



cas de mayor número de eslabones no era posible, ó que esas cadenas serían muy inestables.

Se ha observado, sin embargo, que toda una serie de cetonas cíclicas que tengan más de nueve átomos de carbono, en el núcleo, se puede preparar fácilmente por los métodos conocidos para la preparación de las cetonas. El empleo del cerio y del torio es particularmente favorable para la preparación de esas cadenas cíclicas.

Esas combinaciones no son solamente tan estables por lo que respecta á unos agentes ácidos, y de una temperatura alta, como las combinaciones hexa ó pentacarbocíclicas, sino que ofrecen mayor resistencia que los sistemas cíclicos inferiores á una condensación interna bajo la influencia de reactivos alcalinos.

Las expresadas nuevas cetonas pueden hallar empleo en la perfumería, puesto que tienen un olor característico. La ciclopentadecanona y las cetonas inmediatas poseen, en particular, un perfume de almizcle, que permite utilizarlas para substituir de una manera perfecta al almizcle natural.

Investigaciones hechas por nosotros han demostrado que las substancias odoríferas del almizcle y de la algalia son muy parecidas á las de las referidas nuevas cetonas.

El objeto del invento lo constituye un procedimiento para la preparación de cetonas carbocíclicas, que tengan un núcleo de más de nueve átomos de carbono, procedimiento que consiste en someter á la ciclización los ácidos polimetileno-dicarbónicos correspondientes, ó sus derivados alcoholados.



He aquí algunos ejemplos de ejecución del procedimiento:

EJEMPLO 1. - La sal de torio del ácido decano-1,10-dicarbónico se calienta, con preferencia en el vacío, entre 300 y 400°, y el destilado que de ello resulta se somete á la destilación fraccionada. La ciclo-undecanona se puede separar de las partes que hagan la destilación entre 90 y 140°, a 12 m/m, por destilación fraccionada repetidas, ó por su semicarbazona que se funde después de la purificación entre 199 y 200°. La cicloundecanona es sólida á la temperatura ordinaria, pero su punto de fusión es bajo. Hierve á los 110° con 12 mm. Oxidada por el ácido crómico proporciona el ácido nonano-1,9-dicarbónico.



EJEMPLO 2. - La sal de torio del ácido undecano-1,11-dicarbónico se somete á la ciclización lo mismo que en el ejemplo anterior. La ciclo-dodecanona que se obtiene es una substancia que hierve hacia los 126 á 128° (12 m/m), se solidifica á baja temperatura, y da una semicarbazona que se funde hacia los 226 ó 227°. Por oxidación con el ácido crómico da ácido decano-1,10-dicarbónico.

EJEMPLO 3. - La sal de torio del ácido dodecano-1,12-dicarbónico se somete también á la ciclización de la manera expuesta en el ejemplo 1. La ciclotridecanona que se obtiene es un cuerpo que hierve entre los 130 y 140° (12 mm), se solidifica á baja temperatura, y da una semicarbazona que se funde entre los 207 y 208°. Esa cetona da por oxidación con el ácido crómico el ácido undecano-1,11-dicarbónico.

EJEMPLO 4. - La sal de torio del ácido tridecano-1,13-dicarbónico, lo mismo que en el ejemplo

1, se somete á la ciclización. La ciclotetradecanona hierve entre los 152 y 154° (12 mm), se funde entre los 44 y 45° , y da una semicarbazona que se funde entre los 198 y 200°. Por oxidación de la cetona con el ácido crómico se forma ácido dodecano-1,12-dicarbónico.

EJEMPLO 5. - La sal de torio del ácido tetradecano-1,14-dicarbónico se somete á la ciclización lo mismo que ya se ha expuesto en el ejemplo 1. La ciclopentadecanona hierve entre los 119 y 120°, aproximadamente, (0,3 mm.), se funde hacia los 63 ó 64°, y proporciona una semicarbazona cuyo punto de fusión es entre los 187 y 188°. Por oxidación con el ácido crómico se forma ácido tridecano-1,13-dicarbónico.

EJEMPLO 6. - La sal de cerio del ácido tetradecano-1,14-dicarbónico se somete á la ciclización del mismo modo descrito en el ejemplo 1, y proporciona una cetona que después de la purificación tiene las propiedades que se citan en el ejemplo 5.

EJEMPLO 7. - El ácido tetradecano-1,14-dicarbónico, se dirige, con preferencia en el vacío, hacia el óxido de torio, caliente hasta la temperatura de entre 300 y 400° ó calentado con mezcla de óxido de torio á la misma temperatura. Así se obtiene la ciclopentadecanona que se purifica como en el ejemplo 5.

EJEMPLO 8. - La sal de torio del ácido hexadecano-1,16-dicarbónico se somete también á la ciclización lo mismo que en el ejemplo 1. La cicloheptadecanona que se logra hierve entre los 143 y 145° (0,3 mm.), se funde entre los 63 y 64°, y da una semi-



carbazona que á su vez se funde aproximadamente entre los 190 y 191? Por oxidación de la cetona con el ácido crómico se forma ácido pentadecano-1,15-dicarbónico.

Esta solicitud, que corresponde á la presentada en Suiza en 16 de junio de 1924, bajo el número 29.293, se acoge á los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

-o- N O T A -o-

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



1º - Un procedimiento para la preparación de cetonas carbocíclicas que tengan un núcleo de más de nueve átomos de carbono, que consiste en someter á la ciclización los ácidos polimetilenos-dicarbónicos correspondientes, ó sus derivados alcoilados.

2º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto anterior, para la preparación de la ciclodecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido nonano-1,9-dicarbónico entre 300 y 400º

3º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1º, para la preparación de la cicloundecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido decano-1,10-dicarbónico entre 300 y 400º

4º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1º, para la preparación de la ciclo-dodecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido undecano-1,11-dicarbónico entre los 300 y 400º

5º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1º, para la preparación de la ciclo-

tridecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido dodecano-1,12-dicarbónico entre 300 y 400°

6° - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, para la preparación de la ciclo-tetradecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido tridecano-1,13-dicarbónico, entre 300 y 400°

7° - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, para la preparación de la ciclo-pentadecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido tetradecano-1,14-dicarbónico, entre los 300 y 400°

8° - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, para la preparación de la ciclo-pentadecanona, que consiste en calentar la sal de cerio del ácido tetradecano-1,14-dicarbónico entre 300 y 400°

9° - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, para la preparación de la ciclo-pentadecanona, que consiste en llevar ó dirigir el ácido tetradecano-1,14-dicarbónico, al óxido de torio calentado entre 300 y 400°, ó bien en calentar una mezcla de esos dos cuerpos con esa misma temperatura.

10° - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, para la preparación de la ciclo-hexadecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido pentadecano-1,15-dicarbónico entre 300 y 400°

11° - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, para la preparación de la ciclo-heptadecanona, que consiste en calentar la sal de torio del ácido hexadecano-1,16-dicarbónico, entre 300



y 400º

12º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1º, para la preparación de la ciclo-octadecanona, que consiste en calentar la sal de to-rio del ácido heptadecano-1,17-dicarbónico, entre los 300 y 400º

13º - Un procedimiento para la preparación de cetonas carbocíclicas, que tengan una cade-na cerrada.

Tal y como se ha descrito en la Memo-ria que antecede y con los fines que se han especifi-cao.

Esta Memoria consta de siete hojas es-critas por una sola cara.



Madrid, 15 de Junio de 1925

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder