

ES 424.018 A1  
7.3.1974



PATENTE DE INVENCION

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
3514/73	9.3.1973	Suiza
9249/73	25.6.1973	"
235/74	9.1.1974	"
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	C07D	
<b>(64) TITULO DE LA INVENCION</b>		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE PIRAZOL.		
<b>(71) SOLICITANTE (ES)</b>		
SANDOZ A.G., entidad suiza.		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
Basilea, Suiza.		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
Lajos Avar, Kurt Hofer, Martin Preiswerk.		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

PATENTE DE INVENCION

150-3473

3700/RA/HP.

424018

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE  
PIRAZOL.

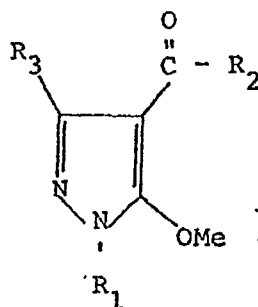
=====

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

=====

La presente invención se refiere a  
un procedimiento para preparar compuestos de pirazol  
que son estabilizadores adecuados contra el calor, la  
oxidación a la irradiación ultravioleta.

La presente invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento para la estabilización de un material orgánico susceptible a la degradación bajo el efecto del calor, la oxidación o la irradiación ultravioleta, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se trata el citado material con un compuesto que corresponde a la fórmula I,



en la que  $R_1$  significa alquilo ( $C_1-C_{22}$ ); cicloalquilo ( $C_5-C_{12}$ ); cicloalquil ( $C_5-C_{11}$ )-alquilo ( $C_1-C_7$ ); alquil ( $C_1-C_{21}$ )-tioalquilo ( $C_1-C_{21}$ ) con  $C_2-C_{22}$  en total; cicloalquil ( $C_5-C_{11}$ )-alquil ( $C_1-C_6$ )-tioalquilo ( $C_1-C_6$ ) con  $C_7-C_{18}$  en total; aralquilo ( $C_7-C_{12}$ ); aralquilo ( $C_7-C_{12}$ ) sustituido en el núcleo arílico por uno o dos grupos hidroxilo, uno o dos grupos alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), cicloalquilo ( $C_5-C_{12}$ ) y/o por cicloalquil ( $C_5-C_{11}$ )-alquilo ( $C_1-C_{11}$ ); fenilo; fenilo sustituido por 1 a 3 átomos de halógeno, ciano, uno o dos grupos hidroxilo, uno o dos grupos alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), uno o dos grupos alcoxi ( $C_1-C_{12}$ ),

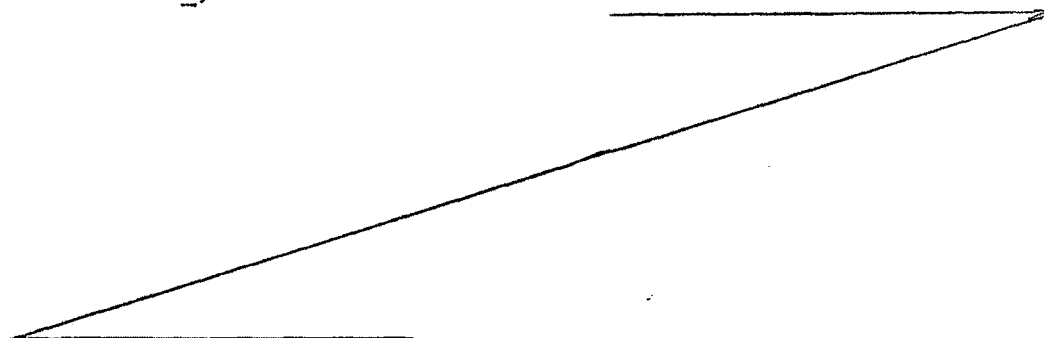
fenilo,  $-\text{SO}_3\text{H}$  y/o un radical  $\text{R}_4-\text{O}-$  o  $\text{R}_4-\text{SO}_2-$ ,  
en donde  $\text{R}_4$  significa fenilo o fenilo sustitui-  
do por uno o por dos grupos alquilo  
( $\text{C}_1-\text{C}_8$ );

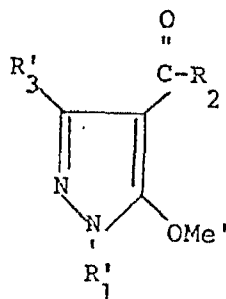
5  $\text{R}_2$  tiene uno de los significados indicados para  $\text{R}_1$ ,  
o bien significa un radical furano, tiofeno, benzo-  
tiofeno, indol, piridino o quinoxalino, siendo ca-  
da uno de dichos radicales sin sustituir o estan-  
do sustituidos por halógeno, alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ) y/o  
10 por alcoxi ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ), con un total de uno o dos sus-  
tituyentes;

$\text{R}_3$  tiene uno de los significados indicados para  $\text{R}_1$ ,  
o bien significa ciano o  $-\text{COOR}_5$ ,  
en donde  $\text{R}_5$  significa alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ ), ciclo-  
15 alquilo ( $\text{C}_5-\text{C}_{12}$ ), cicloalquil ( $\text{C}_5-\text{C}_{11}$ )-  
alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_7$ ), fenilo o fenilo  
sustituido por hidroxí y/o por uno  
a dos grupos alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_8$ ),

20 y Me significa hidrógeno o un equivalente de un ion  
de metal bivalente.

Un grupo preferido de compuestos producidos según el proce-  
dimiento de la invención son los compuestos que corresponden a la fór-  
mula Ia,



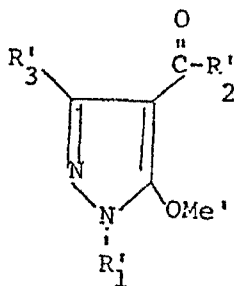


Ia

5

en la que  $R_1'$  y  $R_3'$  significan, cada una independientemente, alquilo ( $C_1-C_8$ ), fenilo o fenilo sustituido por halógeno y/o por uno o dos grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ),  $Me'$  significa hidrógeno o un equivalente de níquel, cinc, manganeso, cobre, cromo, calcio, bario o cobalto, y  $R_2$  es tal como definida más arriba.

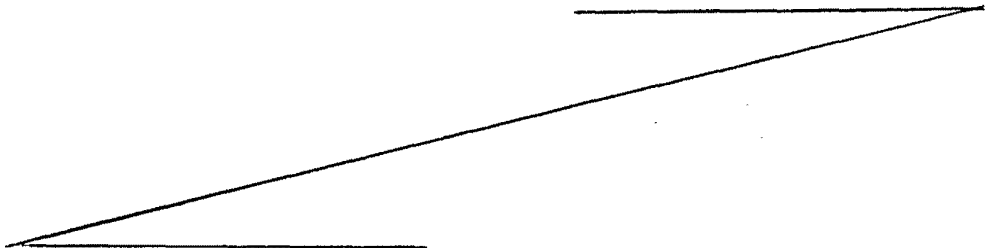
Otro grupo preferido de compuestos producidos de acuerdo con la invención son los compuestos que corresponden a la fórmula Ib,



Ib

10

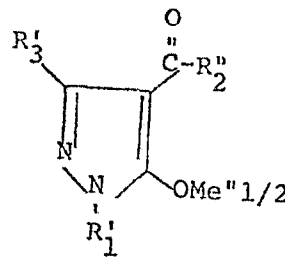
en la que  $R_2'$  significa alquilo ( $C_6-C_{18}$ ); cicloalquilo ( $C_6-C_8$ );



