

171864



171864

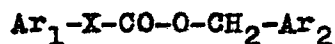
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES", a favor de la razón social suiza J.R. GEIGY A.-G., domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a obtener nuevos ésteres valiosos, de la fórmula general



- en la cual significan Ar_1 y Ar_2 núcleos bencénicos sustituidos y X el engarce directo o un radical alifático o alicíclico, si se transforma en ésteres ácidos carboxílicos de la fórmula $\text{Ar}_1\text{-X-COOH}$, en la cual corresponden Ar_1 y X a las definiciones anteriores, sus sales o derivados capaces de reaccionar, con arreglo a métodos de suyo conocidos, con alcoholes de la fórmula $\text{Ar}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, en la cual Ar_2 corresponde a la definición anterior, o sus derivados capaces de reaccionar respectivamente.

- Como ácidos en el sentido de la definición precedente, se citan los siguientes, si bien la reivindicación de esta invención no queda limitada a ellos: ácido o-, m-, p-tolúfico

171864



- ácido salicílico, ácido 2-meroxibenzoico, ácido 4-oxibenzoico, ácidos 4-metoxi ó -etoxibenzoico, ácido 2-clorobenzoico, ácido 4-clorobenzoico, ácido 4-nitrobenzoico, ácido 4-metilmercaptobenzoico, ácido 3,4-dimetilbenzoico, ácido 3,4-diclorobenzoico, 5. ácido 2,4-diclorobenzoico, ácido 4-fenoxibenzoico, ácido 4-nitrobenzoico, ácido 4-nitrofenilacético, ácido 2-clorofenilacético, ácido 4-clorofenilacético, ácido α -etil-4-clorofenilacético, ácido α -isobutil-4-clorofenilacético, ácido 4-clorhidrocínámico, ácido o-clorocínámico, ácido o-cloro- α -metilcínámico, 10. ácido o-cloro- β -etilcínámico, ácido m-clorocínámico, ácido m-cloro- α, β -dimetilcínámico, ácido m-cloro-p-metilcínámico, ácido p-clorocínámico, ácido p-cloro- α -metilcínámico, ácido p-cloro- β -butilcínámico, ácido 3,4-diclorocínámico, ácido p-cloro- γ -fenilbutírico, ácido 1-(p-clorofenil)-ciclo- 15. pentán-1-carboxílico, etc.

- Como alcoholes en el sentido de la definición anterior, se citan los siguientes, aunque sin limitar a los mismos la reivindicación de la invención: alcohol 4-metilbencílico, alcohol 2,4-dimetilbencílico, alcohol 3,4-dimetilbencílico, 20. alcohol 4-clorobencílico, alcohol 3,4-diclorobencílico, alcohol 4-metoxibencílico, alcohol 2-metilbencílico, alcohol 2-clorobencílico, alcohol 3-metilbencílico, alcohol 3-clorobencílico.

- La preparación de los nuevos compuestos se efectúa con arreglo a los métodos indicados en la literatura para la preparación de ésteres bencílicos. Se satura, vg., mezclas de 25. los ácidos definidos con los alcoholes definidos, con ácido clor- ó -bromhídrico, calentando algún tiempo, o se calienta las mezclas con ácido sulfúrico, ácido toluolsulfónico y similares, o se transforma los haluros de ácido carboxílico con 30. los alcoholes, dado el caso en presencia de un medio que combi-

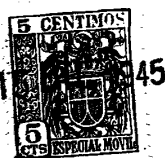
171864



- na ácidos, como piridina, dimetilanilina, o carbonato alcalino o hidróxido alcalino en medio anodino o acuoso; o se transforma alcoholatos con haluros de ácido carboxílico, o anhídridos carboxílicos correspondientes con los alcoholes arriba definidos.
5. Asimismo, se pueden transformar las sales de los ácidos carboxílicos con un éster apto para reaccionar de los alcoholes, como por ejemplo, los éstres de haluro de hidrógeno, o reesterificar los éstres de los ácidos definidos con alcoholes o fenoles inferiores con los alcoholes anteriormente definidos, en
10. caso dado en presencia de un catalizador. Se puede, además, convertir los nitrilos de los ácidos definidos con los alcoholes arriba citados y haluro de hidrógeno en los correspondientes iminoéteres, y obtener de ellos, mediante saponificación moderada, los ésteres deseados.
15. Los nuevos ésteres acusan, en parte, toxicidad para con los insectos, aracnoídes y otros artrópodos; en parte también, surten efecto contra enfermedades vermículares de los animales homeotermos.

EJEMPLO 1.

20. Se hace reaccionar 17,4 partes de cloruro de p-clorobenzoilo con 14 partes de alcohol p-clorobencílico, diluído en 8 partes de piridina, bajo enfriamiento mediante hielo, calentando luego la mezcla durante varias horas en baño maría, hirviendo; seguidamente es mezclada la anterior mezcla con
25. agua y éter, lavándose la solución etérea con agua y lejía de sosa diluída, y se seca. Después de separado el éter, se obtiene, al destilar el residuo, el éster de ácido p-clorobenzoico del alcohol p-clorobencílico con p.e. 0,5 167-168°.
30. Empleando en lugar de cloruro de p-clorobenzoilo las cantidades correspondientes de cloruro de o-clorobenzoilo, o



171864

de cloruro de 2,4-diclorobenzóilo, entonces se obtiene el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol p-clorobencílico con p.e. 0,5 165-167°, o respectivamente el éster de ácido 2,4-diclorobenzoico del alcohol p-clorobencílico con p.e. 0,5 177-181°.

