



227082

MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

Correspondiente a un 1º Certificado de Adición por:
Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal número 216.880, por: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE AZULENOS, a favor de Prof. Dr. Dr. e.h. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residente Mulheim/Ruhr (Alemania).- Kaiser-Wilhem-Platz nº 2.-

5 El objeto de la Patente 216.880 es un procedimiento para la obtención de azulenos, en el cual se pueden condensar ciclopentadienos sustituidos, que posean como mínimo 2 átomos de carbono no sustituidos y vecinos, o indeno con derivados del aldehído de glutacón que pueden estar en posición alfa o beta y en los cuales puede intercambiarse un grupo aldehído enolizado con un grupo arilo sustituido por un grupo N-alquílico. Estos pueden transformarse en los azulenos correspondientes en presencia de disolventes orgánicos inertes.

10



227082

15 Otra variante consiste en una modificación del procedimiento de la Patente original, incrementando la obtención de azulenos dejándoles permanecer poco tiempo en el recipiente en que se ha producido la reacción.

20 Se demostró que se pueden obtener los azulenos de un modo sorprendentemente fácil y técnicamente ventajoso si se transforma un compuesto metálico de un ciclopentadieno sustituido con un grupo CH_2 por lo menos en una posición Orto con una sal cuaternaria de piridinium transformando los productos intermedarios en primer término, bien directamente mediante un procedimiento uniforme o bien por un aislamiento intermedio consiguiéndose así los correspondientes azulenos.

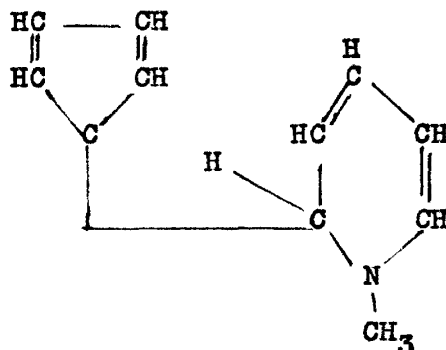
25 El curso químico de la reacción aún no ha podido aclararse científicamente del todo. Probablemente se produzca la reacción del modo siguiente: En primer lugar se formaría un halogenuro metálico y junto a él la N-alkil-1-ciclopentadienil-dihidro-piridina, que más adelante se transforma en el fulveno correspondiente bajo ruptura del anillo piridínico. Si, por ejemplo, se parte de ciclopentadieno sódico y del bromuro de metil-piridinio se forma en primer lugar el bromuro sódico y probablemente el N-metil-1-ciclopentadienil-dihidro-piridinio con la siguiente fórmula:

30

35

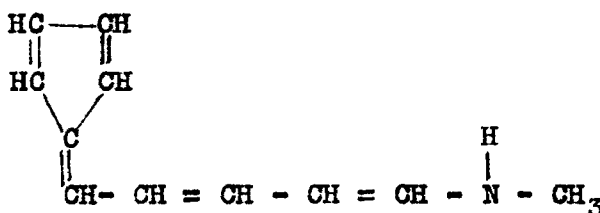


40



que se transforma después, probablemente con ruptura del anillo piridínico en el N-metil-5-amino-pentadieno (2,4)-il-fulveno con la siguiente fórmula:

45



50

55

60

Como portadores de ciclopentadieno pueden utilizarse, además del ciclopentadieno no sustituido, ciclopentadienos sustituidos en cualquier punto, debiéndose tener en cuenta, de todos modos, que por lo menos dos átomos de carbono vecinos deben estar libres para no interferir el curso normal de la reacción. Si se quieren obtener productos finales que contengan un grupo de ácido carbónico, es útil aprovechar compuestos iniciales que contengan un grupo de ácido carbónico esterificado desintegramiento el grupo éster después de realizada la formación de los azulenos. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo los grupos amino-amino-sustituidos, alquílicos, arílicos y aralquílicos. El indeno debe conceptuarse en el sentido de la presente Patente como un ciclopentadieno



227

65 sustituido. Como producto de partida es tan utilizable como sus productos de sustitución, elegidos en el sentido de las exposiciones más arriba indicadas.

