

SE.

169883

14 MAY 6



69883

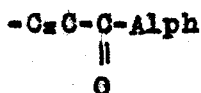
MEMORIA DESCRIPTIVA

para un primer certificado de adición por: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 161.886", a favor de la r.s. Schering A.G., residente en Berlín N 65 (Alemania) Müllerstr. 170/172.

.

En la patente 161.886 se ha descrito un procedimiento para la condensación de ésteres del ácido γ -halógenocrotónico con α, β -cetonas no saturadas, incluidas las cetonas aromático-alifáticas, el cual se caracteriza porque cetonas con la agrupación

5



10

en que Alph representa un radical alifático de hidrocarburo y en la que el enlace doble C=C- puede también ser elemento de una agrupación atómica cíclica, especialmente aromática, se hacen reaccionar con metales, especialmente cinc o magnesio y con ésteres del ácido γ -halógenocrotónico, se descomponen con agua o ácidos los productos de la reacción obtenidos conteniendo metal y se aíslan los productos de condensación. La condensación puede realizarse en disolventes indiferentes. Los ésteres obtenidos permiten saponificarse en los ácidos correspondientes.

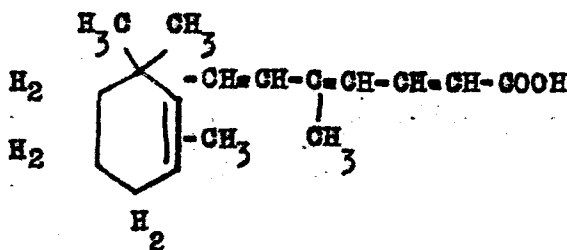
15

De este modo por condensación por ejemplo de β -ionona con

169883



5 ester etílico del ácido α -bromocrotónico en benzol mediante cine se obtiene un aceite amarillo que hierve a 130° con vacío elevadísimo, y del cual por saponificación alcalina se obtiene un ácido, de naturaleza también oleaginoso, que puede considerarse como ácido β -ionilidenocrotónico, al que puede señalarse la fórmula



10 Ahora bien, se ha descubierto que este ácido como otros productos análogos del procedimiento puede obtenerse puro con mejor rendimiento y en estado cristalizado cuando los ésteres obtenidos en la condensación, que juntamente con los ésteres descritos en la patente principal contienen también otras mezclas, probablemente un
15 oxiestér y una lactona, antes de la saponificación se someten a la actuación de medios que separan agua.

Como tales medios se prestan por ejemplo el tribromuro de fósforo, el pentóxido de fósforo, el isocianato de fenilo, pero de modo especial el ácido oxálico anhidro. Medios de esta clase se citan también por ejemplo en el libro de Houben-Weyl, "Die Methoden der organischen Chemie" (tercera ed.), t.3 (1930), p. 117.
20

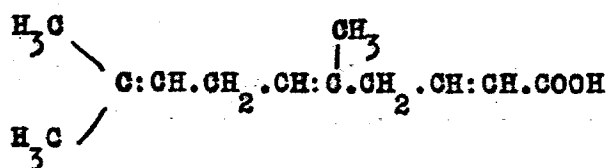
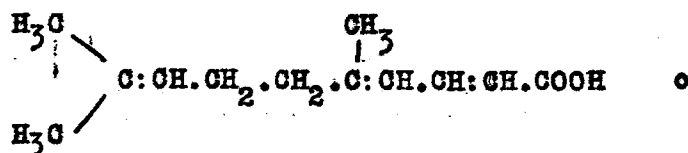
Los productos de deshidratación así obtenidos se saponifican luego del modo usual en los correspondientes ácidos.

De este modo se obtiene por ejemplo de β -ionona el ácido β -ionilidenocrotónico en prismas duros y amarillos con punto de fusión 153'5-155'5°; de la metilheptenona un ácido con punto de fusión 113'5-114° en cristales duros e incoloros.
25

Explicaremos el procedimiento mediante los ejemplos siguientes de ejecución:

EJEMPLO 1

30 g de metilheptenona, 48 g del ester etílico del ácido γ -bromocrotónico y 18'5 g de lana de oino se calientan hasta comienzo de la ebullición en 80 cm³ de benzol exento de tiofeno. Luego la reaccion continua por sí misma durante algún tiempo y se termina finalmente calentando media hora al baño maria. La masa originada a modo de papilla se agita con hielo y ácido sulfúrico Zn, se separa la capa de benzol, se lava con disolucion de bicarbonato y de agua y se seca sobre cloruro cálcico. Luego el benzol se separa por destilación y el residuo se fracciona al vacio. Con una presión de 1'5 mm pasan entre 124-140° 19'5 g de un líquido. Este se disuelve en 30 cm³ de benzol seco y se agregan 15 g de pentóxido de fósforo y la mezcla se calienta durante algun tiempo en un baño de 100°. El líquido se decanta luego de un residuo oscuro formado, el residuo se vuelve a lavar con benzol y los líquidos reunidos se destilan. A 111-125° y con una presión 1'5 mm pasan 10'7 g de un aceite. Este se disuelve en 35 cm³ de alcohol al 90 % que contiene 3'7 g de hidróxido potásico, y se saponifica calentándolo. Luego la mezcla se acidula con ácido sulfurico y se extrae con eter hasta agotamiento. La disolucion etérea se lava, se seca, se destila y el residuo se muele con éter de petróleo. Se obtiene 1'7 g del ácido en forma cristalina. De la lejía madre se separan con el reposo otras 0'7 g. Se recristaliza en alcohol al 40 % y entonces la sustancia funde a 113'5-114°. Probablemente le corresponde una de las siguientes fórmulas:



169883

-4-

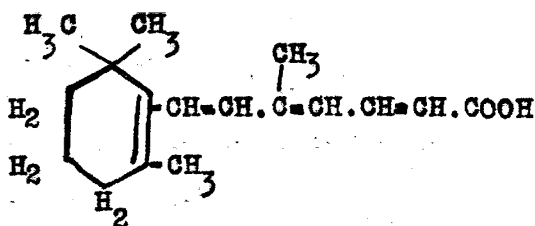
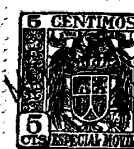
EJEMPLO 2.

55.5 g de β -ionona, 77 g de ester metílico del ácido γ -bromocrotónico y 28.6 g de cinc en virutas se calientan en 220 cm³ de benzol exento de tiofeno, con lo que se inicia una reacción muy viva, que en caso necesario se modera por enfriamiento. Después de cesar la reacción, la masa se calienta todavía durante 20 minutos. La papilla formada se vierte sobre hielo y ácido acético al 10 %, se separa la capa de benzol y se lava hasta reacción neutra. Después de secar la disolución se fracciona por destilación. Con 0.05 mm de presión y entre 100-160° pasan 33.5 g de un aceite amarillo, del que por nuevo fraccionamiento se separan las porciones (19.5 g) que pasan entre 134 y 140°.

7.3 g de esta fracción se revuelven con 11.5 g de ácido salíco anhidro en una masa homogénea y ésta con una presión de 1 mm se calienta durante una y media horas proxímanamente a 90-95°, con lo que la masa se colorea en pardo verdoso. Después de enfriar se agita fuertemente la masa con éter con lo que se desmenuza en forma de polvo. Luego se separa por aspiración, se vuelve a agitar fuertemente con éter la porción sólida y después de secar las disoluciones etéreas se evaporan. El residuo se fracciona por destilación y con 10⁻² mm de presión se recoge separadamente la fracción que pasa a 118-122°. Se obtienen 4.8 g se saponifican con lejía cálcica alcohólica 0.6 g de este producto. Por acidulación con ácido clorhídrico 2n y extracción con éter se obtiene de la mezcla un extracto que después de secar se concentra por evaporación. Agitando el residuo con acetona da un ácido en estado sólido. Después de recrystalizar en alcohol de 96 % se obtienen cristales prismáticos duros y amarillos con punto de fusión 153.5-155.5°; rendimiento en ácido β -ionilidencrotónico 0.236 g

169883

-5-



Naturalmente que tambien puede procederse separando de las mezclas de esteres obtenidas en la condensacion, los oxiesteres y lactonas y aislándolos y sometiendo luego los productos aislados a la actuacion de medios separadores de agua.

5 N O T A

La presente patente de invencion comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 161.886 caracterizadas porque las mezclas de esteres obtenidas en la condensacion se someten primero a un tratamiento con medios separadores de agua y luego se saponifican para obtener los ácidos.

2.- " Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 161.886".

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de cinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 de Mayo de 1945.