5 aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>); aralquilo sustituido en el núcleo arílico por hidroxilo y/o por uno o dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); fenilo; fenilo sustituido por 1 a 3 átomos de halógeno, uno o dos grupos hidroxilo, uno o dos grupos alquilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y/o por fenilo; un radical furano, tiofeno o benzotiofeno, sin sustituir o sustituidos por halógeno y/o por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), con un total de 1 o 2 sustituyentes, y

10 R<sub>1</sub><sup>i</sup>, R<sub>3</sub><sup>i</sup> y Me<sup>i</sup> son tales como definidas más arriba.

Un ulterior grupo preferido de compuestos producidos de acuerdo con el método de la invención son los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,



Ic

15 en la que R<sub>2</sub><sup>''</sup> significa alquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>); cicloalquilo (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>); aralquilo sustituido en el núcleo arílico por hidroxilo y/o por uno o dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); fenilo; fenilo sustituido por 1 o por 2 átomos de halógeno, hidroxilo,

1 o 2 radicales alquilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y/o por fenilo con un total de uno a tres sustituyentes; o un radical furano, tiofeno o benzotiofeno sin sustituir o sustituidos por 1 o por 2 átomos de halógeno o radicales alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

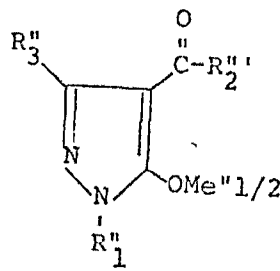
5

Me<sup>''</sup> significa níquel, cinc, manganeso, cobre, cromo o cobalto, y

R<sub>1</sub><sup>'</sup> y R<sub>3</sub><sup>'</sup> son tales como definidas más arriba.

10

Otro grupo preferido de compuestos producidos según el procedimiento de la invención son los compuestos que corresponden a la fórmula Id,



Id

en la que R<sub>1</sub><sup>''</sup> significa fenilo o fenilo sustituido por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); o metilo,

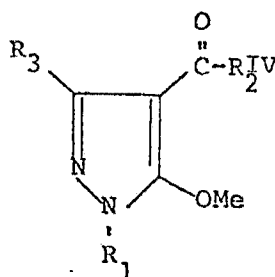
R<sub>3</sub><sup>''</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o fenilo;

15

R<sub>2</sub><sup>''</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>); ciclohexilo; feniletilo; feniletilo sustituido en el núcleo fenílico por un grupo hidroxilo, y/o por uno o dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); fenilo; fenilo sustitui-

do por hidroxilo, uno o dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o fenilo con 1 a 3 sustituyentes  
en total; un radical furano, tiofeno o benzotio-  
feno sin sustituir o sustituidos por cloro; meti-  
lo o etilo, con un total de 1 o 2 sustituyentes,  
5 y Me'' es tal como arriba desfinida.

La invención proporciona asimismo compuestos que correspon-  
den a la fórmula Ie,

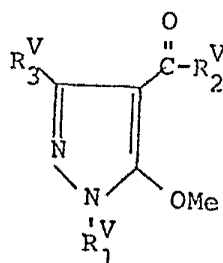


en la que R<sub>2</sub><sup>IV</sup> significa alquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>); un cicloalquilo (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>);  
10 aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>); aralquilo sustituido en el  
núcleo arílico por hidroxilo y/o por uno o dos  
grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); fenilo; fenilo sustitui-  
do por 1 o por 2 átomos de halógeno, un grupo  
hidroxilo, uno o dos grupos alquilo o alcoxi  
15 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y/o por fenilo con 1 a 3 sustituyentes  
en total, y, cuando está exclusivamente sustitui-  
do por halógeno, lleva 2 sustituyentes halógeno;  
un radical furano, tiofeno, benzotiofeno, indol,

pirídino o quinoxalino, sin sustituir o sustituidos por 1 o 2 átomos de halógeno, uno o dos grupos alquilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) con 1 o 2 sustituyentes en total, y

5 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y Me son tales como definidas más arriba.

Grupos interesantes de compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula If,



en la que R<sub>1</sub><sup>V</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo o fenilo sustituido por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

10 R<sub>2</sub><sup>V</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>); ciclohexilo; fenilo o feniletilo, sin sustituir o sustituidos en el núcleo fenílico por uno o dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo hidroxilo y/o por un grupo fenilo y llevando de 1 a 3 sustituyentes en total; un radical tiofeno, sin sustituir o sustituido por un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o por un átomo de cloro; o un radical quinoxalino, sin sustituir o di-sustituido en el heterociclo

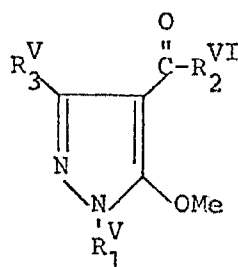
15

por cloro,

$R_3^V$  significa alquilo ( $C_1-C_4$ ) o fenilo, y

Me es tal como definida más arriba,

por ejemplo los compuestos de fórmula Ig,

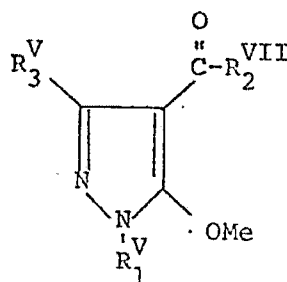


Ig

5 en la que  $R_1^V$ ,  $R_3^V$  y Me son tales como definidas más arriba, y

$R_2^{VI}$  significa alquilo ( $C_1-C_{20}$ ),

los compuestos de fórmula Ih,



Ih

en la que  $R_1^V$ ,  $R_3^V$  y Me son tales como definidas más arriba, y

$R_2^{VII}$  significa fenilo o feniletilo, sin sustituir o

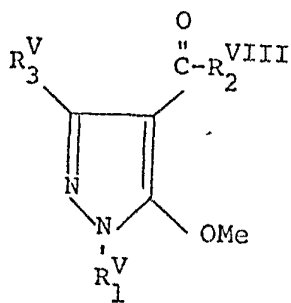
10

sustituidos en el núcleo fenílico por uno o por

dos grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ), un grupo alcoxi

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo hidroxilo y/o por un grupo fenilo,

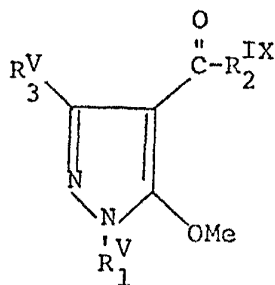
los compuestos de fórmula Ii



Ii

5 en la que R<sub>1</sub><sup>V</sup>, R<sub>3</sub><sup>V</sup> y Me son tales como definidas más arriba, y R<sub>2</sub><sup>VIII</sup> significa un radical tiofeno, sin sustituir o sustituido por un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o por un átomo de cloro;

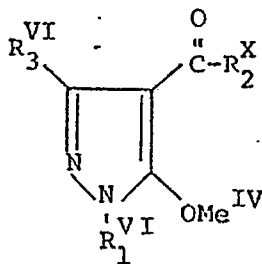
y los compuestos de fórmula Ij,



Ij

10 en la que R<sub>1</sub><sup>V</sup>, R<sub>3</sub><sup>V</sup> y Me son tales como definidas más arriba, y R<sub>2</sub><sup>IX</sup> significa un radical quinoxalino, sin sustituir o di-sustituido en el heterociclo por cloro.

Entre los compuestos de fórmula Ie preferidos se incluyen los compuestos que corresponden a la fórmula Ie',



Ie'

- en la que R<sup>VI</sup><sub>1</sub> significa fenilo o fenilo sustituido por alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- 5 R<sup>X</sup><sub>2</sub> significa alquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub>), fenilo, feniletilo o bien fenilo o feniletileno sustituidos en el núcleo fenílico por uno o por dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o por hidroxilo,
- R<sub>3</sub> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y
- 10 Me<sup>IV</sup> significa hidrógeno o un equivalente de níquel o de manganeso.

