

- PATENTE DE INVENCION -

=====

CIBA. Case 2716/E.

=====

197098



197098

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

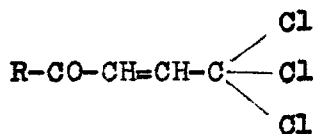
"Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos
"de aroiletileno".

=====

SOLICITANTE: C I B A, Sociéte Anonyme,
domiciliada en Basilea, Suiza.

=====

El objeto de la presente invención es la obtención
de etilenos α -arilo- β -triclorometílicos de la fórmula

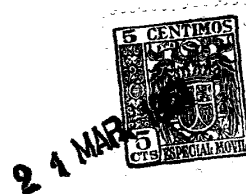


5.

En ella representa R un radical de arilo, con por lo menos
un átomo de halógeno. El núcleo arílico puede además llevar
eventualmente radicales alquílicos.

Los nuevos compuestos tienen efecto bacteriostático
10. y fungistático y pueden aplicarse como agentes de desinfección

197098 - 2 -



o tambien en concepto de remedios contra enfermedades producidas por hongos. Particularmente valiosos son: etileno α -(p-fluor-benzoilo)- β -triclorometílico; etileno α -(2-metilo-4-fluor-benzoilo)- β -triclorometílico; etileno α -(3,4-dicloro-benzoilo)- β -triclorometílico; etileno α -(2,5-dicloro-benzoilo)- β -triclorometílico y etileno α -(4-cloro-naftoilo-1)- β -triclorometílico.

Los citados aroiletilenos se obtienen, si se pone en reacción una cetona aroilo-metífica, cuyo núcleo arílico contiene por lo menos un átomo de halógeno, con tricloroacetaldehído o con uno de sus derivados funcionales, formando al mismo tiempo, o bien en proceso subsiguiente, la agrupación tricloretilénica.

La reacción con tricloroacetaldehído, o con sus derivados funcionales, se realiza preferentemente en presencia de un diluyente y eventualmente de un agente de condensación, particularmente en presencia de ácido acético glacial y tal vez de acetatos. La formación de la agrupación etilénica será distinta según se parta del aldehído o de sus derivados funcionales. Caso de condensarse con el aldehído, se desdobra al mismo tiempo o posteriormente agua, formándose el doble enlace deseado. Si se emplea, por otra parte para la reacción, por ejemplo un acetal, entonces la formación del enlace doble se verifica con desdoblamiento de alcohol.

La protección de la invención alcanza tambien aquella variante del procedimiento en la que se parte de un compuesto susceptible de ser obtenido como producto intermedio, realizando después las restantes fases del procedimiento.



En los siguientes ejemplos se describe la invención con más detalle, existiendo entre parte en peso y parte volumétrica la misma relación que rige entre gramo y centímetro cúbico, indicándose las temperaturas en centígrados.

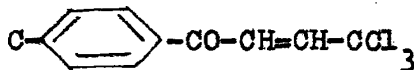
45.

EJEMPLO 1.

31 partes en peso de p-cloro-acetofenona y 30 partes en peso de cloral anhidro se calientan durante 20 horas hasta la ebullición, en presencia de 15 partes vol. de ácido acético glacial. Después de evaporar en el vacío, a 100° C., los productos volátiles, cristaliza el etano α -(p-clorobenzoilo)- β -oxi- β -triclorometílico, que funde a 118-119° C. 10 partes en peso de este producto se disuelven en 100 partes vol. de ácido sulfúrico concentrado. Al cabo de dos horas de reposo a 20° C., se vierte la solución de reacción sobre agua helada. Se recoge el producto sólido precipitado, se lava con agua y se recristaliza en alcohol etílico aproximadamente al 90%. El etileno α -(p-cloro-benzoilo)- β -triclorometílico de la fórmula

55.

60.



es amarillo pálido y funde a 115 - 116° C.

EJEMPLO 2.

La mezcla de 9'5 partes en peso de 3,4-dicloro-acetofenona, 7'5 partes en peso de cloral anhidro y 8 partes vol. de ácido acético glacial se mantiene hirviendo durante 40 horas. Después de evaporar en el vacío sobre el baño Maria, se resuelve el residuo en poco tetracloruro de carbono, obteniendo el etano α -(3,4-dicloro-benzoilo)- β -oxi- β -triclorometílico en forma pura y que funde a 116-117° C.

65.

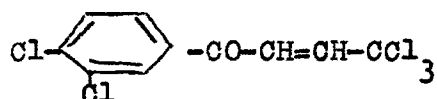
70.

30 partes en peso de este producto se disuelven

1970 MAR



75. en 150 partes vol. de una mezcla compuesta de partes iguales de ácido sulfúrico concentrado y oleum al 24% ,dejando reposar durante 6 horas a 20° C. Al verter la mezcla de reacción sobre hielo, se separa el etileno α -(3,4-dicloro-benzoilo)- β -triclorometílico de la fórmula



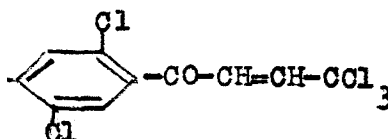
80. en forma de aceite que cristaliza pronto. Se obtiene en forma pura recristalizando en alcohol etílico, fundiendo entonces a 66-67° C., siendo el rendimiento de unas 22 partes en peso.

EJEMPLO 3.

85. Partiendo de 19 partes en peso de 2,5-dicloro-acetofenona, 15 partes en peso de cloral anhidro y 16 partes vol. de ácido acético glacial, se obtiene en forma análoga a los ejemplos 1 y 2, el etano α -(2,5-dicloro-benzoilo)- β -oxi-triclorometílico. Permite su recristalización en hexano y funde entonces a 101-102° C.