5. EJEMPLO 2.-

17,4 partes de cloruro de o-clorobenzóilo son calentadas, durante 14 horas, con 14 partes de alcohol o-clorobencílico, en baño maría hirviendo. Después de enfriada, se recoge la mezcla en éter, lavándose la solución etérea con agua y solución de carbonato sódico.

Después de separado el éter por destilación, se obtiene al destilar el residuo, el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol o-clorobencílico con p.e. 0,3 163-165°.

Si se substituye el cloruro de o-clorobenzóilo por cloruro de p-clorobenzóilo, o por cloruro de 2,4-diclorobenzóilo, se obtienen los ésteres de ácido p-clorobenzoico del alcohol o-clorobencílico con p.e. 0,5 162-164° y éster de ácido 2,4-diclorobenzoico del alcohol o-clorobencílico con p.e.o,75 177-180°.

20. EJEMPLO 3.

18 partes de bromuro de p-metilbencilo son calentadas con 21 partes de p-clorobenzoato potásico y 50 partes en volumen de alcohol absoluto, durante 14 horas, en baño maría hirviendo, bajo agitación. Una vez separado el alcohol por destilación, se recoge el producto de reacción en éter, se lava la solución etérea con agua y solución de carbonato sódico, y se seca. Después de eliminado el éter, se obtiene, al destilar el residuo, el éster de ácido p-clorobenzoico del alcohol p-metilbencílico con p.e.o,8 157-158°.

30. Con o-clorobenzoato ó 2,4-diclorobenzoato potásico, se

171864



obtienen el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol p-metilbencílico con p.e.o,5 153-155°, y el éster de ácido 2,4-diclorobenzoico del alcohol p-metilbencílico con p.e.o,9 170-174°.

5. De un modo análogo se puede preparar asimismo, el éster de ácido o-metilcinámico del alcohol o-clorobencílico, el éster de ácido o-clorofenilacético del alcohol p-metilbencílico, o el éster de ácido p-bromobencílico del ácido 1-p-tolil-ciclopentán-1-carboxílico.

EJEMPLO 4.

10. En una mezcla de 40 partes de alcohol o-metilbencílico y 31,2 partes de ácido o-clorobenzoico, se introduce ácido clorhídrico hasta la saturación. Luego se calienta la mezcla, haciendo penetrar paulatinamente ácido clorhídrico, durante 5 horas en baño maría hirviendo. Después de vertida la mezcla sobre hielo, se recoge el producto de reacción en éter. La solución etérea es lavada con álcali diluído, secada y separado el éter. Al destilar el residuo, se obtiene el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol o-metilbencílico del p.e.o,8 153-155°.

20. Si se emplea en lugar de ácido o-clorobenzoico el ácido p-clorobenzoico, o ácido 2,4-diclorobenzoico, entonces se obtiene el éster de ácido p-clorobenzoico del alcohol o-metilbencílico con un p.e.o,4 152-153° y el éster de ácido 2,4-diclorobenzoico del alcohol o-metilbencílico con p.e.o,8 164-169°.

25. EJEMPLO 5.

30. 17 partes de éster metílico de ácido o-clorobenzoico y 12 partes de alcohol o-metilbencílico, son calentadas, en presencia de 0.1 parte de sodio, a 100-120°, durante el tiempo necesario para que no se transforme ningún alcohol metálico. Después se vierte la mezcla sobre hielo, y se extrae el produc-

171864

171864



to de reacción mediante éter; se seca la solución etérea, y se separa el éter. Por destilación del residuo, se obtiene el producto descrito en el Ejemplo 4.

- De acuerdo con los métodos indicados, se pueden preparar también:
- 5. el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol 2,5-dimetilbencílico (p.e.o,3 150-152°), el éster de ácido o-tolúílico del alcohol o-metilbencílico (p.e.o,5 135-136°), el éster de ácido 2,4-diclorobenzoico del alcohol 2,4-dimetilbencílico (p.e.o,4 163-165°), o el éster de ácido 3,4-dimetilbenzoico del alcohol p-metilbencílico (p.e.o,55 155-158°).
 - 10.

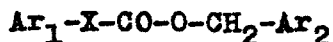
Como es natural. queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

- 15.

NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

- 1a.- Procedimiento para la preparación de ésteres,
- 20. de la fórmula general



en la cual significan

- Ar₁ y Ar₂ núcleos bencénicos sustituidos y
- X el engarce directo, o un radical alifático o alicíclico,
- 25.



171864

171864

caracterizado esencialmente porque se transforma en los ésteres ácidos carboxílicos de la fórmula $Ar_1-X-COOH$, en la cual Ar_1 y X corresponden a la definición anterior, sus sales o derivados capaces de reaccionar, según métodos en sí conocidos, con

5. alcoholes de la fórmula Ar_2-CH_2OH , en la cual Ar_2 corresponde a la definición anterior, o respectivamente, sus derivados capaces de reaccionar, o que se reesterifica los ésteres de los ácidos carboxílicos definidos con alcoholes o fenoles inferiores, transformándolos en los ésteres definidos.

10. 2º.- Procedimiento para la preparación de ésteres.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de siete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Diciembre de 1945.-

J.R. GEIGY A.-G.

P.a.