Por el término "halógeno" tal como se usa aquí, se entiende de cloro y bromo.

15 Los radicales alquilo son, a menos que se den otras indicaciones, lineales o ramificados, primarios, secundarios o terciarios, naturales o sintetizables. Como ejemplos de radicales primarios pueden darse: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-hexadecilo,

n-heptadecilo, n-octadecilo y n-docosanilo.

Como ejemplos de radicales alquilo secundarios pueden darse: isopropilo, 2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2-pentilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-3-pentilo, 3-octilo, 4-octilo, 2-decilo, 5-decilo, 2,2-dimetil-  
5 3-octilo, 2-heptadecilo, 2-hexadecilo y 2-nonadecilo.

Ejemplos de radicales alquilo terciarios son: butilo terc., 3-metil-3-hexilo, 1-metil-ciclohexilo y octilo terciario.

Como ejemplos de radicales alquilo ramificados pueden indicarse: 2-metil-1-propilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 2-metil-1-butilo, y  
10 2,2-dimetil-1-decilo.

Como radicales cicloalquilo entran en consideración el ciclo-pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- o 4-metil-ciclohexilo, ciclooctilo y ciclododecilo.

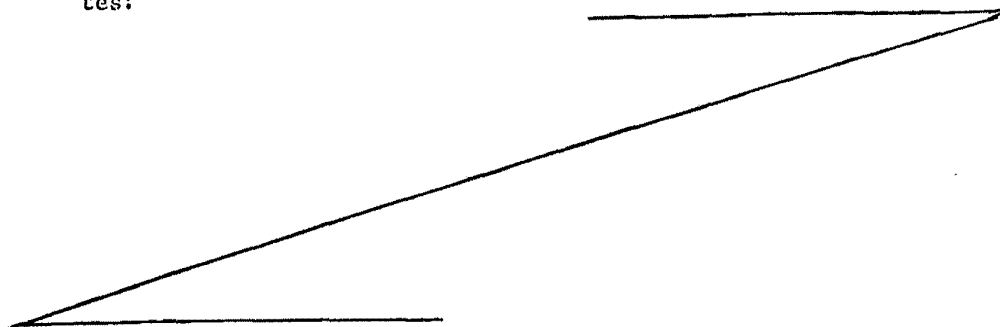
El término "cicloalquilo", tal como usado aquí, incluye  
15 el anillo cicloalquilo que lleva sustituyentes alquilo.

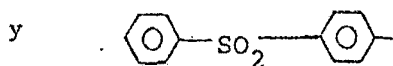
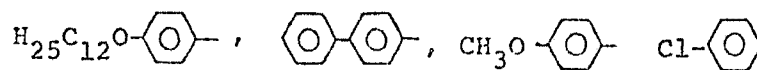
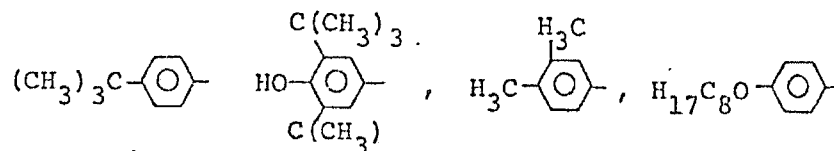
Ejemplos de cicloalquilalquilo son: ciclohexil-metilo, ciclohexil-etilo y cicloheptil-metilo.

Ejemplos de radicales aralquilo son: bencilo y 2-feniletilo.

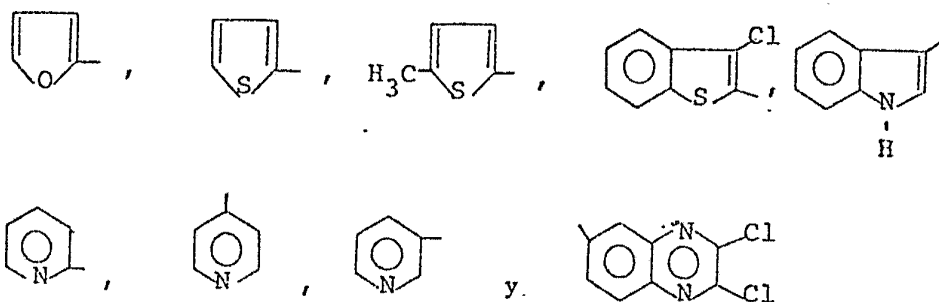
Como radicales en los cuales la cadena alifática está in-  
20 terrumpida por azufre entran en consideración el 2-metiltioetilo, 2-dodeciltioetilo y metil-tiometilo.

Ejemplos de radicales fenilo sustituidos son los siguientes:



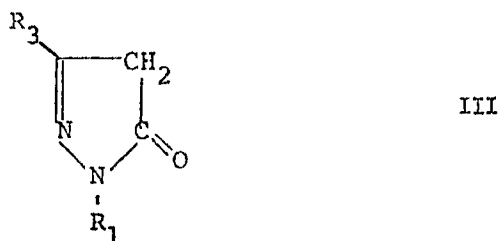


Ejemplos de radicales furano, tiofeno, benzotiofeno, indol, piridina y quinaxolina, sin sustituir o sustituidos, son los siguientes:



La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula Ie, el que se ca-

racteriza por el hecho de que se condensa un compuesto de fórmula III,



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



en la que  $R_2^{IV}$  es tal como definida más arriba,

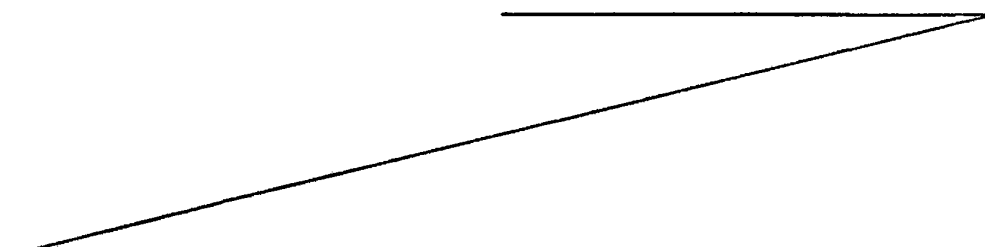
5       preferiblemente en una proporción equimolar y, cuando Me signifi-  
ca un equivalente de un ion de metal, se convierte el producto resul-  
tante en la sal Me correspondiente.

La reacción se realiza preferiblemente en un disolvente  
orgánico inerte en el cual se pueden disolver o suspender los mate-  
10       riales de partida. Conviene calentar la solución a una temperatura  
de 20° a 110°C, con disociación del ácido clorhídrico, al cual se  
deja escapar del recipiente de la reacción a una temperatura eleva-  
da. Por lo general, conviene, sin embargo, efectuar la reacción en  
presencia de un agente aceptor de ácidos, por ejemplo óxido de calcio,  
15       un carbonato o bicarbonato de metal alcalino, piridina, una trialquil-  
amina o una dialquil-anilina. La reacción se efectúa preferiblemen-  
te en ausencia de humedad. Entre los disolventes apropiados se inclu-

yen, por ejemplo, benceno, xileno, cimeno, éter difenílico, tetra-  
hidrofurano y dioxano. Cuando Me significa un ion metal bivalente,  
el compuesto de fórmula I, en el que Me significa hidrógeno, puede  
ser convertido primero en una sal de metal alcalino, por ejemplo por  
5 disolución del compuesto de fórmula I en alcohol y adición de un  
hidróxido alcalino, tal como NaOH o KOH. A la mezcla de la reacción  
se le agrega seguidamente una sal Me, por ejemplo el cloruro, des-  
pués de lo cual se obtiene el producto deseado.

Alternativamente y de preferencia, se puede producir una  
10 sal metálica directamente a partir del compuesto de fórmula I, en el  
que Me significa hidrógeno, por calentamiento del compuesto de fór-  
mula I, en el que Me significa hidrógeno, con un acetato Me, por  
ejemplo el acetato de níquel, de cinc, de manganeso, de cobalto, de  
cobre, de calcio o de bario. Conviene efectuar la citada reacción  
15 en un alcohol, tal como metanol, etanol o propanol, a una temperatu-  
ra comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de re-  
flujo del disolvente. El producto precipita generalmente al enfriar.  
En los casos en los que el producto no precipita suficientemente,  
puede acelerarse la precipitación por adición de agua.

20 Los compuestos de fórmula I son adecuados para la estabili-  
zación de un material orgánico susceptible a la degradación bajo el  
efecto del calor, la oxidación o la irradiación ultravioleta, por  
un método que consiste en tratar el citado material con un compues-  
to de fórmula I. Por el término "tratamiento", se entiende tanto el  
25 recubrimiento de la superficie, como la incorporación del compuesto



en el material orgánico, de manera en sí conocida.

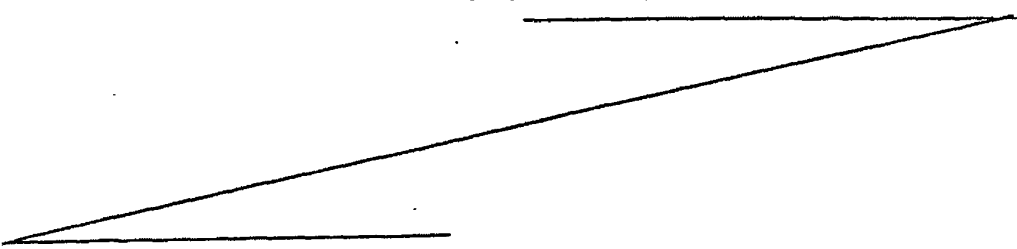
El método arriba mencionado también forma parte de la presente invención.

5 El método de la invención se caracteriza porque se trata el material orgánico con el compuesto de fórmula I sea por recubrimiento de aquel con una capa protectora, sea por mezclar dicho material orgánico con el compuesto de fórmula I, preferiblemente esto último, para lograr una distribución uniforme del compuesto de fórmula I por todo el material orgánico. Así, de acuerdo con una primera variante, el procedimiento puede realizarse mezclando homogéneamente el estabilizador con un material plástico, tal como polipropileno, en una forma particular, por ejemplo polipropileno granulado, en un amasador o en otro dispositivo adecuado, para lograr una distribución uniforme del estabilizador por todo el material plástico.

10 El material plástico puede luego transformarse en la forma final, por ejemplo por extrusión o moldeo por inyección. De acuerdo con este método se distribuye homogéneamente el estabilizador por todo el material plástico, lo que es de gran importancia para una buena protección.

20 De acuerdo con una segunda variante, el material orgánico en forma final, por ejemplo un filamento textil, se pasa por una dispersión del estabilizador, por ejemplo en un medio acuoso, con lo cual el material orgánico queda revestido con el estabilizador en forma de capa protectora. Para este método de aplicación convienen los filamentos o artículos textiles preparados a partir de politereftalato

25



de etileno o de acetato de celulosa.

De acuerdo con una tercera variante del método de la presente invención, la cual es particularmente adecuada para la estabilización de polímeros o de copolímeros, por ejemplo de polipropileno, se mezcla el estabilizador con el monómero o el prepolímero antes de la polimerización o, según el caso, la copolimerización, lográndose de este modo que el polímero o el copolímero contenga el estabilizador uniformemente distribuido. A continuación se puede formar el polímero o el copolímero en un artículo final mediante extrusión, moldeo, u otro proceso.

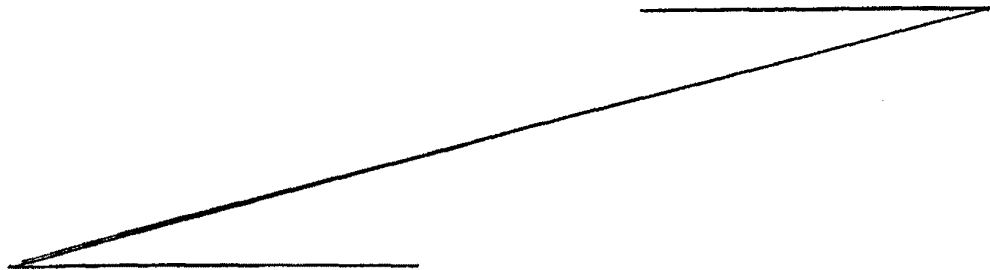
Entre los materiales orgánicos susceptibles a la degradación y abarcados por el método de la presente invención se incluyen: los derivados de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, celulosa etílica, nitrato de celulosa y propionato de celulosa, los polialquilenos, particularmente el polietileno y el polipropileno, los derivados de polivinilo, por ejemplo el cloruro de polivinilo, el acetato de cloruro de polivinilo y el alcohol polivinílico, las poliamidas, los poliésteres, el poliacrilonitrilo, el poliestireno, el caucho de sílicona, las resinas de melamina/formaldehído, las resinas de urea/formaldehído, las resinas alílicas a moldear, los polimetacrilatos de metilo, el óxido de polipropileno, el óxido de polifenileno, los poliuretanos, así como los copolímeros, tales como los copolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno y los productos naturales, tales como caucho, celulosa, lana y seda.

Los compuestos producidos de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente para la estabilización de polipropileno, polietileno, poliéster, poliamida, poliuretanos, poliacrilonitrilo, los copolímeros, tales como el terpolímero acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), el terpolímero éster acrílico/estireno/acrilonitrilo, el copolímero estireno/acrilonitrilo o el copolímero estireno/butadieno.

Los materiales orgánicos estabilizados de acuerdo con la invención pueden existir en forma sólida, por ejemplo como placas, barras, revestimientos, láminas, películas, cintas, fibras, granulados o polvos, o bien en forma líquida, por ejemplo como soluciones, emulsiones o dispersiones.

La cantidad del estabilizador empleada según el método de la presente invención variará, desde luego, dependiendo del modo de aplicación, el compuesto empleado y la naturaleza del material orgánico a tratar. Sin embargo, generalmente se logran resultados satisfactorios cuando se emplea el estabilizador en una cantidad entre un 0,01% y un 5%, preferiblemente entre un 0,05 y un 1% en peso con respecto al material orgánico a tratar.

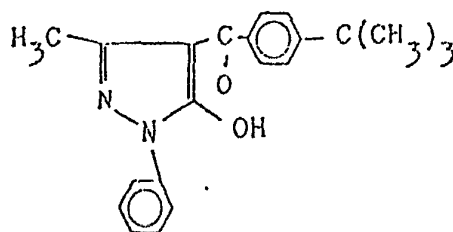
Para la estabilización de materiales orgánicos, los compuestos de fórmula I pueden emplearse en forma de formulaciones junto con agentes de carga o coadyuvantes inertes. Tales formulaciones pueden ser en forma de pulimentos, cremas y lociones, destinadas para aplicarse en la superficie del material orgánico para conferirle a éste una capa protectora superficial. Dichas formulaciones también forman





E J E M P L O 1

Se hierve al reflujo, por espacio de 30 minutos, una mezcla de 17,4 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolona (5), 11,2 partes de CaO y 19,6 partes de cloruro de 4-butil terc.-benzoilo en 100 partes de dioxano. La suspensión espesa resultante se vierte en 200 partes de agua, a temperatura ambiente y con agitación. La solución marrón obtenida se acidifica con ácido clorhídrico diluido, el precipitado se filtra con succión, se lava hasta quedar neutro, se seca y se cristaliza de metanol. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula



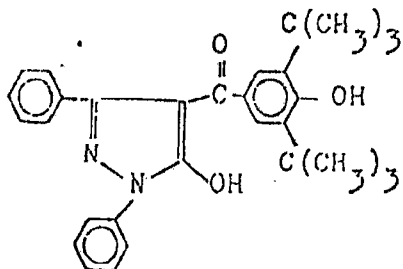
con un P.F.: 107° - 109°C.

