquí o bien el recubrimiento del material orgánico con el compuesto de la fórmula I en forma de una película protectora, o bien la incorporación del compuesto de la fórmula I en todo el material orgánico de acuerdo con métodos en sí conocidos; se prefiere la incorporación del compuesto de la fórmula I en el material orgánico.

Tanto la incorporación del compuesto de la fórmula I en el material orgánico como el recubrimiento de éste con el compuesto de la fórmula I forman parte de la presente invención. De acuerdo con un primer método, la incorporación del compuesto de la fórmula I puede efectuarse mezclando íntimamente el antioxidante con un material sintético, por ejemplo un granulado de polipropileno, en un amasador



o en otro aparato apropiado, con el fin de obtener una distribución uniforme del antioxidante por todo el material sintético. El material sintético puede luego elaborarse en su forma final, por ejemplo por extrusión o moldeo por inyección. Empleando el citado método, se obtiene una distribución homogénea del agente antioxidante por todo el material final, lo cual es importante para una buena protección.

De acuerdo con un segundo método, se trata un material orgánico en su forma final, por ejemplo un filamento textil, desde un medio acuoso conteniendo el antioxidante finamente dispersado, con el fin de revestir el material orgánico con el agente antioxidante en forma de una capa protectora. El citado método de aplicación es adecuado para filamentos textiles o géneros textiles constituidos de polietileno-tereftalato o de acetato de celulosa.

De acuerdo con un tercer método de la presente invención, particularmente adecuado para la estabilización de polímeros o de copolímeros susceptibles a la degradación por oxidación, por ejemplo polipropileno, se mezcla el antioxidante con el monómero o el prepolímero antes de la polimerización o, según el caso, de la copolimerización, para obtener el polímero o copolímero conteniendo el antioxidante homogéneamente distribuido. El polímero o copolímero puede luego elaborarse en su forma final, sea por extrusión, moldeo o por otros procesos.



Entre los materiales orgánicos susceptibles a la oxidación y abarcados por el método de la presente invención, se incluyen los derivados de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, celulosa etílica, nitrato de celulosa y propionato de celulosa, polialquilenos, por ejemplo polietileno y polipropileno, 5 derivados de polivinilo, por ejemplo cloruro de polivinilo, acetato de cloruro de polivinilo y alcohol polivinílico, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, poliestireno, caucho de silicona, resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas alílicas a moldear, polimetilmetacrilatos, copolímeros, tales como 10 los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, así como productos naturales, tales como caucho, celulosa, lana y seda.

Los materiales orgánicos estabilizados de acuerdo con la invención pueden existir en forma sólida, por ejemplo espumas sólidas, 15 tales como espumas sintéticas, planchas, barras, revestimientos, láminas, tales como papel, películas, coladas, fibras, granulados o polvos, o bien en forma líquida, por ejemplo soluciones, emulsiones o dispersiones, tales como barnices, pinturas y cremas.

El material orgánico puede tratarse asimismo con otros aditivos, 20 por ejemplo agentes estabilizadores contra el calor y los rayos ultravioletas. Otros aditivos que pueden mencionarse son las 2-hidroxibenzofenonas, los compuestos orgánicos de azufre, los compuestos de estaño, los compuestos de fósforo trivalente y las sales de níquel de ácidos carboxílicos.





E J E M P L O 1:

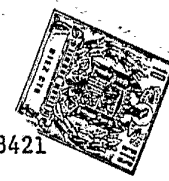
Se disuelven 23,4 partes de 3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-benzaldehído y 20,7 partes de oxal-2-(2'-etilfenil)-amida-1-hidrazida en 100 partes de dioxano y 100 partes de ácido acético glacial y se  
5 calienta la mezcla al reflujo durante 3 horas. A continuación se destila el disolvente y el residuo amarillo se recrystaliza de benceno/acetato de etilo. Se obtiene un polvo blanco que funde a 195° - 196°C. La fórmula del compuesto producido de este modo está indicada en la Tabla 1 más adelante.

10 E J E M P L O 2:

Se disuelven 3,81 partes de oxal-2-(2'-etilfenil)-amida-1-hidrazida y 7,14 partes de 4-hidroxi-3,5-(dibutil terciario)-fenil-undecil-cetona en 100 partes de xileno y se calienta la mezcla al reflujo durante 14 horas bajo nitrógeno, eliminando simultáneamente en  
15 un separador el agua que se viene evaporando. A continuación se concentra la solución por evaporación en vacío y el residuo se cristaliza de metanol. Se obtiene un polvo amarillo pálido que funde a 125° - 127°C. La fórmula del compuesto producido de este modo se indica en la Tabla 1 más adelante.

20 E J E M P L O 3:

Se disuelven 23,4 partes de 3,5-dibutil terc.-4-hidroxi-benzaldehído y 25 partes de oxal-2-(4'-metilfenil)-amida-1-hidrazida en 100 partes de dioxano y 100 partes de ácido acético glacial y se



calienta la mezcla al reflujo durante 3 horas. Después de separar el disolvente por destilación y de recristalizar el residuo amarillo de benceno/acetato de etilo, se obtiene un polvo que funde a 246° - 247°C. La fórmula del citado compuesto está indicada en la Tabla 1 siguiente.

5

T A B L A 1

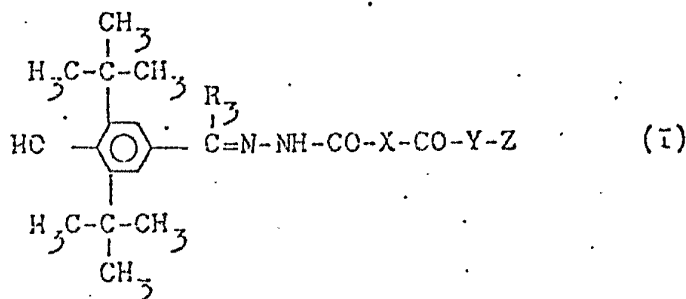
Ejemplo No.	R <sub>3</sub>	-X-CO-Y-Z
<p style="text-align: right;">(I)</p>		
1	H	
2	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n)	do.
3	H	



Los compuestos Ejemplos 4 a 14, indicados en la Tabla 2 siguiente, fueron preparados en analogía con los procedimientos descritos en los Ejemplos 1, 2 y 3 anteriores.

T A B L A 2

Ejemplo No.	R <sub>3</sub>	-X-CO-Y-Z	P.F.
4	H	$\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---COOC}_2\text{H}_5$	130-132°
5	H	$\text{---CO-NH---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5$	179-181°
6	CH <sub>3</sub>	do.	176-178°
7	H	-CO-NH-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	160-162°
8	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C-NH---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \\ \text{S-CH}_3 \end{array}$	212-213°





T A B L A 2 (continuación)

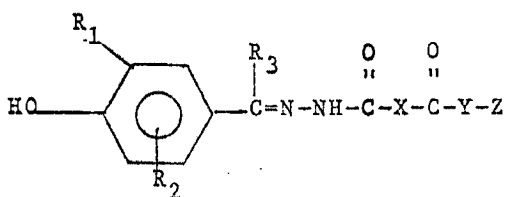
Ejemplo No.	R <sub>3</sub>	-X-CO-Y-Z	P.F.
9	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \end{array}$	259-260°
10	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_3) \end{array}$	279-280°
11	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \end{array}$	300°
12	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	209-211°
13	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	197-198°
14	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n}) \end{array}$	166-167°



NOTA .-

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. También se hace constar, que el invento corresponde a solicitudes de patentes, presentadas en Suiza, n° 13796/72, de fecha de 21 de septiembre de 1972 y n° 14472/72, de fecha de 4 de octubre de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " Procedimiento para la obtención de compuestos de acil-hidrazona "; caracterizándose por lo siguiente.

1.- Procedimiento para la obtención de acil-hidrazona, de fórmula I,

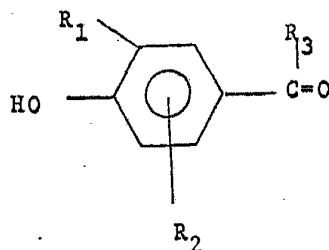


en la que R<sub>1</sub> significa alquilo terciario (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>); R<sub>2</sub> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>); cicloalquil (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), fenilo, o aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) o bien fenilo mono- o disustituido en el núcleo aromático del mismo por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); R<sub>3</sub> significa hidrógeno o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),



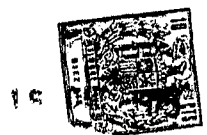
X significa un enlace directo, un 1,3-fenileno o un 1,4-fenileno, Y significa oxígeno o -NH- y Z significa hidrógeno; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>); cicloalquilo (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>); cicloalquil (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); ariloxialquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); ariltioalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>), ariloxialquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) o ariltioalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) mono-sustituidos en el núcleo aromático de los mismos por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o por alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); fenilo, o fenilo mono- o tri-sustituido por 1, 2 ó 3 de los grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>), alquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>) (conteniendo los sustituyentes alquilo, alcoxi y/o alquiltio de 1 - 14 átomos de carbono en total), fenoxi, fenilo, fenilo sustituido por 1 o por 2 grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>) y/o por hidroxilo; halógeno, hidroxilo, ciano o -COOR<sub>4</sub>, en donde R<sub>4</sub> significa hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>); cicloalquilo (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>); cicloalquil (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); fenilo o fenilo monosustituido por hidroxilo y/o mono- o di-sustituido por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>); y cuando Z significa alquilo, cicloalquilalquilo o bien aralquilo, ariloxialquilo, ariltioalquilo sustituidos o sin sustituir o bien fenilo sustituido por alquilo, alcoxi o alquiltio, entonces cualquier cadena alquilo alifático de los mismos o bien es sin interrumpir o bien está interrumpida por 1 o por 2 enlaces éter y/o tioéter, y cuando Y significa oxígeno, Z también puede significar níquel, cinc, manganeso o cobre, caracterizado porque

a) se condensa un compuesto de la fórmula II

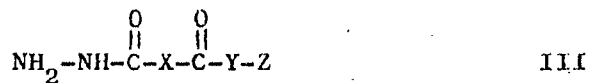


II

*[Handwritten signature]*



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como definidas más arriba con un compuesto de la fórmula III



en la que X, Y y Z son tales como definidas más arriba.

2.- Procedimiento para la obtención de compuestos de acil-hidrazona; tal y como queda sustancialmente descrito.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1975

SANDOZ, A.G.

J. GÓMEZ ACEBO Y NUDET  
Firmado: L. García Fernández