



200

171918

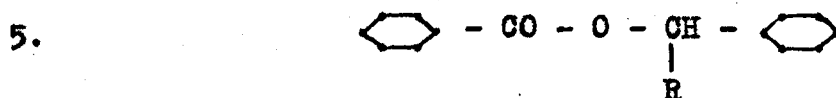
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

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

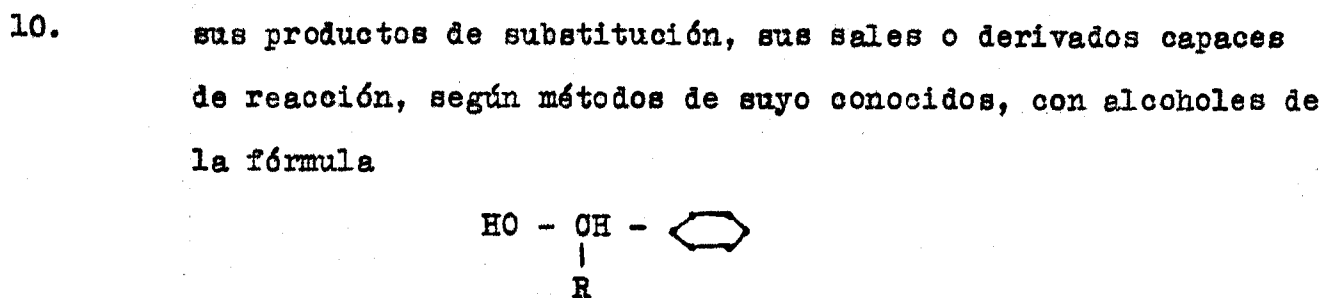
- . -

## MEMORIA DESCRIPTIVA

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



en la cual R significa un radical alifático o alicíclico y, a lo menos, uno de ambos núcleos tiene que estar substituído, si se transforma en ésteres ácido benzoico, o respectivamente, sus productos de substitución, sus sales o derivados capaces de reacción, según métodos de suyo conocidos, con alcoholes de la fórmula



15. en la cual R corresponde a la definición anterior, o respec-



171918

tivamente, sus productos de sustitución y sus derivados aptos para reaccionar.

Como alcoholes en el sentido de la definición anterior, se citan los siguientes, aunque sin limitar a ellos la reivindicación de la invención: alcohol  $\alpha$ -metil-bencílico, alcohol

5.

$\alpha$ -etil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -alil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -n-propil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -isopropil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -butil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -isobutil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -butil

10.

terc.-bencílico, alcohol  $\alpha$ -isoamil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -dodecil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -ciclopentil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -ciclohexil-bencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-4-clorobencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-4-metoxibencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-2-cloro-bencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-2-metoxibencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-3,4-dimetilbencílico, alcohol

15.

$\alpha$ -metil-2,4-dimetilbencílico, alcohol  $\alpha$ -metil-3,4-diclorobencílico, alcohol  $\alpha$ -etil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -etil-4-clorobencílico, alcohol  $\alpha$ -etil-3,4-dimetilbencílico, alcohol  $\alpha$ -etil-4-nitrobencílico, alcohol  $\alpha$ -etil-3,4-diclorobencílico, alcohol  $\alpha$ -propil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -propil-4-cloro-

20.

bencílico, alcohol  $\alpha$ -propil-2,4-dimetilbencílico, alcohol  $\alpha$ -propil-2,5-dimetilbencílico, alcohol  $\alpha$ -propil-3,4-diclorobencílico, alcohol  $\alpha$ -isopropil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -butil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -butil-3,4-dimetilbencílico, alcohol  $\alpha$ -isobutil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -isobutil-

25.

-4-clorobencílico, alcohol  $\alpha$ -isobutil-3,4-dimetilbencílico, alcohol  $\alpha$ -amil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -isoamil-4-clorobencílico, alcohol  $\alpha$ -dodecil-4-metilbencílico, alcohol  $\alpha$ -ciclohexil-4-metilbencílico, etc.