Con el fin de producir una sal de níquel, se disuelven 10 partes del compuesto arriba obtenido en 20 partes de metanol y se le añade una cantidad estequiométrica de acetato de níquel. A continuación se calienta la mezcla a 70°C en el transcurso de 30 minutos y luego se la deja enfriar. El precipitado verde se filtra con succión, se lava con metanol/agua 1:1 y se seca a 110°C. P.F.: 205°C. Se obtiene un rendimiento prácticamente cuantitativo.

De manera análoga se obtienen las sales de cinc, de manganeso, de cobalto, de cobre, de calcio o de bario.

E J E M P L O 2

5 Se hierve al reflujo, por espacio de 2 horas, una mezcla de 8,26 partes de 1,3-difenil-pirazolona (5), 3,92 partes de CaO y 9,38 partes de cloruro de 3,5-dibutil terc.-4-hidroxibenzoilo en 100 partes de dioxano. A continuación se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se la vierte en una solución que consta de 50 partes de ácido clorhídrico 2 normal y de 100 partes de hielo/agua. Se filtra el precipitado con succión, se lava hasta quedar neutro y se cristaliza de metanol. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

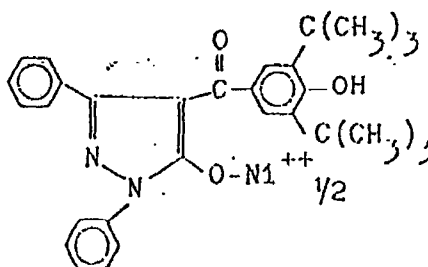


con un P.F. de 187° - 188°C.

E J E M P L O 3

15 Se introducen 3,75 partes de 1,3-difenil-4[3',5'-dibutil terc.-4'-hidroxi]benzoil-5-hidroxi-pirazol en 60 partes de etanol

y la mezcla se calienta a 45°. Luego se añaden, a la misma temperatura, 4 partes de una solución de cloruro de sodio 2 normal. Al cabo de 10 minutos, a la mezcla se le añade una solución de 0,94 parte de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 20 partes de etanol. La solución se vuelve inmediatamente verde y el  $\text{KCl}$  se precipita. Después de dejar reaccionar durante 30 minutos, se separa el  $\text{KCl}$  por filtración y la solución verde se evapora. El residuo sólido se lava con agua, se filtra con succión y se seca a 120°. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

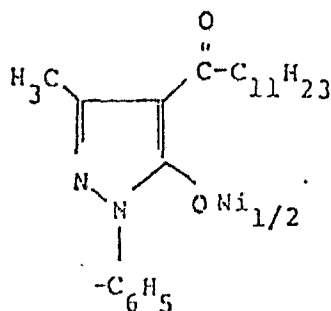


10 con un P.F. de 250°C. La sal de níquel puede producirse en analogía con el Ejemplo 1.

#### E J E M P L O 4

Se introducen, a temperatura ambiente, 34,8 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolona (5) y 13,2 partes de  $\text{CaO}$  en 40,0 partes de dioxano. La mezcla se calienta a 80°C en un baño de aceite. A continuación se gotean, a 75°C y con agitación, 43,7 partes de cloruro de ácido láurico. El cloruro de ácido se agrega en el transcurso de

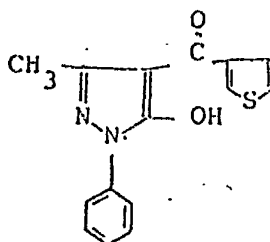
45 minutos. Se incrementa la temperatura a 95°C, y se obtiene una pasta espesa, de color marrón que se puede agitar perfectamente. Después de la adición del cloruro de ácido se deja reaccionar la mezcla durante 1 hora a 80°C y luego se la enfría a 50°C. A continuación se le añaden 100 cc de metanol y 23,0 partes de ácido clorhídrico. Después de la adición del ácido clorhídrico, se agita la mezcla durante 30 minutos y luego se le añaden 24,8 partes de acetato de níquel. Se continúa agitando la mezcla al reflujo por espacio de 30 minutos (temperatura interna: 70°C). El complejo de níquel precipitado se filtra con succión a 50°C, se lava con 1,5 parte de agua hasta quedar libre de halógeno, y luego se lo lava con 30 partes cada vez de metanol y se lo seca a 110°C. P.F.: 144° - 148°C. Se obtiene la sal de níquel del compuesto de fórmula



Operando en analogía con los Ejemplos 1 o 3, se obtienen los complejos de cinc, de cobalto, de manganeso, de cobre, de calcio o de bario correspondientes.

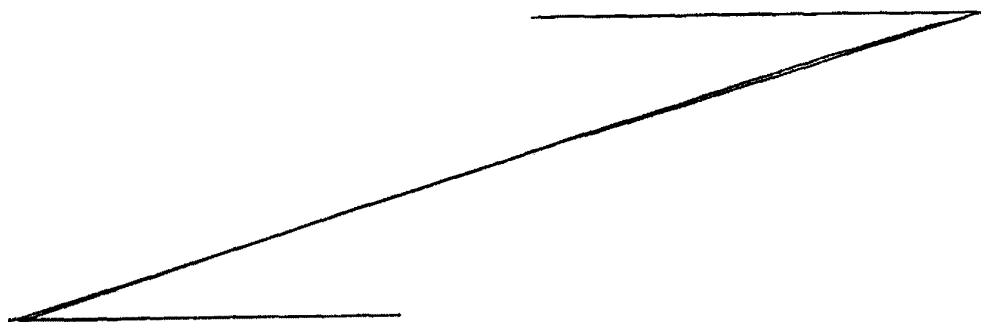
E J E M P L O 5

Una mezcla de 53,3 g de 1-fenil-3-metil-pirazolona (5),  
18,5 g de CaO y 44,0 g de cloruro de ácido tiofen-2-carboxílico se  
introduce en 120 cc de dioxano a 95°C durante el transcurso de 2 ho-  
5 ras. A continuación se enfría la mezcla a 50°C y se le añaden 100 cc  
de metanol y 30 cc de ácido clorhídrico concentrado, después de lo  
cual se agita la mezcla durante otros 30 minutos. A continuación se  
vierte la mezcla en 500 cc de hielo/agua, después de lo cual se ob-  
tiene un precipitado voluminoso. Se filtra dicho precipitado con  
10 succión, se lo lava con agua y se lo cristaliza de metanol. P.F.: 133°-  
136°C. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula



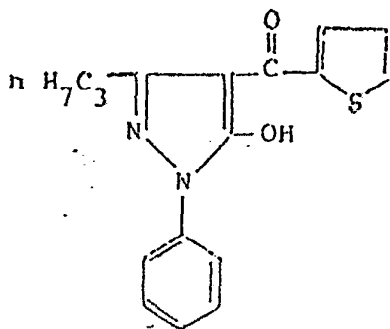
E J E M P L O 6

Una mezcla que consta de 20,2 g de 1-fenil-3-n-propil-  
pirazolona (5) y de 6,2 g de CaO se calienta a 75°C en 80 cc de di-  
15 oxano; a continuación se agregan, por espacio de 15 minutos, a 75°  
y con agitación, 14,7 g de cloruro de ácido tiofen-2-carboxílico,  
con lo cual la temperatura de la reacción sube a 95°C. Se deja reac-



