

161992

P-2719

161992

17 JUN



17 JUN. 1943

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

161992

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de Knoll A.G. Chemische Fabriken, entidad alemana,
establecida en Ludwigshafen a. Rh., Alemania, por:

«UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR PRODUCTOS
DE CONDENSACION»

Ya se ha propuesto condensar monoquetonas
alifáticas por vía fotoquímica para formar las combinacio-
nes dicarbonílicas en las cuales los restos carbonílicos
están entre sí en posición γ . Estas transformaciones nece-
sitan tiempos de reacción muy largos y dan rendimientos mí-
nimos, de manera que este procedimiento no ha encontrado

181992



181992

566197

17 JUN

aplicación práctica.

Además es conocida la preparación de β -diquetonas por condensación de monoquetonas en presencia de medios de condensación alcalinos. Pero por este camino no pueden obtenerse combinaciones γ -dicarbonílicas, especialmente γ -diquetonas, porque los correspondientes productos de reacción en el medio alcalino dan fácilmente combinaciones cíclicas con separación de agua.

Ahora se ha descubierto que los productos de condensación con restos carbonílicos γ -constantes pueden prepararse partiendo de combinaciones carbonílicas, especialmente de quetonas, mucho más rápidamente y con rendimientos mucho mejores, haciendo actuar dióxido de plomo sobre las combinaciones monocarbonílicas. Aquí no aparecen formaciones en anillo, porque la reacción se realiza en el medio neutro. Este procedimiento es aplicable al gran número de las sustancias de partida que tienen un átomo de carbono sustituido por uno o más átomos de hidrógeno en la vecindad del grupo carbonílico; las sustancias pueden pertenecer a la serie alifática, grasoaromática o hidroaromática.

La reacción puede realizarse en presencia o ausencia de disolventes o diluyentes indiferentes; disolventes adecuados son, por ejemplo, alcohol, bencol, ciclohexano. El dióxido de plomo se puede emplear como tal o precipitado sobre un portador.

De este modo se obtiene por ejemplo: de metiltiloquetona, 3,4-dimetilhexandion-2,5; de propiofenona, 1,4-difenil-2,3-dimetilbutandion-1,4, junto con pequeñas cantidades de productos de condensación más altos. Los productos

161992

161992



son líquidos unas veces incolores y otras debilmente coloreados; los miembros más altos son combinaciones fácilmente cristalizables.

5 Estas combinaciones representan valiosos productos intermedios, por ejemplo, para preparar medicamentos, perfumes y sustancias artificiales.

Ejemplos.

10 1º.- 300 g de metiletilquetona se calientan en el reflujo con 100 g de bióxido de plomo durante unas 15 horas. Después de enfriar se absorbe del óxido de plomo amarillo, se evapora la metiletilquetona no transformada y el residuo se fracciona en el vacío. Así el producto principal, el 3,4-dimetilhexandién-2,5 pasa a Kp.₁₈ 90-105° a líquido amarillo verdoso y se obtiene en un rendimiento del 40% aproximadamente,

15

La diquetona incolora es soluble en agua y tiene una afinidad especial con el tejido animal, que se colorea de rojo por la misma.

20 2º.- 300 g de dietilquetona se calientan en el reflujo con 100 g de bióxido de plomo durante unas 15 horas, y luego se tratan como en el ejemplo 1º. Se obtiene como producto principal 4,5-dimetil-octandién-3,5 de Kp._g 85-95° en un rendimiento de 20% de la teoría aproximadamente.

25 3º.- 500 g de metilnecilquetona disueltos en 1000 cmc de alcohol se calientan en el reflujo con 200 g de bióxido de plomo. Después de evaporar el disolvente y la metilnecilquetona no transformada, cristaliza del residuo oleoso 3,4-di-n-octil-hexandién-2,5, en un rendimiento de

161992

161992



15% de la teoría aproximadamente, que se obtiene, después de nueva disolución en alcohol, en agujas incoloras de F. 74°. La correspondiente dioxima funde a 138°. De la lejía madre de esta diketona se obtiene a Kp. 200-210° n-octil-3-

5 metil-4-tridecen-3-ona.

