

No. 439.242

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG

Residente: CH-4002 BASLE, Suiza

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE NUEVOS DERIVADOS DE 1,3-DIHIIDROCARBIL-  
PIRAZOL.

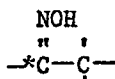
Prioridad: De la solicitud de patente suiza 9418/74  
del 9-7-74.

-----

La presente invención se refiere a derivados de compuestos de pirazol que son apropiados para la estabilización de materias orgánicas contra los efectos degradantes de la luz ultravioleta.

La presente invención proporciona, por lo tanto, compuestos de 1,3-dihidrocarbíl-pirazol, que tienen un grupo 5-hidroxilo en forma libre o en forma de sal de níquel, y que se caracterizan porque llevan un grupo cetoxi-imino enlazado directamente a la posición 4 del ciclo pirazólico por el átomo de carbono funcional del grupo cetoxi-imino.

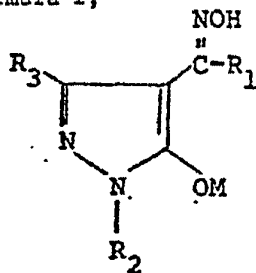
Para excluir cualquier duda, por el término "grupo cetoxi-imino" se entiende un grupo de fórmula



en el que el átomo de carbono \*C es el átomo de carbono funcional del grupo cetoxi-imino.

Como puede apreciarse, los diversos sustituyentes en el ciclo pirazólico y cualquier sustituyente en tales sustituyentes, deberían seleccionarse de modo que no perjudiquen las propiedades de estabilización contra la luz ultravioleta, ni la estabilidad de los compuestos. La selección de tales sustituyentes forma parte de los conocimientos generales en el arte de estabilizadores ultravioleta.

Una clase preferida de los compuestos de pirazol a partir de la clase de compuestos arriba indicados, son los compuestos que corresponden a la fórmula I,



en la que  $R_1$  significa alquilo  $C_5-C_{17}$ ; fenil-alquilo  $C_1-C_4$ ,  
en el que el radical fenilo es sin sustituir o  
está sustituido por un máximo de cuatro susti-  
tuyentes que se seleccionan entre uno o dos gru-  
5 pos hidroxilo y uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_6$ ;  
fenilo sin sustituir o sustituido por un máximo  
de tres sustituyentes que se seleccionan entre  
1 a 3 átomos de halógeno, un radical hidroxilo,  
uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_8$ , uno o dos ra-  
10 dicales alcoxi  $C_1-C_8$  y un radical fenilo; o si-  
gnifica 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo,  
2-benzotienilo o 3-benzotienilo, siendo que cual-  
quiera de dichos radicales heterocíclicos es sin  
sustituir o está sustituido por 1 o 2 átomos de  
15 halógeno o por un radical alquilo  $C_1-C_4$ ,

cada una de  $R_2$  y  $R_3$  significa, independientemente la una de la  
otra, alquilo  $C_1-C_8$  o un radical fenilo, siendo  
tal radical fenilo sin sustituir o estando susti-  
tuido por un máximo de cuatro sustituyentes que  
20 se seleccionan entre 1 o 2 átomos de halógeno y  
uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_4$ ,

y M significa hidrógeno o un equivalente de níquel.

En la anterior definición de la fórmula I, se ha de enten-  
der que cualquier radical alquilo, bien como tal, bien como parte de  
25 un radical alcoxi o fenilalquilo, puede ser en cadena lineal o rami-

ficada cuando contiene 3 o más átomos de carbono, y puede ser primario o secundario. Cualquiera de tales radicales que contiene 4 o más átomos de carbono puede ser adicionalmente terciario.

5 Por halógeno se entiende flúor, cloro o bromo, prefiriéndose el cloro.

Cuando  $R_1$  significa alquilo, éste contiene preferiblemente 6 a 17 átomos de carbono, de preferencia 8 a 15 átomos de carbono, y de mayor preferencia 9, 11 o 15 átomos de carbono.