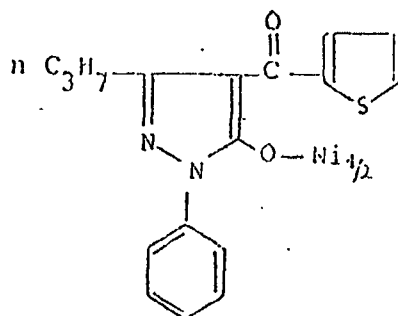
cionar la mezcla a 95° durante 1 hora y luego se destila el dioxano.  
A la masa espesa resultante, de color marrón, se le agregan 100 cc  
de metanol y 10 cc de ácido clorhídrico concentrado, y la mezcla se  
mantiene al reflujo durante 30 minutos. Se obtiene una solución clara,  
5 marrón, la que se vierte en 200 cc de hielo/agua. El producto de la  
reacción precipita. El precipitado se filtra con succión, se lava con  
agua y se cristaliza de etanol.

P.F.: 124° - 128°C. El compuesto obtenido corresponde a la fórmula



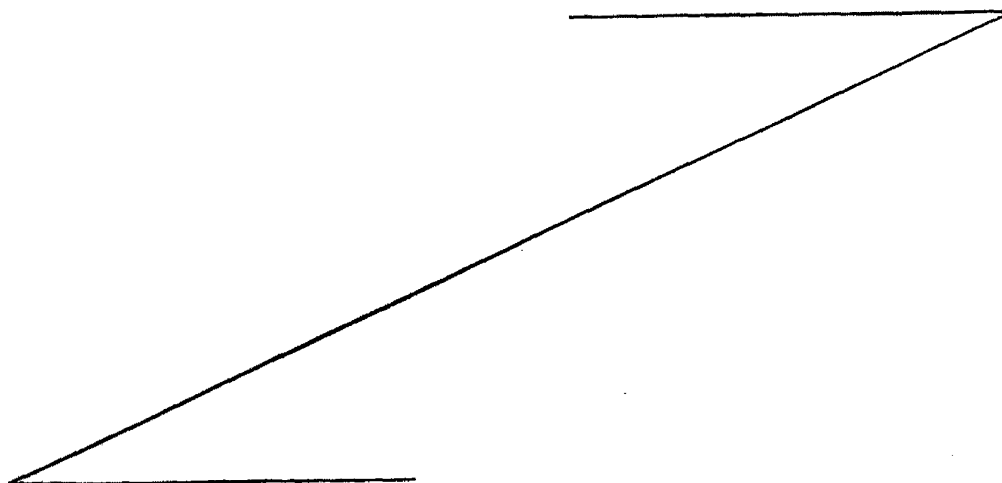
E J E M P L O 7

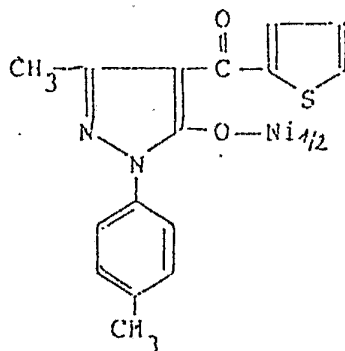
10 5,0 g de acetato de níquel 6H<sub>2</sub>O se añaden, a 45°C, a 12,5 g  
del compuesto obtenido según el Ejemplo 6 en 100 cc de metanol. La  
mezcla se agita durante 1 hora sin ulterior calentamiento. El preci-  
pitado verde se filtra con succión, se lava con agua y se seca a 90°C.  
P.F.: 145° - 155°C. El compuesto obtenido corresponde a la fórmula



E J E M P L O 8

Se añaden, en el transcurso de 30 minutos a 90°C y con agi-  
tación, 14,7 g de cloruro de ácido tiofen-2-carboxílico a 18,3 g de  
1-p-tolil-3-metil-pirazolona (5) y 6,18 g de CaO en 100 cc de dioxano.  
5 A continuación se separa el dioxano por destilación en vacío con chor-  
ro de agua. A la pasta espesa resultante se le añaden luego, a 60°C,  
80 cc de metanol y 10 cc de ácido clorhídrico concentrado y la mez-  
cla se calienta al reflujo por espacio de 30 minutos. A continuación  
se añaden 11,8 g de acetato de níquel 6H<sub>2</sub>O, se agita la mezcla du-  
10 rante otros 30 minutos y luego se la enfría a temperatura ambiente.  
El precipitado verde se filtra con succión, se lava con agua y se se-  
ca. P.F.: 180° - 184°C. El compuesto obtenido corresponde a la fórmula

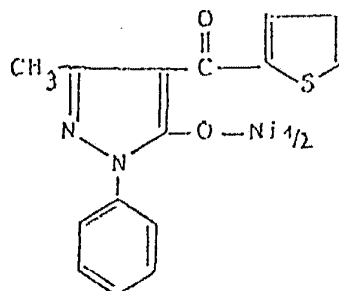




E J E M P L O 9

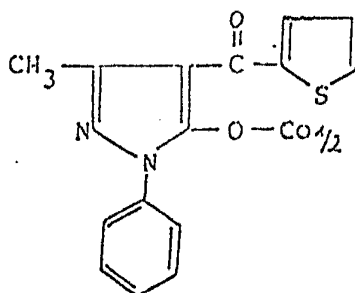
Se agrega, a 45°C, una solución de 1,6 g de hidróxido de sodio en 10 cc de agua a 11,4 g del compuesto obtenido según el Ejemplo 5 en 100 cc de metanol, y la mezcla se agita durante 30 minutos.

5 A la solución amarilla se le añaden luego 4,6 g de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, disuelto en 20 cc de agua. Después de la adición del cloruro de níquel, se obtiene un precipitado verde el que se filtra con succión a temperatura ambiente, se lava con agua y se seca. P.F.: 175° - 180°C. El compuesto obtenido corresponde a la fórmula