90. 16 partes en peso del producto intermedio así obtenido se dejan dentro de 80 partes vol. de ácido sulfúrico concentrado durante 3 días a 0° C. Después se vierte sobre hierlo, se extrae el aceite precipitado con éter y se somete el residuo etérico a la destilación en el alto vacío. El etileno α -(2,5-dicloro-benzoilo)- β -triclorometílico de la fórmula

95.



100. destila a 145-150° C. a una presión de 0'1 mm. Se solidifica en forma cristalina y, después de redisolverlo en esencia de



21 MAR 5

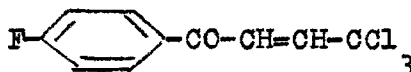
petróleo, funde a 57-58° C.

EJEMPLO 4.

197098

105. Partiendo de 59 partes en peso de p-fluor-acetofenona, 64 partes en peso de cloral anhidro y 30 partes vol. de ácido acético glacial, se obtienen 60-65 partes en peso de etano α -(p-fluor-benzoilo)- β -oxi- β -tricloretilico que funde a 94-95° C.

110. 30 partes en peso de este producto, disueltas en 150 partes vol. de ácido sulfúrico concentrado, dan al cabo de 14 horas de reposo a 20° C. y después de verterlo todo en agua helada, 24 partes en peso de etileno α -(p-fluor-benzoilo)- β -triclorometilo de la fórmula



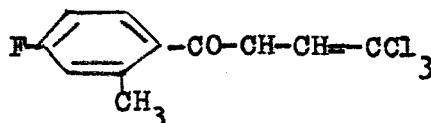
115. El nuevo compuestp funde, recristalizado en hexano, a 117-118° C.

EJEMPLO 5.

120. Partiendo de 38 partes en peso de 2-metilo-4-fluor-acetofenona, obtenida partiendo de m-fluortoluol y anhídrido acético en presencia de cloruro de aluminio, 38 partes en peso de cloral anhidro y 20 partes vol. de ácido acético glacial, se obtiene el etano α -(2-metilo-4-fluor-benzóilo)- β -oxi- β -triclorometílico que funde a 103-105° C.

125. 30 partes en peso de este producto se mezclan con 21 partes en peso de pentóxido fosfórico y se calienta durante 1 hora a 110° C. Después de enfriar se absorbe la mezcla de reacción en 100 partes vol. de alcohol etílico y se vierte en agua. El producto aceitoso que se separa se extrae con éter, sometiéndolo a la destilación después de evaporar el disolvente. El etileno α -(2-metilo-4-fluorbenzoilo)- β -triclorometílico de la fórmula:

130.



197098

destila a 120-122° C. y 0'05 mm. de presión en forma de aceite débilmente amarillo.

135. EJEMPLO 6.

25 partes en peso del producto aditivo de cloral, de 4-cloro-1-acetilo-naftalina (funde a 92-93° C. en hexano y se obtiene en forma análoga a los otros ejemplos), se amasan con 25 partes en peso de pentóxido fosfórico y se

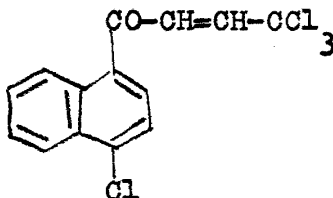
140.

calientan durante 2 horas sobre el baño María. Después de enfriar se disuelve la mezcla en 150 partes vol. de alcohol etílico en caliente y se agrega poco a poco agua, hasta que empiece a separarse el producto de reacción. Al

enfriar decanta el etileno α -[4-cloro-naftoilo-(1)]- β -triclo-

145.

rometilico de la fórmula

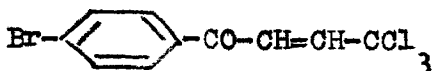


en forma pura y cristalina, fundiendo a 75-76° C.

150.

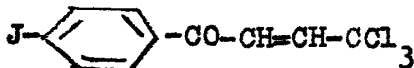
EJEMPLO 7.

De una manera análoga como en los ejemplos anteriores, se pueden también obtener los siguientes etilenos α -aróilo- β -triclorometilicos:



Funde a 119-120° C.

155.



Funde a 111-112° C.



N O T A

197098

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza, con fecha 20 de abril de 1950 nº 55731, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos de aroiletileno"; caracterizándose por lo siguiente:
- 160.
- 165.
170. 1º.= Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos de aroiletileno, caracterizándose porque se pone en reacción una cetona aroilo-metílica cuyo núcleo arílico contiene por lo menos un átomo de halógeno, con tricloroacetaldehído o con uno de sus derivados funcionales, formando al mismo tiempo, o bien en proceso subsiguiente, la agrupación tricloretilénica.
- 175.
- 2º.= Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se utiliza en concepto de materia prima la p-fluor-acetofenona.
- 180.
- 3º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se emplea como materia prima la 2-metilo-4-fluor-acetofenona.
- 4º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se emplea como materia prima la 3,4-dicloro-acetofenona.
- 185.

197098

- 8 -



21 MAR

5^a.= Procedimiento según reivindicación 1^a,
caracterizado porque se emplea como materia prima la 2,5-
dicloro-acetofenona.

190. 6^a.= Procedimiento según reivindicación 1^a,
caracterizado porque se utiliza en concepto de materia prima la
4-cloro-1-acetilo-naftalina.

195. 7^a.= Procedimiento, según reivindicaciones 1^a - 6^a,
caracterizado porque en una variante de dicho procedimiento
se parte de un compuesto que se puede obtener como producto
intermedio, realizando después las fases restantes del
procedimiento.

200. 8^a.= Procedimiento para la obtención de nuevos
compuestos de aroiletileno; tal y como queda substancialmente
descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 MAR. 1951

C I B A, Société Anonyme.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET