

"G.80".



224688

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE ALCOHOL BETA-CLORO-
-ALILICO EN BETA-CLORO-ACROLEINA", a favor de FARMACEUTICI
ITALIA S.A., de nacionalidad italiana, domiciliada en MILAN,
(Italia), via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la oxidación de alcohol beta-cloro-alílico en beta-cloro-
-acroleína.

5. La beta-cloro-acroleína es un interesante producto in-
termedio para la preparación de compuestos pirimidínicos, por
reacción con sustancias que contienen un grupo carbamidínico.

10. Para la síntesis de la beta-cloro-acroleína nos hemos
orientado hacia el alcohol beta-cloro-alílico que, siendo un
producto de preparación industrial corriente, se presenta como
un producto intermedio ventajoso, suministrando la beta-cloro-



2.
224688

-acroleína por simple oxidación.

5. Pero, no obstante, no ha sido posible obtener el producto deseado, incluso ni con rendimientos mínimos, por oxidación de alcohol beta-cloro-alílico según el método corriente del bicromato alcalino en presencia de ácido sulfúrico, para la transformación de alcoholes primarios en aldehidos. Efectivamente, la beta-cloro-acroleína presenta una extraordinaria labilidad de modo que una pequeña cantidad de oxígeno atmosférico basta para descomponerla violentamente, con un desprendimiento de HCl y una fuerte exotermia.
- 10.

- Ahora hemos encontrado, y ello constituye el objeto de la presente patente, que sólo operando bajo las condiciones antes expuestas se logra obtener con buen rendimiento la beta-cloro-acroleína mediante oxidación de alcohol beta-cloro-alílico.
- 15.

- A una mezcla calentada de bióxido de manganeso precipitado, bisulfato sódico y alcohol beta-cloro-alílico, se adiciona en pequeñas porciones ácido sulfúrico diluído al 40%, manteniendo la temperatura entre 50° y 65° como máximo, mediante regulación de la velocidad de adición y del vacío aplicado (de 540 mm/Hg al principio, a 180 al final) de manera que se realiza simultáneamente una destilación de la beta-cloro-acroleína a medida que ella se va formando, y para apartarla de la nociva influencia del medio reaccional. Toda la operación se lleva a cabo en corriente de gas inerte y la beta-cloro-acroleína es recogida bajo agua, de donde es trasegada directamente para su empleo en solución alcohólica al 50%.
- 20.
- 25.

- La beta-cloro-acroleína tiene el aspecto de un líquido pesado de color amarillo pálido, prácticamente insoluble en agua, de un olor muy picante que ataca las mucosas produciendo
- 30.



224688²⁷

un intenso lagrimeo; se descompone casi instantáneamente al contacto con el aire. Esta descomposición tiene lugar con un fuerte desarrollo de calor, desprendimiento de HCl y polimerización del producto formado. Esta descomposición se produce, incluso en una solución alcohólica al 50%, pero solamente al cabo de unos cuantos días. No ha sido posible efectuar el análisis elemental por las razones antes indicadas, pero se ha podido determinar la constitución, haciéndola reaccionar con guanidina para obtener la 2-amino-pirimidina, cuya identidad ha sido determinada por análisis elemental cuantitativo, por el punto de fusión del producto tal cual y por el punto de fusión de la mezcla con la 2-amino-pirimidina normal.

A título ilustrativo, pero no limitativo, daremos a continuación un ejemplo de la presente invención.

E J E M P L O

El utillaje se compone de un matraz de 6 litros, con 5 golletes, con agitador hermético al vacío y termómetro. En el tercer gollete se encuentra insertado un tubo que va hasta el fondo para hacer pasar el nitrógeno, en el cuarto hay un embudo con grifo. En el quinto gollete hay un raccord de Claisen, con termómetro en los vapores, conectado con un refrigerante horizontal de Dimroth.

La salida del refrigerante está en comunicación con un embudo con grifo (de una capacidad de 2 litros) mediante un raccord, sobre el cual se puede fijar un tubo para obtener el vacío. Todo el utillaje está esmerilado; el matraz es calentado mediante un baño de aceite termorregulado.

En el matraz se carga bajo agitación

Na ₂ SO ₄ anhidro	187.5 g
H ₂ O	1 500 "



H₂SO₄ conc. 124.5 g

Después de haber obtenido la solución de **224688** una sola vez

MnO₂ precipitado 435 g.

5. Seguidamente se hace caer del embudo con grifo, gota a gota, durante el tiempo de 10 minutos

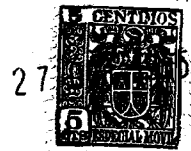
alcohol beta-cloro-alílico 225 g.

10. Una vez adicionado todo el alcohol, se lleva la temperatura ambiente a 52° y, produciendo un vacío de 540 mm/Hg, se comienza el goteo del embudo con grifo de 1500 cc, de H₂SO₄ al 40%.

15. En el transcurso del goteo del ácido en el tiempo de 2 horas, se hace pasar la corriente de nitrógeno y se produce gradualmente un vacío hasta 180 mm/Hg, teniendo cuidado de que la temperatura no rebase 65° en el interior (temperatura del baño = 75°C). La beta-cloro-acroleína va destilando poco a poco, siendo recogida bajo agua en el embudo separador.

20. Finalmente, la capa inferior oleaginosa es vertida en 900 cc de alcohol absoluto que contiene 90 g de Na₂SO₄. Se ha obtenido 144.3 g de beta-cloro-acroleína (teórica 220.2 g), correspondientes al 65% calculado sobre el alcohol beta-cloro-alílico introducido.

25. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

224688

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 14 264 del 28 de Octubre de 1954.

5. 1. Procedimiento para la oxidación de alcohol beta-cloro-alílico en beta-cloro-acroleína, caracterizado porque se oxida con bióxido de manganeso en presencia de bisulfato alcalino y de un ácido, operando a temperaturas comprendidas entre 50 y 65°C y en una atmósfera de un gas inerte.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la beta-cloro-acroleína que se forma es retirada del medio reaccional "in statu nascendi" destilándola bajo un vacío de 540 a 180 mm/Hg, a medida que se va formando.

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la beta-cloro-acroleína que se forma es recogida bajo agua.

4. Procedimiento para la oxidación de alcohol beta-cloro-alílico en beta-cloro-acroleína.

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

Madrid, a 27 de Octubre de 1955.

FARMACEUTICI ITALIA S.A.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.



tr:jpt
o/mp.