

162.071

162071

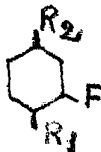


PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la Cesa KNOLL A. G. CHEMISCHE FABRIKEN, de nacionalidad alemana, domiciliada en LUDWIGSHAFEN a.Rh. (Alemania) por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION " . . . . .

Memoria Descriptiva

Los compuestos de la fórmula general:



en la cual R<sub>1</sub> es un grupo oxílico o alcoílico, R<sub>2</sub> son restos como halógeno, grupos CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>-, CHNH<sub>2</sub> COOH se obtienen hasta aquí sustituyendo los correspondientes fluorobencenos a una síntesis aldehídica y transformando los aldehídos formados con materias que contienen un grupo de metileno susceptible de reacción, como ácido malónico o hipúrico. Sin embargo, el rendimiento de aldehídos fluorobencénicos es insuficiente, siendo además muy complicada su ulterior elaboración en el sentido anterior.

5

10



Ahora bien, se ha comprobado que se pueden obtener muy fácilmente compuestos de la fórmula general anterior condensando con adición de cloruro de zinc los correspondientes fluorooxibenzoles y respectivamente fluoroalcoxibenzoles con formaldehído y ácidos hidroalagénicos. Se obtienen así, con un rendimiento extraordinariamente bueno, los derivados de halogenuro metílico, que constituyen a su vez valiosos productos intermedios en la formación de compuestos aromáticos cuyo núcleo contiene fluoró. Así se obtiene, por ejemplo, de cloruro 3-fluoro-4-metoxibencílico, por transformación con cianuro de sodio, el correspondiente cianuro, que a su vez, por hidrogenación del grupo CN y saponificación del grupo metoxílico, se transforma con excelente rendimiento en fluorotiramina. El rendimiento de fluorotiramina, referido a 2-fluoroanisol como materia inicial, es de más de 40%, mientras que por los métodos hasta aquí conocidos se obtenía un rendimiento de a lo sumo el 10%.

No era de esperar que la metilación halogénica del compuesto de núcleo fluorado empleado se produjera en la posición m deseada con respecto al fluoró, porque el fluoró es un sustituyente de primer orden es decir para- y orto-dirigido y porque es sabido, además, que la fuerza directora del fluoró es mayor que, por ejemplo, la del grupo metílico (véase Chem. Ztg. 1930, pág. 270).

Especialmente sorprendente es el rendimiento casi cuantitativo en el caso del 4-bromo-metil-2-fluoro-anisol, porque la sustitución del fluoró puede constituir una considerable dificultad para nuevas reacciones que afecten el núcleo. Así, Hodgeon y Nixon (Jorn. Chem. Soc. 1929, pág. 1632) comprobaron que la nitrogenación del fluoró-oxi-benzaldehído requiere condiciones de reacción más enérgicas que las del derivado de cloro. Dichos autores comprobaron también que, en muchos casos, los compuestos fluorados se comportan de me-



45

nera radicalmente distinta de la de los compuestos que no contienen fluoro o que están sustituidos por otros halógenos (Jorn. Chem. Soc. 1930, pág. 1085). Los nuevos compuestos tienen que ser empleados como productos intermedios en la fabricación de materias colorantes, medicamentos y productos contra los insectos dañinos.

Ejemplo 1 :

(Bromuro 5-fluoro-4-metoxi-bencílico).

50

En una mezcla de 150 g. de fluoro-anisol, 240 cmo. de éter, 150 cmo. de solución de formalina al 40%, 15 gr. de cloruro de zinc y 1 gr. de cloruro de sodio se introduce durante 6 horas, removiendo activamente y a una temperatura de a lo sumo 15°, una fuerte corriente de hidruro de bromo. Se vierte luego la mezcla de reacción sobre hielo y se realiza una extracción radical con éter. Se lava con agua la solución de éter, se seca sobre cloruro de calcio y se evapora. Los cristales blancos de bromuro 5-fluoro-4-metoxibencílico que se forman son separados cuidadosamente por presión sobre arcilla. P: 42°. Rendimiento : 95% aproximadamente.

55

60

Ejemplo 2 :

(Cloruro 3-fluoro-4-metoxi-bencílico).

En una mezcla de 100 g. de fluoroanisol, 100 cmo. de éter, 100 cmo. de formalina al 40% y 17 g. de cloruro de zinc, se introduce durante 8 horas a una temperatura de a lo sumo 15°, removiendo activamente, una fuerte corriente de ácido clorhídrico y gas. Se vierte luego la mezcla de reacción sobre hielo y se realiza una radical eterización. La solución de éter es concentrada una vez lavada con agua y secada sobre cloruro de calcio, y el residuo es destilado fraccionado en el vacío. Después de una pequeña cantidad de primer producto consistente en fluoranisol no transformado, se obtiene el cloruro 4-metoxi-3-fluoro-bencílico, con Pp. 12 118-122°, que se

65



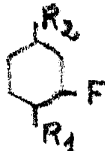
70

solidifica en frío. (F.34<sup>o</sup>). Rendimiento , 75 % aproximadamente.

REIVINDICACIONES

75 Se reivindican como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de :

1). Un procedimiento para la obtención de productos de condensación de la fórmula general:



80 en la que R<sub>1</sub> representa un grupo oxílico o alcoxílico y R<sub>2</sub> un grupo de halogenuro metílico, caracterizado por el hecho de condensarse 2-fluoro-oxi-benzoles o 2-fluoro-alcoxi-benzoles en presencia de cloruro de zinc con formaldehído y ácidos hidroalógicos.

2). Procedimiento según la anterior reivindicación, caracterizado por constituir esencialmente:

85 «UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE CONDENSACION» . - - - - -

Consta la presente memoria descriptiva, de cuatro hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid 19 de junio de 1943.-

RODOLFO DE LA TORRE  
R.B.

