



155294

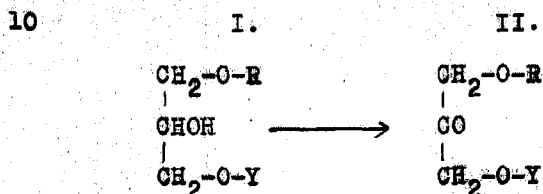
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

a favor de la razón social suiza: J. R. G E I G Y A.-G.
residente en Basilea (Suiza), por: " PROCEDIMIENTO PARA LA
PREPARACION DE ETÉRES-ÉSTERES DE DIOXIACETONA ". -

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente No.155.284 (caso 356) se ha dado a cono-
cer la clase de éteres-ésteres de dioxiacetona así como la
obtención especial de estos compuestos de los éteres halo-
gen-acetonílicos.

5 Ahora bien, se ha encontrado que también se pueden con-
seguir de manera diferente estos éteres-ésteres cetónicos
y eso por oxidación de los éteres-ésteres glicéricos con
grape hidroxílico en posición media libre de la fórmula ge-
neral I



siendo R un radical etéreo cualquiera, e

15 Y un acilo de ácidos orgánicos e inorgánicos exige-
nados.



155294

El procedimiento formulado por el esquema antes citado, es un complemento deseado en ciertos casos y casi imprescindible en casos individuales del otro método de obtención.

20 En éste, para fines de intercambio del átomo halogenado en posición α con oxiacilo, deben ser mantenidas temperaturas alrededor de 100° y más en las que diversos productos de partida halogenados, como los con grupos ariloxi de elevado peso molecular, ya tienden fuertemente a condensaciones intramoleculares.

25 En cambio, en la oxidación de los correspondientes ariléteres-ésteres de glicerina, que transcurre a temperatura baja, no se originan reacciones de ésta índole; Por otra parte, los ésteres libres de halógenos incluso los de ariloxiacetoles con radicales arílicos de elevado peso

30 molecular pueden ser llevados a temperaturas elevadas sin peligro y sin sufrir condensaciones nucleares. Además, es particularmente ventajoso que de acuerdo con el invento se obtienen en una sola operación los ésteres de los mono-éteres de diacetona con ácidos inorgánicos de los correspondientes éteres-ésteres de glicerina, mientras no es factible obtener éstos de un modo tan sencillo en una sola

35 operación (de la misma manera que los ésteres de ácidos carbonílicos) de los éteres halogenoacetónicos por sustitución del átomo halogenado por el anión de un ácido inorgánico.

40 En cuanto a la posibilidad de la ejecución práctica del procedimiento, por falta de indicaciones suficientes no se podía predecir nada sobre oxidaciones comparables; por el hecho de que los éteres glicerinoclorhidrónicos mucho más estables pueden ser oxidados en éteres cloro-acetonílicos, no se podía

45 sacar ninguna conclusión con respecto al comportamiento de los ésteres de ácidos oxigenados de la más diversa naturaleza, es decir de los éteres-ésteres de glicerina de la clase arriba definida.



155294

EJEMPLO 1.-

50 Se disuelven 100 partes de 1-fenoxi-3-acetoxi-propanol-
2 en 300 partes de vinagre glacial, se refrigera a unos 3°
y se mezcla muy lentamente agitando con la solución obtenida
de 32 partes de trióxido crómico, 18 partes de agua y 500
partes de vinagre glacial. Se sigue agitando hasta que cese
55 la reacción en ácido crómico expulsando luego el agua y el
ácido acético en el vacío. El resto es diluido con un poco
de éter o análogo, desacidificado, secado, concentrado y
destilado. El producto, que es un líquido algo amarillento
con punto de ebullición 16 mm 172-174°, es idéntico con el
60 1-fenoxi-3-acetoxi-propanon-2, ya obtenido de manera dis-
tinta. Hirviendo durante varias horas su disolución alcohó-
lica bajo reflujo, a parte del éster acético se obtiene el
fenoxi-acetol libre de F. 71°.

El producto de partida 1-fenoxi-3-acetoxi-propanol-2
65 se prepara de éster glicerín- α -halogenhidrín-fenílico por
transformación con acetato, o de monofenilina mediante clo-
ruro de ácido acético o anhídrido, o de epifenilina por
adición ácido acético en el calor, procediendo después a la
purificación por fraccionamiento, punto de ebullición 16 mm
70 190°.

Del modo absolutamente idéntico se efectúa la oxidación
de butiril- e isovaleril-fenilina obtenida por descomposición
de epifenilina con ácido butírico respectivamente ácido iso-
valeriánico.

75 EJEMPLO 2.-

100 partes de éster de ácido monogayacolín-fosfórico
secundario obtenido de 2 mol de epigayacolina por descompo-
sición con 1 mol de ácido fosfórico se mezclan agitando con
la solución compuesta de 44 partes de bicromato sódico cris-



155294

80 talizado y 50 partes de agua, diluyendo la mezcla con 50 hasta 100 partes de dioxan. Después de la refrigeración a unos 10° se añade muy lentamente una mezcla helada de 96 partes de ácido sulfúrico y 61 partes de agua, luego se sigue removiendo hasta reducción total del ácido crómico.

85 A continuación se neutraliza el ácido sulfúrico sobrante por medio de bicarbonato, se saca el agua mediante sulfato sódico y se expulsa lo más ampliamente posible el dioxan en el vacío. Del resto se extrae por medio de éter, éster acético u otros disolventes parecidos el éster de ácido

90 guayacoxi-acetilfosfórico secundario que es un líquido viscoso que se disuelve en disolventes orgánicos y agua con color amarillo claro, con más facilidad en lejías combinando un equivalente de base.

EJEMPLO 3.-

95 100 partes de 1- β -naftoxi-3-acetoxi-propanol-2 se remueven a 0-3° con la solución compuesta de 39 partes de bicromato sódico cristalizado y 110 partes de agua, mezclando paulatinamente con 64 partes de ácido sulfúrico al 61%.

Después de una agitación prolongada se habrá consumido el ácido crómico después de lo cual se neutraliza la mezcla de reacción, se extrae el producto como de costumbre, se seca en solución, se neutraliza y se purifica el remanente por destilación en el vacío. De este modo se obtiene en un rendimiento de 95% el 1- β -naftoxi-3-acetoxi-propanon-2 en

105 forma de un aceite amarillo obscuro, punto de ebullición 1,5 mm 203-205°. Un producto obtenido, para fines de comparación, de β -naftoxi-acetol en piridina por tratamiento con cloruro acético indicaba prácticamente en mismo punto de ebullición, 1,5 mm 204-206° y demostró ser idéntico. Por calentamiento durante varias horas con alcohol, preferentemen-

110



155294

te a más de 100°, el compuesto acetílico es transformado
 prácticamente cuantitativamente en el alcohol quetónico libre,
 representando cristales blancos que funden a 117° siendo idé-
 ntico con el compuesto obtenido de β -naftoxi-cler-acetona por
 115 transformación con formiato y metanol.

El producto de partida naftoxi-acetoxi-propanol es acce-
 sible de diversas maneras. Por ejemplo por reacción de cloruro
 acetílico sobre el éter β -naftol-glicerínico, F.116°, o de vi-
 nagre glacial sobre β -epinaftilina, F.58°, punto de ebullición
 120 1,2 mm 170-171°, obteniéndolo en forma de un líquido viscoso
 incoloro, punto de ebullición 1,5 mm 208-210°.

N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita
 * Procedimiento para la preparación de éteres-ésteres de
 125 diacetona *, que se caracteriza y define por las reivin-
 dicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las
 cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:-

1.- Procedimiento para la obtención de éteres-ésteres
 de diacetona, caracterizado porque éteres estéreos de la
 130 glicerina que en una de las posiciones α contienen un radi-
 cal estéreo cualquiera y en la otra posición un resto de un
 ácido oxigenado son tratados con medios de oxidación apro-
 piados para transformar alcoholes en quetonas.

2.- Procedimiento para la obtención de éteres-ésteres
 135 de diacetona.

La presente memoria consta de cinco hojas foliadas y
 mecanografiadas por una sola cara.

Madrid 17 de Diciembre de 1941.

J. R. G E I G Y A. - G.
 P. a. J A I M E I S E R N M I R A L L E S
 P. E.

155294