4^a). 200 g de metil-2-hepten-2-on-6 disueltos en 600 cmo de alcohol se calientan en el reflujo con 150 g de bióxido de plomo. Después de evaporar el disolvente el residuo se fracciona en el vacío, obteniéndose 3,4-di-
10 (2-metil-buten-2-il)-hexandion-2,5 como aceite amarillento del Kp. 156-160° en un rendimiento de 15% de la teoría aproximadamente.

5^a). 450 g de propiofenona disueltos en 1000 cmo de metanol se calientan y elaboran como en el ejemplo
15 4^a con 300 g de bióxido de plomo. Se obtiene, en un rendimiento de 20% de la teoría aproximadamente, 1,4-difenil-2,3-dimetil-butandion-1,4 en cristales incoloros de F. 67°, cuya dioxima se funde a 245°.

6^a). 500 g de ciclohexanona disueltos en 1000
20 cmo de benzol se hierven en el reflujo con 300 g de bióxido de plomo. Se obtiene en un rendimiento de un 18% aproximadamente de la teoría, después de la evaporación del disolvente y de la ciclohexanona no transformada, por fraccionamiento en el vacío, 1,1'-di-ciclo-hexanona como líquido oleoso
25 amarillento de Kp. 155-165°, cuya dioxima funde a 226 g. Como producto secundario se obtiene la biciclohexen-hexanona a Kp. 130-135° como líquido incoloro.

7^a). 10 g de ácido 5-isopropil-N-metil-barbitú-

161992

161992



son líquidos unas veces incolores y otras debilmente coloreados; los miembros más altos son combinaciones fácilmente cristalizables.

Estas combinaciones representan valiosos productos intermedios, por ejemplo, para preparar medicamentos, perfumes y sustancias artificiales.

Ejemplos.

1.º.- 300 g de metiletilquetona se calientan en el reflujo con 100 g de bióxido de plomo durante unas 15 horas. Después de enfriar se absorbe del óxido de plomo amarillo, se evapora la metiletilquetona no transformada y el residuo se fracciona en el vacío. Así el producto principal, el 3,4-dimetilhexandién-2,5 pasa a Kp. ₁₈ 90-105° a líquido amarillo verdoso y se obtiene en un rendimiento del 40% aproximadamente,

La diquetona incolora es soluble en agua y tiene una afinidad especial con el tejido animal, que se colorea de rojo por la misma.

2.º.- 300 g de dietilquetona se calientan en el reflujo con 100 g de bióxido de plomo durante unas 15 horas, y luego se tratan como en el ejemplo 1.º. Se obtiene como producto principal 4,5-dimetil-ectandién-3,5 de Kp. ₈ 85-95° en un rendimiento de 20% de la teoría aproximadamente.

3.º.- 500 g de metilnecilquetona disueltos en 1000 cmc de alcohol se calientan en el reflujo con 200 g de bióxido de plomo. Después de evaporar el disolvente y la metilnecilquetona no transformada, cristaliza del residuo oleoso 3,4-di-n-octil-hexandién-2,5, en un rendimiento de

161992



161992

rico disueltos en 50 cmo de alcohol se hierven en el re-
flujo con 5 g de bióxido de plomo. Después de absorber de
la combinación de plomo y de evaporar el disolvente se ob-
tiene ácido 5,5'-di-isopropil-N-metil-barbitúrico como sus-
5 tancia incolora del F. 230° en un rendimiento de un 20% de
la teoría aproximadamente.

Esta solicitud que corresponde a la presenta-
da en Alemania el 25 de Junio de 1942, bajo el número
K. 165.125 IVc/12c, se acoge a los beneficios del artículo
10 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar produc-
tos de condensación con restos carbonílicos γ -constantes
de combinaciones carbonílicas, especialmente de quetonas,
caracterizado porque se hace actuar bióxido de plomo so-
bre tales combinaciones carbonílicas orgánicas que tienen
20 un átomo de carbono sustituido por uno o más átomos de hi-
drógeno en la proximidad del grupo carbonílico.

2ª.- Un procedimiento de preparar productos
de condensación.

161992



161992

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de seis hojas escritas por una sola cara.

5

Madrid,

17 JUN. 1943

P.A.

Ministerio de Hacienda

Director General
[Handwritten Signature]

JT/.