

18 DIC. 19



PATENTE DE INVENCION

CIBA. Case 2920/1 + 2

206839

206839

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de bromocoladienos"

=====

SOLICITANTE: C I B A, Société Anonyme, entidad suiza,
domiciliada en Basilea, Suiza.

=====

Forma objeto de la presente solicitud un nuevo procedimiento para la obtención de $\Delta^{20;23}$ -21-bromocoladienos.

- Ya se conocen varios procedimientos para obtener
5. $\Delta^{20;23}$ -21-bromocoladienos. Así, por ejemplo, pueden tratarse Δ^{23} -24,24-diarilo-colenos con bromo-imidas de ácidos dicarboxílicos y luego desdoblar de los 22-bromocompuestos así formados, el ácido bromhídrico. Ulteriormente los $\Delta^{20;23}$ -coladienos así formados siguen poniéndose en reacion con bromo-imidas de ácidos dicarboxílicos. Durante
- 10.

180

206839



este procedimiento se trabaja con exposición a la luz para conseguir buenos rendimientos.

Ahora bien; la presente invención se refiere a un procedimiento según el cual se obtienen $\Delta^{20;23}$ -21-bromo-

15. coladienos, a partir de Δ^{23} -24,24-diarilo-colenos, en una sola en lugar de tres fases, y con buen rendimiento.

Consiste el procedimiento en poner en reacción las citadas substancias con N-bromo-imidas de ácidos dicarboxílicos, particularmente con N-bromo-succinimida, en presencia de hi-

20. drocarburos halogenos alifáticos, no-saturados, tales como halogenuros alifáticos o vinílicos, sustituidos o no, preferentemente bromuro alílico. Ofrece especial ventaja en el nuevo procedimiento el hecho de que, para conseguir buenos resultados no es preciso trabajar con exposición a

25. la luz. Los Δ^{23} -24,24-diarilo-colenos, empleados como materias primas, pueden tener cualquier configuración, y mostrar otros sustituyentes más. De N-bromo-imida de ácidos dicarboxílicos se emplean preferentemente dos equivalentes como mínimo.

30. En los siguientes ejemplos se describe la invención más detalladamente, rigiendo entre parte en peso y parte volumétrica la misma relación existente entre el gramo y el centímetro cúbico. Las temperaturas se indican en centígrados.

35. EJEMPLO 1.

13 partes en peso de Δ^{23} -3 α -acetoxi-11-ceto-12-bromo-24,24-difenilo-coleno, se disuelven en 100 partes vol. de bromuro alílico, calentando a 60-65 $^{\circ}$ C. A continuación se adicionan 8 partes en peso de N-bromo-succinimida

40. y se agita durante 10 minutos, calentando hasta el punto de

18 DIC



ebullición del disolvente, obteniendo la disolución de la N-bromosuccinimida. Después se enfría, se separa la succinimida precipitada filtrando por aspiración y se concentra lo más posible el producto de dicha filtración

45. en el vacío. Después de agregar 50 partes vol. de éter, se forman cristales de 10'2 partes en peso del $\Delta^{20;23}$ -3 α -acetoxi-11-ceto-12,21-dibromo-22,24-difenilo-coladieno que funde a 225-228 $^{\circ}$ C.

EJEMPLO 2.

50. 13 partes en peso de Δ^{23} -3 α -acetoxi-11-ceto-12-bromo-24,24-difenilo-coleno, se disuelven en 130 partes vol. de tetra-cloro-etileno ($\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$), calentando a 90-95 $^{\circ}$ C. A continuación se adicionan, agitando, 6 partes en peso de N-bromosuccinimida. Al cabo de unos 10 minutos, la
55. reacción queda terminada. Se enfría la solución, se filtra la succinimida precipitada por aspiración y se evapora el producto de filtración en el vacío hasta secarlo. El residuo se disuelve finalmente en 30-40 partes vol. de ácido acético glacial. Después de corto reposo cristaliza el
60. $\Delta^{20;23}$ -3 α -acetoxi-11-ceto-12,21-dibromo-24,24-difenilo-coladieno que funde a 225 $^{\circ}$ C.

EJEMPLO 3.

- 6'3 partes en peso de Δ^{23} -3 α -acetoxi-11-ceto-12-bromo-24,24-difenilo-coleno, se disuelven en 10 partes vol. de tricloretileno y, después de adicionar 4 partes en peso de N-bromo-succinimida, se calientan durante 15 minutos al reflujo. De acuerdo con el ejemplo 2, y después de separar la succinimida, se evapora la solución de reacción y se recrystaliza el residuo en ácido acético glacial, o éter.
70. El $\Delta^{20;23}$ -3 α ,9 α -epoxi-11-12,21-dibromo-24,24-difenilo-cola-



206839

dieno así obtenido funde a 225º C.

EJEMPLO 4.

75. 1'2 partes en peso de Δ^{23} -3 α ,12 α -diacetoxi-24,24-difenilo-coleno, se disuelven en 10 partes vol. de bromuro aliflico, agregando 0'8 partes en peso de N-bromo-succinimida. Se hierve la mezcla de reacción durante 6 minutos al reflujo, se deja enfriar y se separa por filtración la succinimida precipitada. Después se evapora el producto de filtración en el vacío y se disuelve el residuo
80. pardo en una mezcla de 5 partes vol. de esencia de petróleo y 10 partes vol. de éter, mediante calentamiento moderado. Después de reposar durante algun tiempo, se separa en forma de cortas agujas el $\Delta^{20;23}$ -3 α ,12 α -diacetoxi-21-bromo-24,24-difenilo-coladieno, que funde a 178-180º C.

85.

N O T A

- 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. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Suiza con fecha 20 de diciembre de 1951, nº 75013, 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 bromocoladienos"; caracterizándose por lo siguiente:
- 90.
- 95.

- 1º.- Procedimiento para la obtención de bromocoladienos, particularmente de $\Delta^{20;23}$ -21-bromo-coladienos, caracterizado porque se ponen en reacción Δ^{23} -24,24-diarilo-colenos
- 100.

18 DIC.



- 5 -

206839

con N-bromo-imida de ácidos dicarboxílicos, en presencia de un hidrocarburo halógeno alifático, no-saturado.

105. 2º.= Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se realiza la reacción en presencia de bromuro alílico.

3º.= Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se efectúa la reacción en presencia de tricloro o tetracloroetileno.

110. 4º.= Procedimiento para la obtención de bromocoladienos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 de diciembre de 1952.

C I B A, Société Anonyme.

P P de J. GOMEZ ACEBO y MODEI