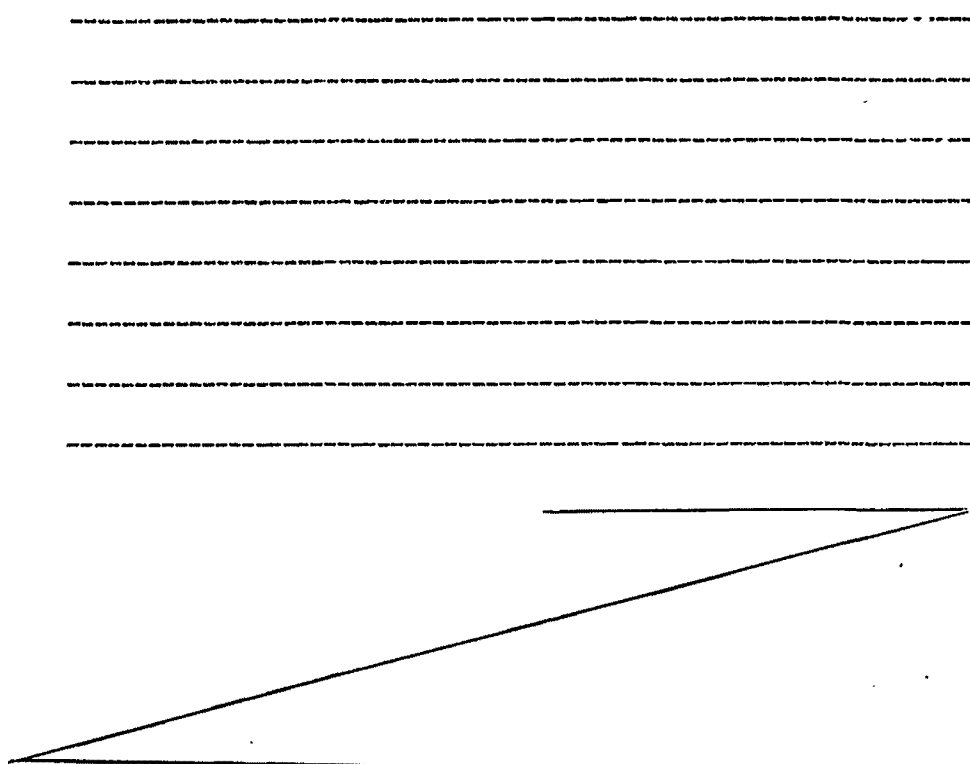


E J E M P L O 10

5,0 g de acetato de cobalto (II) se añaden, agitando a 45°C, a 11,4 g del compuesto obtenido según el Ejemplo 5 en 150 cc de metanol. Después de la adición de la sal, se obtiene un precipitado. El precipitado amarillo se filtra con succión a temperatura ambiente, se lava con agua y se seca. P.F.: 165° - 170°C. El compuesto obtenido corresponde a la fórmula







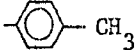


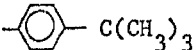




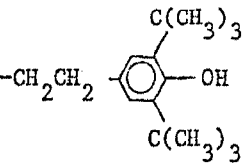


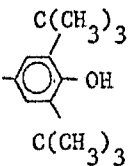


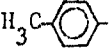



Operando en analogía con las indicaciones dadas en los Ejemplos de 1 a 10, se obtienen los compuestos indicados más adelante en las Tablas 1, 2, 3 y 4.



T A B L A 1

Ejem- plo Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>
11		CH <sub>3</sub>	
12		CH <sub>3</sub>	
13		CH <sub>3</sub>	
14		CH <sub>3</sub>	
15		CH <sub>3</sub>	
16		CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)
17		CH <sub>3</sub>	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> (n)

T A B L A 1 (continuación)

Ejemplo Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>
18		CH <sub>3</sub>	
19			
20			
21			-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)
22			
23			n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
25		CH <sub>3</sub>	
26		CH <sub>3</sub>	
27		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - n	

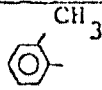
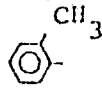
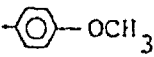
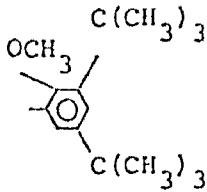
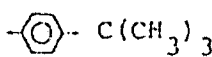
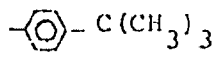


T A B L A 2

Ejemplo Nr.	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	Me
28	CH <sub>3</sub>		Ca
29	CH <sub>3</sub>		Ni
30	CH <sub>3</sub>		Mn
31	CH <sub>3</sub>		Cu
32	CH <sub>3</sub>		Ca
33	CH <sub>3</sub>		Ni
34	CH <sub>3</sub>		Cu
35	CH <sub>3</sub>		Ni



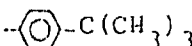
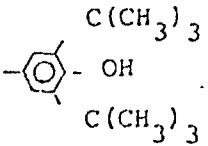
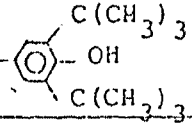

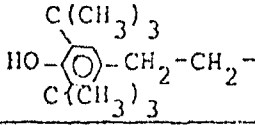

T A B L A 2 (continuación)

Ejemplo Nr.	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	Me
36	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	Cu
37	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	Mn
38	CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	Ni
39	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_3 \\   \\ \text{-H}_2\text{C-H}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	Ni
40	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_3 \\   \\ \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	Cu
41	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_3 \\   \\ \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	Zn
42	CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ni
43	CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Mn


T A B L A 2 (continuación)

Ejemplo Nr.	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	Me
44	CH <sub>3</sub>		Mn
45	CH <sub>3</sub>		Zn
46	CH <sub>3</sub>		Ni
47	CH <sub>3</sub>		Ni
48	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Ni
49	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Mn
50	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Zn
51	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>		Ni
52	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>		Mn
53		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	Ni
54		C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n)	Ni

T A B L A 2 (continuación)

Ejemplo Nr.	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	Me
55		nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Mn
56			Zn
57	do.	do.	Mn
58	do.	do.	Cu
59	do.		Ni
60	do.		Mn
61	do.	do.	Zn
62	do.	H <sub>3</sub> C- 	Mn
63	do.		Ni
64	CH <sub>3</sub>		Ni
65	do.	do.	Cr
66	do.	do.	Zn

T A B L A 2 (continuación)

Ejemp. Nr.	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	Me
67	ClH <sub>3</sub>		Mn
68	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	do.	Ni
69	do.	do.	Zn
70	do.	do.	Co
71	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	Cu
72	do.	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	Ni
73	do.	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	Cu
74	do.	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	Ni
75	do.	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	Cu
76	do.	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	Ni





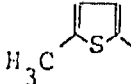
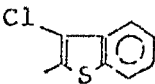

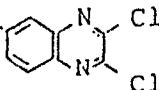
T A B L A 3

Ejemplo Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>
77			
78	do.	do.	
79	do.	do.	
80	do.	CH <sub>3</sub> -	
81		CH <sub>3</sub> -	do.
82		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	do.

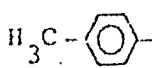
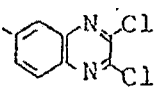

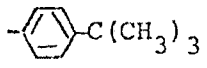
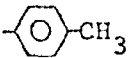

T A B L A 4

Ejemplo Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	Me	R <sub>2</sub>
83		CH <sub>3</sub>	Zn	
84	do.	do.	Mn	do.
85	do.	do.	Ca	do.
86	do.	do.	Cu	do.
87	do.	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Mn	do.
88	do.	do.	Zn	do.
89	do.	do.	Cr	do.
90		CH <sub>3</sub>	Cr	do.
91	do.	do.	Mn	do.
92	do.	do.	Zn	do.
93			Ni	

T A B L A 4 (continuación)

Ejemplo Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	Me	R <sub>2</sub>
94			Mn	
95	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ni	do.
96	CH <sub>3</sub>	do.	Cr	do.
97		do.	Ni	
98	do.	do.	Cr	do.
99	do.	do.	Mn	do.
100	do.	do.	Ni	
101	do.	do.	Mn	do.
102	do.	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	II	do.
103	do.	do.	Ni	do.
104	do.	do.	Mn	do.
105		CH <sub>3</sub>	Ni	
106	do.	do.	Zn	do.

T A B L A 4 (continuación)

Ejemp. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	Me	R <sub>2</sub>
107		CH <sub>3</sub>	Ni	
108	do.	do.	Zn	do.
109	do.	do.	Mn	do.
110		do.	Ni	do.
111	do.	do.	Zn	do.
112	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ni	
113		CH <sub>3</sub>	Ni	
114	do.	do.	Zn	do.
115	do.	do.	Co	do.

