

162638

P. 2.721 :

162638



-6 AGOS. 1943

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de Diwag Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, entidad alemana, establecida en Berlin-Waidmannslust, ALEMANIA, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ESTERES ALCA-
"MINICOS DEL ACIDO FENILCARBONICO".

=====:

En la patente alemana 516.285, Cl.129, se describe un procedimiento para la obtención de ésteres

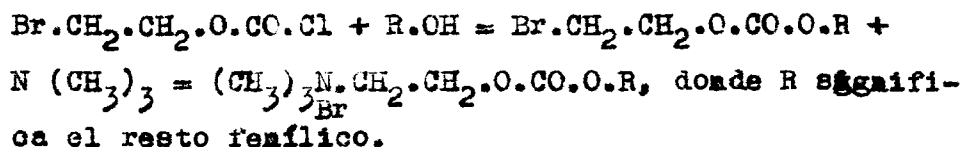


162638

5 alcánicos halogenados del ácido fenilcarbónico, cuya idea básica, es convertir fenoles halogenados en los ésteres del ácido clorocarbónico, y convertir éstos con alcanolaminas en ésteres alcánicos del ácido fenilcarbónico. Al realizar este procedimiento se han observado distintos inconvenientes. No se obtenían productos uniformes, y los rendimientos eran escasos.

10 Ahora se ha descubierto que se pueden conseguir de manera fácil y con buenos rendimientos los ésteres alcánicos del ácido fenilcarbónico, si sobre el ester del ácido β -brometilclorocarbónico del fenol, que se obtiene por transformación de fenol con éster del ácido β -brometilclorocarbónico en presencia de
15 piridina o de otra base orgánica, se hace actuar una solución de trimetilamina. En lugar de la trimetilamina pueden emplearse también otras aminas, por ejemplo, aminas primarias, como metilamina, o secundarias, como la dimetilamina, y en lugar del éster del ácido
20 β -brometilclorocarbónico pueden también emplearse otros ésteres del ácido halogenalkilclorocarbónico con halógeno final, por ejemplo, éster del ácido β -halogenopropilclorocarbónico.

25 Entonces el curso de la reacción es el siguiente:

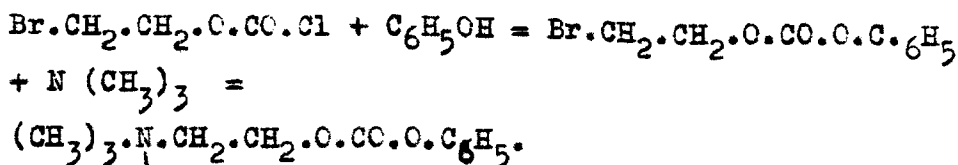


- 6 AGOS 1943



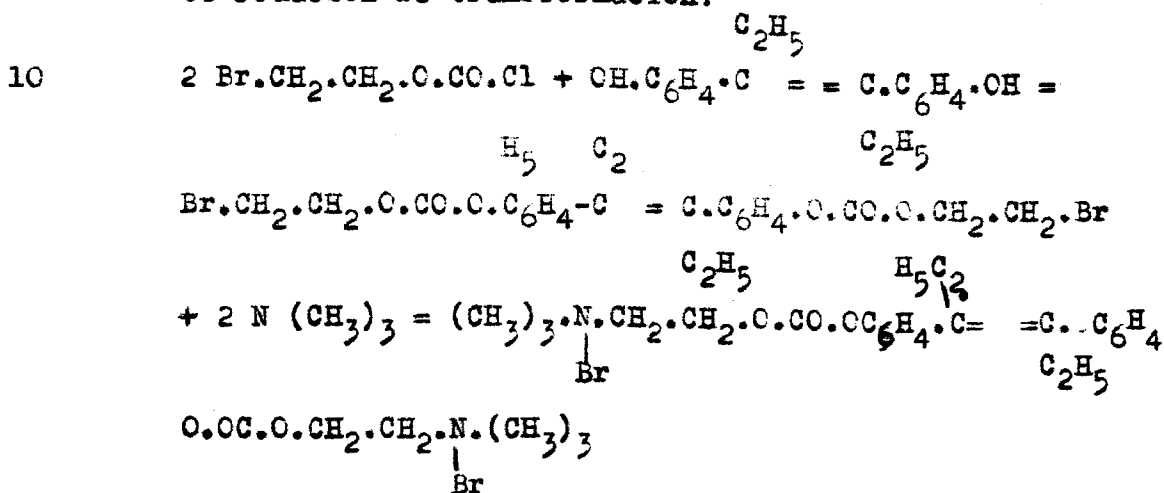
162638

Por consiguiente en el caso del fenol la ecuación de reacción es:



5

Para el bromuro del éster colínico del ácido carbónico del dietilbestrol resulta la siguiente ecuación de transformación:



10

E J E M P L O 1

15

Bromuro del éster colínico del ácido fenil-carbónico.

20

9,4 g de fenol y 7,9 g de piridina se disuelven en 100 cmo de benzol anhidro. A esta solución se añaden a gotas, a la temperatura ambiente y agitando, 18,75 g de éster del ácido β-brometilclorocarbónico, que se puede obtener de manera análoga a la correspondiente combinación de cloro. Para completar la transformación se hierve durante unas horas al baño de maría con reflujo. Luego se absorbe para separar el clorhidrato de piridina, y el residuo de la absorción se lava

25



162638

5 con benzol. El filtrado blanco se lava con agua de hielo y con lejía sódica diluida refrigerada con hielo. La solución de benzol separada se seca con cloruro cálcico y el disolvente se evapora en el vacío. Queda un residuo oleoso de 20,8 g, que es el éster del ácido fenil- β -brometilcarbónico.

10 A 20,5 g de este éster, disueltos en 70 cmo de benzol anhidro, se añaden 60 cmo de una solución al 15 % de trimetilamina en benzol. Esta mezcla de trans-

15 Al cabo de algunas horas ha terminado la reacción. Los cristales separados son absorbidos del benzol, se lavan en el absorbedor con benzol y éter y se secan en el vacío. Rendimiento 19,7 g. Para la depuración se pueden disolver en alcohol absoluto y precipitarse de nuevo con éter seco. P.P. 124-126° con descomposición.

Análisis: 0,2500 g consumen 8,25 cmo de A_2NO_3
calculado

n/10 = 26,38 % Br
26,3 % Br

20 EJEMPLO 2

Bromuro del éster colínico del ácido dietil-
tilbestretilcarbónico

25 10,72 g de trans-4,4' diexi- α/β -dietil-estilbene se disuelven con adición de 7,4 g de piridina en 120 cmo de benzol anhidro y se añaden 10,5 g del éster del ácido β -brometilolerecarbónico. Aparece reacción inmediata para cuya terminación se pierde aún durante 4 horas con reflujo. Luego se separa el clorhidrato de

-6 AB



162638

5 piridinas, se lava el filtrado con agua de hielo, se seca y el disolvente se evapora en el vacío. Residuo 21 g de aceite, que pronto se solidifica cristalinamente. Después de nueva disolución de isopropanol, se obtiene 17,6 g de sustancia pura con F.P. 122-125°. Valor de bromo: 0,3034 g consumen 10,55 cmo de AgNO_3 4/10 = 27,9, calculado 28,18 %.

10 17,6 g de éster del ácido dioxi- α - β -diétilstilbeno - β -brometilcarbónico se disuelven en 26 cmo de solución de trimetilamina al 16 % y se calientan en el tubo de bomba durante unas horas a 60-70°. Transcurrido este tiempo se absorbe, se lava con benzol, se cubre con éter, y se seca en el vacío. Rendimiento en producto bruto 20,7 g, teoría 21,3 g. Después de recristalización por dos veces de isopropanol se obtiene el éster colínico puro con un F.P. 196-197,5° con descomposición.

15 Valor de bromo: 0,4774 g consumen 13,95 AgNO_3 n/10 = 23,4 % Br, calculado 23,24 %.

20 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 30 de diciembre de 1941, bajo el número B. 86.702 IVc/129, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto 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 Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5

1º - Un procedimiento para obtener ésteres alcohólicos del ácido fenilcarbónico, caracterizado porque se transforman fenoles en presencia de bases orgánicas con éster de ácido halogenalkilclorocarbónico, y sobre el producto de reacción obtenido se hacen actuar combinaciones alquilamínicas, por ejemplo, trimetilamina.

10

2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque como éster de ácido halogenalkilclorocarbónico se emplea un éster del ácido β -brometilclorocarbónico.

15

3º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., caracterizado porque sobre fenol, en presencia de un agente que combine ácidos, se deja actuar éster del ácido β -bromoalkilclorocarbónico, y el producto de reacción obtenido se pone en reacción con una combinación alquilamínica, por ejemplo; trimetilamina.

20

4º - Un procedimiento según se reivindica en



5 el punto 2º., caracterizado porque sobre biexi-dietil-
estilbene, en presencia de un agente que combine áci-
dos, se hace actuar éster del ácido β -bromoalkilole-
rearbónico, y el producto de reacción obtenido se po-
ne en reacción con una combinación alquilamínica, por
ejemplo, trimetilamina.

5º - Un procedimiento para obtener esteres
alcanínicos del ácido fenilcarbónico.

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

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

Madrid, - 6 AGOS. 1943

P. A.