10 Cuando  $R_1$  significa un radical fenilo en caso dado sustituido, se prefiere que éste quede sin sustituir. Sin embargo, cuando tal radical fenilo está sustituido, se prefiere que lleve hasta un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre un átomo de cloro, un radical hidroxilo en la posición para, uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_4$  y uno o dos radicales alcoxi  $C_1-C_4$ , de preferencia lleva un solo sustituyente alquilo  $C_1-C_4$ , y de mayor preferencia lleva un radical butilo terciario.

$R_1$  es preferiblemente alquilo o un radical fenilo en caso dado sustituido, de mayor preferencia alquilo.

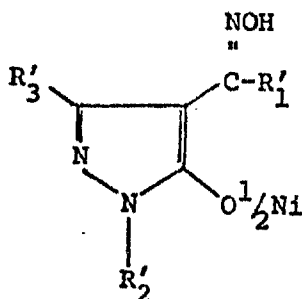
20 Cuando  $R_2$  o  $R_3$  significa alquilo, éste contiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y es, de preferencia, metilo.

Cuando  $R_2$  o  $R_3$  significa un radical fenilo en caso dado sustituido, éste queda preferiblemente sin sustituir. Sin embargo, cuando tal radical fenilo está sustituido, se prefiere que lleve uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_4$ .

$R_2$  significa, independientemente, alquilo o un radical fenilo sin sustituir, de preferencia un radical fenilo sin sustituir, y  $R_3$  significa preferiblemente alquilo o un radical fenilo sin sustituir, de preferencia alquilo, y en particular metilo.

M significa preferiblemente un equivalente de níquel.

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ia,

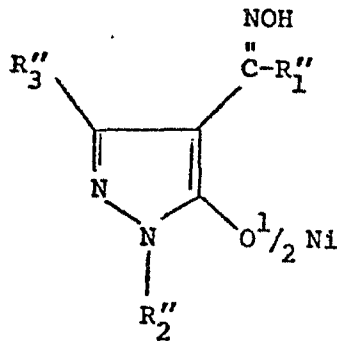


Ia

en la que  $R'_1$  significa alquilo  $C_6-C_{17}$  o un radical fenilo sin sustituir o sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre un átomo de cloro, un radical p-hidroxilo, uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_4$  y uno o dos radicales alcoxi  $C_1-C_4$ , y cada una de  $R'_2$  y  $R'_3$  significa, independientemente la una de la otra, alquilo  $C_1-C_4$  o un radical fenilo sin sustituir o sustituido por uno o dos radicales

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Una clase preferida de los compuestos de fórmula Ia son los compuestos que corresponden a la fórmula Ib,



Ib

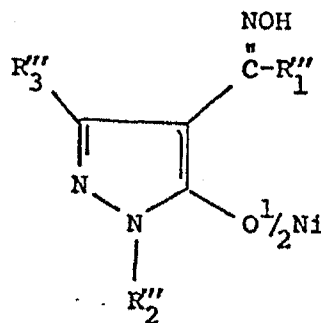
5

en la que R''<sub>1</sub> significa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> o un radical fenilo sin sustituir o sustituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

cada una de R''<sub>2</sub> y R''<sub>3</sub> significa, independientemente la una de la otra, metilo o un radical fenilo sin sustituir.

10

Una clase preferida de los compuestos de fórmula Ib son los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,



Ic

en la que  $R_1'''$  significa alquilo  $C_8-C_{15}$  o un radical fenilo  
sin sustituir o sustituido por un radical alquilo

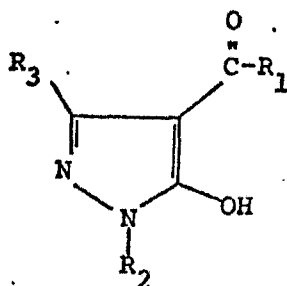
$C_1-C_4$ ,

$R_2'''$  significa fenilo sin sustituir,

5 y  $R_3'''$  significa metilo.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la  
producción de un compuesto de pirazol según la invención, tal como  
descrito anteriormente, caracterizándose dicho procedimiento porque  
se reacciona el compuesto de pirazol correspondiente, en el que la  
10 posición 4 está ocupada por un grupo ceto directamente enlazado a  
dicha posición 4 por el átomo de carbono del grupo carbonilo, con  
hidroxilamina en forma de base libre o en forma de sal de adición de  
ácido, y, en caso de que se requiera, el grupo 5-hidroxilo libre se  
convierte en la forma de sal de níquel.

15 Un ejemplo del procedimiento de la invención arriba descri-  
to es un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula  
I, según definida más arriba, el que se caracteriza porque se reaccio-  
na un compuesto de fórmula II,



II

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como definidas más arriba, con una hidroxilamina en forma de base libre o en forma de sal de adición de ácido, y, en caso de que se requiera, el grupo 5-hidroxilo libre se convierte en la forma de sal de níquel.

5                   Entre las sales de hidroxilamina apropiadas que pueden utilizarse en lugar de la base libre en el procedimiento según la invención, se incluyen el clorhidrato, el bromhidrato, el acetato, el sulfato y el tartrato.

10                   Las condiciones de reacción adoptadas para el citado procedimiento pueden ser las normalmente utilizadas para la conversión de un grupo carbonilo en su derivado de oxima, y, en los casos en los que el grupo 5-hidroxilo libre se ha de convertir en la forma de sal de níquel, se adopta un procedimiento habitual para efectuar tal conversión.

15                   Los compuestos de fórmula II utilizados como materias de partida en el ejemplo particular del procedimiento de la invención indicado más arriba, pueden producirse de manera habitual partiendo de materias iniciales conocidas o de materias iniciales producidas mediante procedimientos análogos a los empleados para la producción  
20 de materias de partida conocidas.

La presente invención proporciona además un procedimiento para la estabilización de una materia orgánica contra los efectos degradantes de la luz ultravioleta, caracterizándose porque "se trata" la materia orgánica con un compuesto pirazólico producido de acuerdo  
25 con la invención. Por el término "tratar", tal como usado aquí, se

entiende tanto la incorporación del compuesto a la materia orgánica, o bien el recubrimiento de dicha materia orgánica en forma de capa protectora, mediante técnicas en sí conocidas.

Entre las materias orgánicas apropiadas que pueden tratarse mediante el procedimiento de la presente invención se incluyen las sustancias naturales, tales como caucho, celulosa, lana y seda, y las materias plásticas, en particular poliolefinas, por ejemplo polietileno y polipropileno, poliésteres, cloruro de polivinilo, polimetacrilatos de metilo, óxido de polipropileno, óxidos de polifenileno, poliuretano, poliestireno, acetobutirato de celulosa, poli-  
10 amidas, por ejemplo nylon, poliacrilonitrilo, policarbonato, los copolímeros de los polímeros antes mencionados, y los terpolímeros ABS.

De preferencia, los compuestos pirazólicos preparados de acuerdo con la invención se utilizan para la estabilización de polietileno, polipropileno, poliésteres, en particular politereftalato de etileno, cloruro de polivinilo, policarbonato, poliamida, poliuretano, acetobutirato de celulosa, poliestireno, poliacrilonitrilo, copolímeros de estireno y acrilonitrilo y de estireno y butadieno, terpolímeros ABS y terpolímeros de éster acrílico/estireno/acrilonitrilo.  
20

De acuerdo con una primera variante del procedimiento de la presente invención, se mezcla íntimamente el compuesto pirazólico con la materia orgánica a tratar, por ejemplo una materia plástica, tal como polipropileno, preferiblemente en forma granulada, en un  
25

amasador o en otro aparato mezclador adecuado, y luego se extrusiona la materia.

De acuerdo con una segunda variante del procedimiento de la presente invención, particularmente apropiada para la estabilización de materias poliméricas o copoliméricas, se mezcla el compuesto pirazólico con el(los) monómero(s) y/o el prepolímero apropiado antes de la polimerización o copolimerización.

Después de la polimerización o copolimerización, la materia contiene el compuesto distribuido homogéneamente y puede seguidamente transformarse en la forma final mediante extrusión, moldeo u otro procedimiento de elaboración.

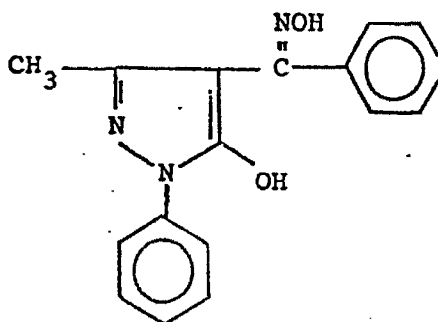
Con el fin de mejorar las propiedades, las materias orgánicas pueden tratarse también con otros aditivos además de los compuestos pirazólicos según la invención, por ejemplo con otros estabilizadores o co-estabilizadores, por ejemplo para proteger dichas materias contra los efectos degradantes del oxígeno, del calor y/o de la luz ultravioleta.

La cantidad del compuesto de pirazol utilizada para la estabilización según el procedimiento de la presente invención variará naturalmente, dependiendo de diversos factores, entre los cuales se incluye el modo de aplicación, el compuesto particular empleado y la naturaleza de la materia orgánica a tratar. Sin embargo, por lo general, se obtienen resultados satisfactorios utilizando el compuesto en una cantidad comprendida entre un 0,01% y un 5%, preferiblemente



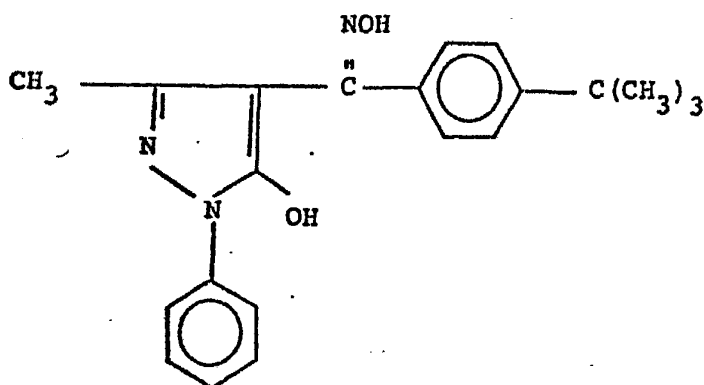
E J E M P L O 1

Se calientan al reflujo durante 15 horas 27,8 partes de  
1-fenil-3-metil-4-benzoil-pirazol-5-ona, 7,0 partes de clorhidrato  
de hidroxilamina y 16,0 partes de trietilamina en 100 partes de  
5 metanol. Seguidamente se destila el metanol, al aceite pardo perma-  
neciente se añaden 300 partes de agua, y la mezcla se agita duran-  
te 15 minutos, después de lo cual se inicia la precipitación. El  
precipitado resultante se recoge por filtración, se lava con agua  
y se cristaliza de metanol. Se obtiene un polvo amarillo pálido,  
10 con un punto de fusión de 167° - 169°C, el que corresponde a la fór-  
mula



E J E M P L O 2

Se procede de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1,  
pero en lugar del compuesto 4-benzoilo correspondiente se utiliza  
15 1-fenil-3-metil-4-(4-butyl terc.-benzoil)-pirazol-5-ona. Se obtiene  
el compuesto de fórmula,

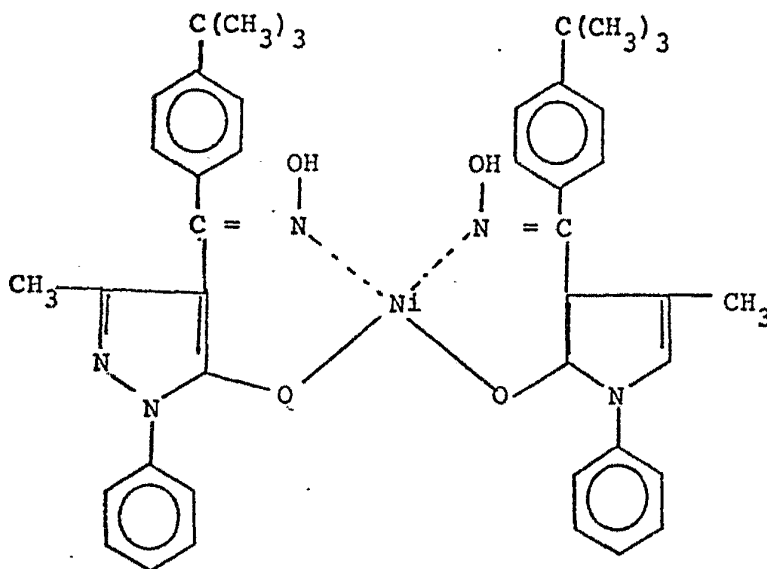


con un punto de fusión de 172° - 173°C.

E J E M P L O 3

A una solución de 15,5 partes del compuesto que figura en el Ejemplo 2 en 100 partes de metanol se añaden, mientras se hierve bajo reflujo, 3,74 partes de acetato de níquel tetrahidratado. Un precipitado verde viene a producirse inmediatamente. Dicho precipitado se recoge por filtración, a temperatura ambiente, se lava, primeramente con metanol y luego con agua, y se seca. Se obtiene un polvo verde brillante, con un punto de fusión de >250°C, el que corresponde a la fórmula

10



EJEMPLOS 4 a 12

Seguindo los procedimientos descritos en los Ejemplos 1 y 3 y utilizando las materias de partida apropiadas, se producen los compuestos indicados en la Tabla siguiente.

---

---

---

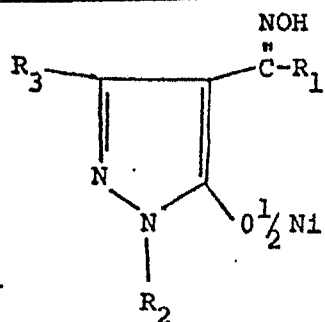
---

---

---

---

---



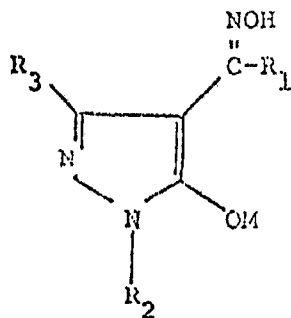
Ejemplo - No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P.F. °C
4	fenilo	fenilo	CH <sub>3</sub>	>200
5	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	"	"	~130
6	n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	"	"	~150
7	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	"	"	~160
8	fenilo	p-metil- fenilo	"	>200
9	"	p-cloro- fenilo	"	>200
10	"	fenilo	fenilo	>200
11	p-metoxi- fenilo	"	"	>200
12	tienilo	"	"	>200



En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de 1,3-dihidrocarbil-pirazol de fórmula I,



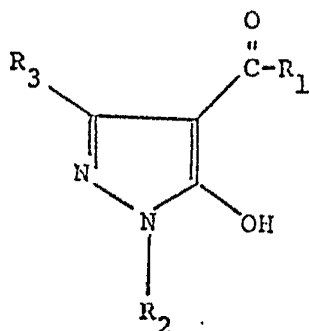
I

en la que R<sub>1</sub> significa alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>; fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en el que el radical fenilo es sin sustituir o está sustituido por un máximo de cuatro sustituyentes que se seleccionan entre uno o dos radicales hidroxilo y uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; fenilo sin sustituir o sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre 1 a 3 átomos de halógeno, un radical hidroxilo, uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, uno o dos radicales alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y un radical fenilo; o significa 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-benzotienilo o 3-benzotienilo, siendo cada uno de dichos radicales heterocíclicos sin sustituir o estando sustituidos por 1 ó 2 átomos de halógeno o por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

cada una de R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significa, independientemente

la una de la otra, alquilo  $C_1-C_8$  o un grupo fenilo, siendo tal grupo fenilo sin sustituir o estando sustituido por un máximo de cuatro sustituyentes que se seleccionan entre 1 ó 2 átomos de halógeno y uno o dos radicales alquilo  $C_1-C_4$ ,

y M significa hidrógeno o un equivalente de níquel caracterizándose el procedimiento porque se reacciona un compuesto de fórmula II,



II

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como definidas más arriba, con hidroxilamina en forma de base libre o en forma de sal de adición de ácido, y, en caso de que se requiera, el grupo 5-hidroxilo se convierte en la forma de sal de níquel:

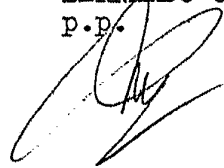
2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE 1,3 DIHIDROCARBIL-PIRAZOL.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de Julio de 1975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25