30.

Como ácidos en el sentido de la definición anterior, se citan los siguientes, aunque sin limitar la reivindicación de



171918

20  
5. la patente a los que se indican: ácido benzoico, ácido 2-metilbenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-metilbenzoico, ácido 2-metoxibenzoico, ácido 4-metoxi- ó -etoxibenzoico, ácido 2-clorobenzoico, ácido 4-clorobenzoico, ácido 3-nitrobenzoico, ácido 4-nitrobenzoico, ácido 3,4-dimetilbenzoico, ácido 3,4-diclorobenzoico, ácido 4-metilmercaptobenzoico, ácido salicílico, ácido 4-oxibenzoico, ácido 4-fenoxibenzoico, ácido o-cresotínico, ácidos alcoxisalicílicos, etc.

10. La preparación de los nuevos compuestos se efectúa con arreglo a los métodos, en sí conocidos, para la preparación de ésteres de ácidos benzoicos. Se satura, vg., mezclas de los ácidos definidos y alcoholes definidos con ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, calentando durante algún tiempo, o se calienta las mezclas con ácido sulfúrico, ácido toluolsulfónico, y similares, o se transforma haluros de ácidos con los alcoholes, dado el caso, en presencia de un medio que combina ácidos como piridina, dimetilaniлина o carbonato de álcali, o hidróxido de álcali, en medio anodino o acuoso; o se transforman alcoholatos correspondientes con los haluros de ácidos o anhídridos de ácidos con los alcoholes. Asimismo, se puede transformar las sales de los ácidos con ésteres capaces de reacción de los alcoholes, como vg., con los ésteres de haluro de hidrógeno, o reesterificar ésteres de los ácidos definidos con alcoholes inferiores o fenoles con los alcoholes definidos, en caso dado, en presencia de un catalizador. Además, se puede transformar los nitrilos de los ácidos definidos con los alcoholes definidos y haluro de hidrógeno en los correspondientes iminoéteres, y obtener de ellos, mediante moderada saponificación, los ésteres deseados.

30. Los nuevos ésteres acusan, en parte, toxicidad para



71918

con los insectos, aracnoídes y otros artrópodos, así como sus estados de desarrollo; asimismo presentan, en parte, eficacia contra enfermedades vermiculares de los animales homeotermos.

EJEMPLO 1.

5. Se hace reaccionar 17 partes de cloruro de o-clorobenzoilo con 13,6 partes de alcohol  $\alpha$ -etilbencílico, diluido en 8 partes de piridina, bajo enfriamiento con hielo, calentando la mezcla durante varias horas en baño maría en ebullición.

10. Luego es mezclada la mezcla con éter y agua, lavándose la solución etérea con agua y lejía de sosa diluida, y se seca. Después de separado el éter, se obtiene, al destilar el residuo, el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol  $\alpha$ -etilbencílico como un aceite con un p.e. 0,7 150-152°.

15. Si se emplea en lugar del alcohol  $\alpha$ -etilbencílico 15 partes de alcohol  $\alpha$ -metil-3,4-dimetil-bencílico, se obtiene un éster del p.e. 0,8 163-166°, a saber: el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol  $\alpha$ -metil-3,4-dimetil-bencílico.

EJEMPLO 2.

20. 18,2 partes de cloruro de o-metoxi-benzoilo son transformadas con 13,6 partes de alcohol  $\alpha$ -etilbencílico, en presencia de 8 partes de piridina. Después de un calentamiento de varias horas en baño maría hirviendo, se termina la elaboración de la mezcla tal como queda descrito anteriormente. El producto destila bajo 0,5 mm de presión a 155-158°.

25. EJEMPLO 3.

30. También se obtiene el compuesto descrito en el Ejemplo 1, si se satura una mezcla de 31 partes de ácido o-clorobenzoico y 44,6 partes de alcohol  $\alpha$ -etilbencílico con ácido clorhídrico, calentando la mezcla aún durante unas cuantas horas, en baño maría hirviendo, haciendo penetrar paulatinamente ácido



171918

clorhídrico. Después de vertida la mezcla sobre hielo, se mezcla con éter. La solución etérea es lavada con lejía de sosa-n, secada y eliminado el éter. Al destilar el residuo, se obtiene el éster de ácido o-clorobenzoico del alcohol  $\alpha$ -etilbenzocíclico.

5.

EJEMPLO 4.

13,6 partes de éster metílico de ácido benzoico y 13,6 partes de p-tolil-metil-carbinol, son calentadas en presencia de 0,1 partes de sodio, a 100-120°, durante tanto tiempo como sea necesario para que no se destile ningún alcohol metílico.

10.

Después de vertida la mezcla sobre hielo, se recoge el producto en éter. La solución etérea es lavada con lejía de sosa-n, secada y el éter removido. Se obtiene el éster de ácido benzoico del p-tolil-metilcarbinol del p.e. 16 197-198°.

15.

EJEMPLO 5.

18,2 partes de cloruro de o-metoxibenzoilo son transformadas con 15 partes de alcohol  $\alpha$ -metil-3,4-dimetilbenzocíclico en presencia de 8 partes de piridina. Después de terminar la elaboración en forma usual de la mezcla, se destila el producto de reacción. Se obtiene el éster de ácido o-metoxi-benzoico del alcohol  $\alpha$ -metil-3,4-dimetilbenzocíclico como un aceite del p.e. 0,45 167-170°.

20.

EJEMPLO 6.

Si se hacen reaccionar 15 partes de cloruro de ácido o-tolufílico en presencia de 8 partes de piridina con alcohol  $\alpha$ -etilbenzocíclico, entonces se obtiene el éster de ácido o-tolufílico del alcohol  $\alpha$ -etilbenzocíclico como un aceite incoloro del p.e. 0,3 129-131°.

26.

30.

Según estos métodos se pueden preparar fácilmente y asimismo con buen rendimiento, los siguientes compuestos:



171918

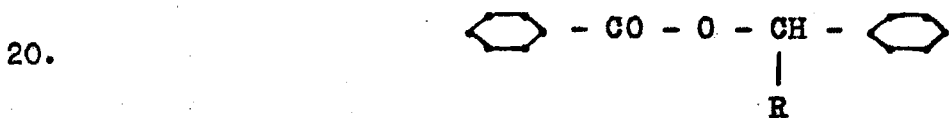
- 2001
- Ester de ácido salicílico del alcohol  $\alpha$ -etil-bencílico,
  - éster de ácido o-cresotínico del p-tolil-  $\alpha$ -metil-carbinol,
  - éster de ácido p-clorobenzoico del alcohol  $\alpha$ -isoamil-bencílico,
  - éster de ácido 3,4-diclorobenzoico del alcohol  $\alpha$ -metilbencílico,
  - 5. éster de ácido p-clorobenzoico del alcohol  $\alpha$ -etil-p-clorobencílico,
  - éster de ácido o-clorobenzoico del  $\alpha$ -propil-p-tolilcarbinol, etc.

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.

N O T A

15. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente Nº 98.979, depositada en Suiza el 21 de Diciembre de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

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

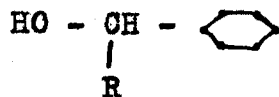


25. en la cual R significa un radical alifático o alicíclico y, a lo menos, tiene que estar substituído uno de ambos núcleos, caracterizado esencialmente este procedimiento porque se transforma en ésteres ácido benzoico, o respectivamente, sus produc-



71918

tos de sustitución, sus sales o derivados capaces de reacción según métodos en sí conocidos, con alcoholes de la fórmula



5.

en la cual R corresponde a la definición anterior, o respectivamente, sus productos de sustitución y sus derivados capaces de reacción, o que se reesterifica ésteres de ácido benzoico de alcoholes inferiores o fenoles en los ésteres arriba definidos.

10.

2ª.- 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 20 de Diciembre de 1945.-

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.