Ejemplo de aplicación

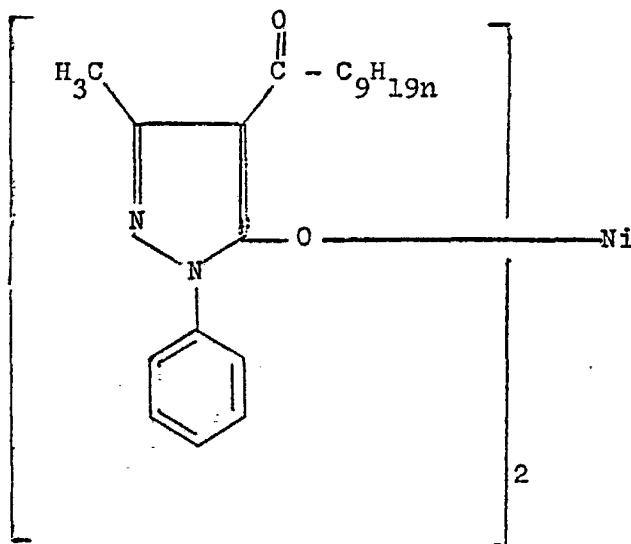
En un laminador se mezclan homogénea-  
mente, a 180º, 5 muestras de polipropileno sin estatilizar  
junto con un 0,5% en peso del compuesto obtenido según los  
5 Ejemplos números, 25, 28, 43, 52, así como del compuesto  
obtenido según el Ejemplo 9, respectivamente, y luego se  
extrusionan hojas de 0,3 mm de espesor. Dichas hojas se  
someten, en una prueba de resistencia a las influencias  
climáticas según el método operatorio de De La Rue, a  
10 una evaluación de sus resistencia a la luz. La prueba se  
realiza bajo buena aeración a 40º y bajo un 75% de humedad  
relativa, con 16 lámparas solares y 16 lámparas negras de  
la sociedad Philips. Procediendo de la misma manera, se  
sometieron al mismo ensayo climático muestras de hojas de  
15 cloruro de polivinilo sin estabilizar así como una hoja  
conteniendo un 0,5% del compuesto según el Ejemplo 17 en  
la Tabla 1.

Resultados análogos fueron obtenidos en  
polietileno, los terpolímeros acrilonitrilo/butadieno/  
20 estireno, polietileno tereftalato, acetobutirato de celu-  
losa, poliamida 6, poliestireno, policarbonato y poliure-  
tano.

E J E M P L O 1 1 6

Se introducen 34,8 partes de 1-fenil-3-  
25 metilpirazolona (5) y 13,2 partes de CaO en 40,0 partes  
de dioxano a temperatura ambiente. Entonces se calienta  
la mezcla en un baño de aceite hasta 80ºC. A los 75ºC,  
se añaden 38,0 partes de ácido cáprico gota a gota y  
con agitación a lo largo de 45 minutos. La temperatura  
30 incrementa hasta 95ºC para resultar en una pasta marrón

espesa, fácil de agitar. Después de la adición del cloruro ácido, se permite que la mezcla siga reaccionando a 80°C durante 1 hora. Entonces se enfria la mezcla hasta 50°C, se añaden 100 ml de metanol y 23,0 partes de ácido clorhídrico, y se agita la mezcla durante 30 minutos. Entonces se transfieren 24,8 partes de acetato de níquel a la mezcla y se efectúa agitación durante 30 minutos a 70°C. Se filtra y elimina el complejo de níquel precipitado a 50°C, se lava con 1,5 partes en peso de agua destilada, se lava dos veces con 30 partes de etanol cada vez y se seca a 110°C. Cuando se sigue el procedimiento arriba detallado, se obtiene un producto que contiene entre 0 y 2 moles de agua de cristalización y tiene la siguiente fórmula:



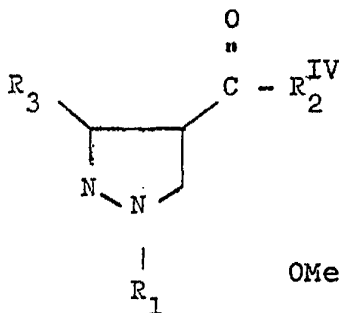
Punto de fusión: 158-162°C.

N O T A .-

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 de-

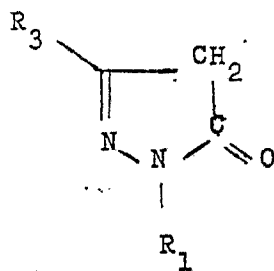
5      talle en cuanto no alteren su principio fundamental; tam-  
bién se hace constar, que el invento corresponde a solici-  
tudes de patentes, presentadas en Suiza nos. 3514/73, de  
fecha de 9 de marzo de 1.973, 9249/73, de fecha de 25 de  
junio de 1.973, y 235/74, de fecha de 9 de enero de 1.974,  
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los  
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constitu-  
ye la esencia del referido invento y por lo que se solicita  
10      Patente de Invención por 20 años en España, sobre PROCEDI-  
MIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE PIRAZOL; carac-  
terizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de  
compuestos de pirazol, de fórmula Ie:



20      en la que R<sub>1</sub> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>); cicloalquilo  
(C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>); cicloalquil-(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>); alquil-  
(C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub>)-tioalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub>) con C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> en total; ciclo-  
alquil-(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tioalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) con C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>  
25      en total; aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>); aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) sustituido  
en el núcleo arílico por uno o dos grupos hidroxilo, uno o  
dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), cicloalquilo (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) y/o por  
cicloalquil-(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>); fenilo; fenilo sus-  
tituido por 1 a 3 átomos de halógeno, ciano, uno o dos gru-  
30      pos hidroxilo, uno o dos grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), uno o dos

grupos alcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), fenilo,  $-SO_3H$  y/o un radical  $R_4-O-$  o  $R_4-SO_2-$ , en donde  $R_4$  significa fenilo o fenilo sustituido por uno o por dos grupos alquilo ( $C_1-C_8$ );  $R_2^{IV}$  significa alquilo ( $C_8-C_{18}$ ); un cicloalquilo ( $C_6-C_8$ ; aralquilo ( $C_7-C_{10}$ ); aralquilo sustituido en el núcleo arílico por hidroxilo y/o por uno o dos grupos alquilo ( $C_1-C_6$ ); fenilo; fenilo sustituido por 1 o por 2 átomos de halógeno, un grupo hidroxilo, uno o dos grupos alquilo o alcoxi ( $C_1-C_8$ ) y/o por fenilo por 1 a 3 sustituyentes en total, y, cuando está exclusivamente sustituido por halógeno, lleva 2 sustituyentes halógeno; un radical furano, tiofeno, benzotiofeno, indol, piridino o quinoxalino, sin sustituir o sustituidos por 1 o 2 átomos de halógeno, uno o dos grupos alquilo o alcoxi ( $C_1-C_4$ ) con 1 o 2 sustituyentes en total;  $R_3$  tiene uno de los significados indicados para  $R_1$ , o bien significa ciano o  $-COOR_5$ , en donde  $R_5$  significa alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), cicloalquilo ( $C_5-C_{12}$ ), cicloalquil- ( $C_5-C_{11}$ )-alquilo ( $C_1-C_7$ ), fenilo o fenilo sustituido por hidroxilo y/o por uno a dos grupos alquilo ( $C_1-C_8$ ), y Me significa hidrógeno o un equivalente de un ion de metal bivalente; caracterizado porque se condensa un compuesto de fórmula III,



III

em fia que  $R_1$  y  $R_3$  se definen como anteriormente, con un compuesto de fórmula II



5

en la que  $R_2^{IV}$  se define como anteriormente y, cuando Me significa un equivalente de un ion de metal, se convierte el producto resultante en la sal Me correspondiente.

10

2a.- Procedimiento para la obtención de compuestos de pirazol; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado.

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 MAR. 1976

SANDOZ A.G.

GOMEZ ACEVEDO Y ENRIQUE  
p. p. Firmador: L. Gacto Ferrández

