

115764

UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMBINACIONES CON SILICILOS

Hans Kaufmann

1. El Sr. profesor Dr. Hans Kaufmann, residente en Jena, Alemania, ciudadano alemán, solicita patente de invención por 20 años para España y sus colonias, por:

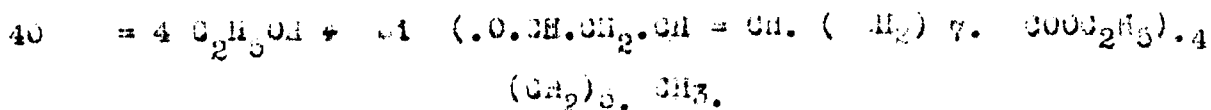
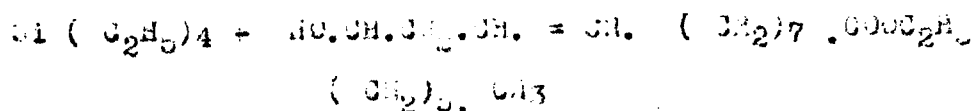
1. Hidroxi-silicatos de ácidos orgánicos (ver el modelo adjunto) (Grupo 4 Clase 40).

10 Son conocidas las combinaciones de silicio con sustancias hidroxiladas orgánicas. Tales combinaciones son insolubles en el agua, o susceptibles de descomponerse con gran facilidad en la solución, desprendiéndose ácido silícico. Los autores desearon a continuación de reconocer, partieron en primer lugar del deseo de sintetizar combinaciones con ácido silícico orgánico que fuesen más resistentes al agua, o bien solubles en una solución alcalina débil, sin descomponerse. Para ello se propuso para ello los derivados de oxácidos, los cuales, combinados  
15 con el silicio, con ayuda del grupo de hidroxilos, aun tuviesen disponibles grupos de carboxilos libres para conseguir sales solubles. Luego se persiguió el objeto de obtener unas combinaciones silícicas, solubles al aceite, empleando para ello óxidos de alta graduación molecular, v. gr. el ácido ricinoléico.  
20 Según Crest el hidrato de ácido silícico no resulta insoluble y expuesto al riesgo de coagularse, al ser aplicado en estado coloidal. Hay que hacer constar que también estas combinaciones podían ser disueltas en agua en presencia de álcalis, mientras que la sustancia básica que contenía sílice, fué regenerada en



25 un medio ácido. La solubilidad en aceite había de revelarse particularmente al tomar oxiféidos que encerraran un grupo de carboxilos, formando un centro de hidratación, cuando por ejem. se tomaron como sustancias básicas v. gr. la sal etérea de los oxiféidos.

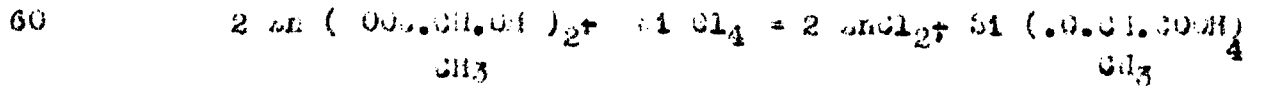
30 Tales sales etéreas son susceptibles de unirse al silicio por transformación por medio de derivados alcohólicos del silicio. Así, v. gr. el oxidato etílico-ácido-ricinoléico (10000) precipita al calentarlo con etilo silícico, originándose un oxidato ácido-silícico del oxidato etílico ácido-ricinoléico. El resi-  
 35 duo del ácido silícico en tales reacciones debe llamarse remanente silícico. La combinación silícica del oxidato etílico ácido-ricinoléico se forma según el esquema reactivo siguiente :



Con mayor facilidad se alcanza el propósito arriba descrito, empleando al efecto combinaciones halógenas de silicio, ante todo de tetracloruro de silicio. Si han de transformarse por reac-  
 45 ción los oxiféidos libres, existe el riesgo de producirse unas reacciones secundarias contrarias, como p. e. la cloruración de los ácidos. Pero se pudo comprobar que cabe transformar ventajosamente sustancias orgánicas hidroxiladas por medio del tetracloruro silícico, empleando simultáneamente sustancias fijadoras  
 50 del ácido, como por ejemplo, la piridina o bien, vino amilífero con oxiféidos, tomando sus sales inorgánicas. Se ha obtenido buen resultado con la reacción por medio de sales, que resultan solubles en disolventes orgánicos, p. e. en sales de cinc, solubles en piridina o en éter. En este caso puede producirse como



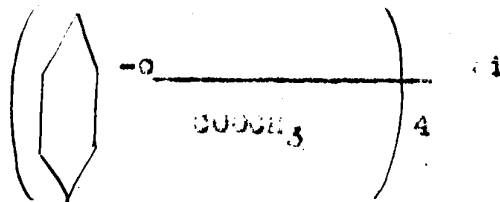
55) resultado final la combinación silícica del ácido libre, en tanto que el cinc aparece en forma de cloruro, o en casos especiales como combinación compleja de cloruro de cinc piridinial. Un ejemplo de este clase se halla descrito mas abajo al producirse el lactato silicifico.



El ácido silicifico-ricinoléico llena el requisito de una mejor estabilidad. Puede disolverse en amoníaco sin que se presente descomposición, transformando la combinación con el amoníaco en otras sales. Mas de esto el grupo de semejantes oxidados no interesados ofrece la ventaja de una fácil obtención de derivados. Así resulta que el ácido silicifico-ricinoléico puede bromarse o iodurarse; también estos derivados dan sales.

70 Otro derivado silicifico de oxidados resultan poco estables en solución acuosa.

No obstante no carecen de valor para fines farmacéuticos, p.e. si son conducidos a aceite, o cuando puedan ser inyectados en soluciones aceitosas, o bien, cuando el óxido mismo desarrolle cierto efecto. Ejemplos de ellos son el O-oxidato etílico-ácido-silicifico-ricinoléico y sus análogos.



Ejemplos.

1) 10 partes de oxidato etílico ricinoléico se calientan junto con 2 partes de étilo silicifico, en combinación, durante



Varias horas a unos 150° R. Luego se destila al vacío el alcohol engendrado, eliminándolo junto con el etilo silícico sobrante, se fija el producto al éter, se lava con agua, se seca con sulfato de sodio anhidro y se destila el disolvente. El óxido etílico ácido silícico-ricinolico representa un óleo con un contenido teórico de 2.13 % silicio. El análisis rinde 2.3 %

2° 40 partes de ácido ricinolico, purificado sobre sulfato de potasio se mezclan con 20 partes de éter y 20 de piridina. Luego se añaden cuidadosamente 8 partes de tetracloruro silícico. Después de haberlo calentado algun tiempo al baño-maria, se eliminan los sobrantes de tetracloruro silícico e hidrocloruro piridinico sobrantes, agitándolo con ácido acético volatilizado. La solución de éter, lavada al agua hasta su reacción neutra, sigue en su tratamiento conforme al ejemplo 1. El ácido silícico-ricinolico es un óleo espeso, poco propenso a ser atacado por álcalis diluidos. Procédese del modo siguiente para transformarlo en sal de potasio:

25 partes de ácido silícico-ricinolico se disuelven en unas 400 partes de amoníaco (al 5%) se añaden 10 partes de cloruro de calcio disueltos en 100 partes de agua, revolviendo la mezcla paulatinamente.

El precipitado completamente blanco que se forma debe lavarse hasta que desaparece toda reacción de cloruro; luego se seca y cristaliza al bencol. El polvo obtenido de una blancura perfecta, carece de sabor peculiar, siendo soluble al alcohol.

El dibromuro del ácido silícico-ricinolico obtenido con inmersión de 3.8 partes de este último y 3.0 partes de bromo al alcohol metílico, bajo refrigeración al hielo es asimismo aceitoso. Puede obtenerse la sal de calcio en solución alcohólica, empleando cloruro de calcio y amoníaco en estado gaseoso. Es de solución difícil al alcohol, pero conserva todavía la solubilidad al bencol.



3. 7 partes de zinc ácido-dióxido- esteárico anhidro se disuelven en 9 partes de piridina y 20 de cloroformo, aditando  
115 bajo refrigeración al hielo 2 partes tetracloruro silícico. Para obtener reacción completa, se calienta por poco tiempo al baño maría evaporando luego los disolventes al vacío. La parte residual sólida se disuelve al alcohol caliente. Enfriando bastante, sale de la solución en forma de cristalización el cloruro  
120 de zinc-piridina, mientras que la legía-madre, una vez destilado el alcohol, deja al vacío ácido silícico-dioxi-esteárico, al principio de forma grasienta, luego gelatinosa.

4. A. 5.6 partes de lactato de zinc absolutamente anhidro, diluido en piridina, se aditan cuidadosamente 3.4 partes de tetracloruro silícico, calentando luego la mezcla hasta completada  
125 la reacción, al baño de aceite a, 120 °. Una vez destilada la cantidad principal de la piridina, al vacío, se lavará al alcohol anhidro. Si se adita ligroína al filtrato alcohólico, se precipita el ácido lacto-salicílico, el cual, lavado repetidas  
130 veces con licroína, acusa casi el mismo contingente de silicio e, que resulta a raíz de la fórmula citada en la descripción que precede. (Obtenido por análisis : 7.44 %. Calculando según la fórmula : 7.35 % )

5. 12 partes de oxidato metílico ácido-salicílico se calientan al baño maría con 3 prtes de tetracloruro silícico hasta que  
135 haya terminado la formación del ácido clorhídrico. Disuélvase el cloroformo - poca cantidad - el producto espeso de la reacción, haciendo el precipitado con eter de petróleo. El oxidato metílico ácido-salicílico sobrante pasa a la legía madre. El remanente puede eliminarse por medio de cloroformo, previa solución  
140 en caliente, por medio de refrigeración subsiguiente. El oxidato metílico ácido silícico-salicílico -O- así obtenido presentó el aspecto de un conjunto cristalino sin punto de fusión determinado, soluble al cloroformo, al alcohol, a la acetona;



145 difícilmente soluble al éter o éter de petróleo no obtuvieron

4.6 % Por calculo segun la formula indicada en la p. 2.ª: 4.5%

6. 8 partes oxidato amilico de feido valfoilico se transforma con 2 partes de tetra cloruro silicico. El producto de reaccion queda sometido al ulterior tratamiento descrito en el ejemplo 3.

150 El oxidato amilico es una masa cristalina sin punto tipico de fusión.

Se solicita que se conceda esta patente bajo la convencion internacional basándose en la patente alemana, N. 4.112.122 IVa/1.ª del 10 de noviembre de 1927.

155 N O T A

La patente cuyo privilegio se solicita para España y sus colonias deberá reger en el procedimiento para obtener combinaciones con silicobis (Grupo 4, Clase 40), siendo lo que se declara como nuevo y de invención propia lo siguiente :



160 1.º Un procedimiento para obtener combinaciones con silicobis caracterizado por el hecho de que se transforman adecuadamente utilizando medios fijadores del feido, oxidantes, o bien sus éteres o sales, por medio del tetra cloruro silicico, o bien, haciendo reaccionar sus éteres con alcoholes silicicos.

165 2.º Un procedimiento para obtener combinaciones con silicobis tal como se ha descrito en la presente memoria.

Consta de 6 hojas mecanografiadas en una sola cara

Barcelona, 13 Noviembre 1929  
JUAN DE LA TORRE

P.P.