70 Los compuestos metálicos más adecuados de los ciclo-pentadienos son los compuestos alcali- o alcalino-térreos. En lugar de los compuestos metálicos de los ciclo-pentadienos también se pueden utilizar los ciclo-pentadienos libres siempre y cuando se trabaje en presencia de alcali-alcoholatos.

75 De los compuestos de piridinio podemos utilizar los cuaternarios sustituidos de cualquier forma, si bien tampoco en este lugar deben utilizarse sustituyentes que alteren el curso de la reacción. De esta forma se consigue transformar el cloruro de 2,4-dinitrofenil-N-piridinio (Th. Zincke, Liebigs Annalen Bd. 333, 1, 1904) que se obtiene del 2,4-dinitroclorobenzol y piridinio con ciclo-pentadieno sódico por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente y en ebullición, por ejemplo, éter dibutílico en el producto intermediario parecido al fulveno de color rojo parduzco y que proporciona al calentarse con bencidina el azuleno. En lugar del ciclo-pentadieno sódico puede dejarse actuar también el ciclo-pentadieno monómero en presencia de potasa alcohólica sobre la sal de piridinio para obtener el producto intermediario del que se pueda formar el azuleno. La reacción puede realizarse también en amoníaco líquido siendo especialmente fácil puesto que el ciclo-pentadieno sódico es soluble en el amoníaco líquido. En lugar del cloruro de 2,4-dinitrofenil-piridinio pueden someterse a la

80

85

90



227032

95 reacción también otras sales de piridina, como por ejemplo, el halogenuro del N-alquil-piridina, las sales de piridina y ácido cloro-acético, los ésteres del ácido cloro-fórmico, bromo-acetona, éter cloro-metilico, ácido cloro-sulfónico o sus ésteres, así como, el cloruro-hidrocloruro del N-4-piridil-piridinio (Koenigs, Greiner, Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. 100 64, 1049, 1931) o el diperclorato del piridinium glutacón-dialdehido-dietil-imida (Schwarzenbach, Weber, Helv. Chim. Acta 25, 1628, 1942). La preparación de estas sales de piridinium especialmente de los halogenuros del N-alquil o N-bencilpiridinium es extraordinariamente sencilla. Ya al mezclar ambos factores se obtienen bajo fuerte reacción exotérmica unas sales que, por 105 regla general, cristalizan muy bien.

La componente del compuesto de piridinium que se utiliza para obtener la sal cuaternaria, se pierde en 110 el curso del procedimiento, por lo cual, se utilizan por motivos de economía las componentes más baratas, como el cloruro bencilico o el cloruro o bromuro de metilo o etilo.

Lo mismo se puede aplicar al metal que se utiliza 115 para la formación del compuesto metálico del ciclopentadieno. También en este caso se recomienda utilizar por consideraciones de economía los metales más baratos como sodio, potasio o calcio.

Una forma de realización muy adecuada del procedi- 120 miento de la Patente presente, consiste en que partiendo de un compuesto metálico de ciclopentadieno y de una sal de piridinio cuaternaria se obtienen los azulenos corres-

227082



pendientes con un procedimiento de un sólo escalón. También se puede realizar el procedimiento de forma que se aisle el producto intermediario, los productos intermediarios formados en primer término probablemente del tipo del 1-ciclopentadienil-dihidropiridinium son, desde luego, poco estables y se transforman, ya a temperatura ambiente, bajo ruptura del anillo del dihidropiridinio en los fulvenos correspondientes. Por lo tanto, si pretendemos aislar los productos intermediarios de tipo del 1-ciclopentadienil-dihidropiridinio, antes citados, hay que trabajar bajo condiciones especiales, por ejemplo, temperatura baja y utilización de amoníaco líquido como disolvente. Los productos intermediarios del tipo de los fulvenos, son estables y pueden aislarse fácilmente, de modo, que el procedimiento de la Patente puede realizarse en todo caso en dos escalones con aislamiento de los productos intermediarios (fulvenos).

El procedimiento presente permite producir en poco tiempo y de modo muy fácil los productos intermediarios descritos y por consiguiente los azulenos en grandes cantidades y de modo muy económico.

Ejemplo nº 1.- Una disolución de 10,2 g. (1/10 Mol.) de metil-ciclopentadieno sódico en 200 g. de solución de amoníaco se agregan a menos 35 grados a 17,2 g. (1/10 Mol.) de bromuro de N-metil piridinium. La disolución adquiere un color rojo amarillento y se separa un aceite amarillo. El amoníaco se evapora lentamente y se aspira finalmente en vacío quedando un residuo sólido rojo-intenso. El residuo se mezcla con tres veces su



155 peso de bencidina sometiéndose esta mezcla en pequeñas porciones a la destilación con vapor de agua sobrecalentado a 300 grados. El destilado se somete nuevamente a la destilación con vapor de agua saturado a 100 grados. Se separa el azuleno. Se trata con hexano y algo de la bencidina que puede haber pasado, se separa con ácido clorhídrico de la masa azul oscura de la capa de hexano.

160 Después de secar el residuo se separa el hexano en la columna de destilación. Se obtiene un residuo de metilazuleno en una proporción de 7,9 g. (=55,6% del valor teórico). El aceite azul da un trinitrobenzoato de punto de fusión de 156 grados mostrando su espectro entre

165 otros, fuertes máximos en 738,669 y 607 μ μ .

Ejemplo 2.- 1,74 g. (1/10 Mol.) de bromuro de N-metil-piridinio se trituran con 0,9 g. de ciclopentadieno sódico en atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla se coloca en un aparato de destilación sencillo, se calienta a 250 grados y se hace pasar por la masa una ligera corriente de nitrógeno. El azuleno formado se hace pasar junto con algo de bencidina, en atmósfera de nitrógeno, a un recipiente frío. Cuando ya no se forma más azuleno, se disuelve el contenido del recipiente en acetona, la

170 bencidina se separa con ácido clorhídrico en forma clorhidrato y el azuleno se trata con hexano. Después de secar la fase de hexano se la separa en una columna de destilación pequeña, quedando en el interior un azuleno cristalizado con buen rendimiento.

180 Ejemplo nº 3.- 23,5 g. (1/10 Mol.) de bromoetilato de metilpiridinio se mezclan bien con 9, g. de ciclopentadieno sódico y 150 g. de bencidina en atmósfera de



185 nitrógeno. En un aparato de destilación corriente se
calienta esta mezcla a 200-300 grados, haciendo pasar
por ella una leve corriente de nitrógeno. Se forma un
aceite azul junto a una escasa cantidad de bencidina,
aproximadamente a los veinte minutos termina la reacción.
El contenido del recipiente se trata con hexano laván-
do se la solución azul de hexano con ácido clorhídrico di-
190 luido. Se seca ésta con cloruro cálcico y se destila el
hexano en una pequeña columna, quedando como residuo
un aceite azul formado por 4-metil azuleno. Con trini-
trobencol se forma una combinación molecular de punto
de fusión de 177 á 178 grados (sobre etanol). El espec-
tro en el campo visible exhibe fuertes máximos en
195 679, 618 y 567 m / μ .

Ejemplo nº 4.- La mezcla de 23,5 g. de yodo-meti-
lato de beta-metilpiridinio, 9 g. de ciclopentadieno
sódico y 150 g. de bencidina se calientan en alto vacío
200 a 300 grados. Se separa por destilación junto con la ben-
cidina un aceite azul. El destilado se disuelve en ace-
tona y se añaden a esta solución 50 c.c. de hexano apro-
ximadamente. Se diluye con agua, se disuelve la bencidi-
na agregando ácido clorhídrico diluido y se separa final-
mente la capa de hexano de un color azul intenso. La fa-
se orgánica se lava con agua y se seca sobre cloruro cálcico.
Después se destila el hexano en una pequeña colum-
na obteniendo como residuo un aceite azul que está cons-
tituido por el 5-metil-azuleno. Punto de fusión del tri-
nitrobenzoato: 147 grados (sobre etanol) máximos de ab-
210 sorción 616, 679, 648, 618, 591 m / μ .



227082

- 215 Ejemplo nº 5.- 11,2 g. (1/20 Mol.) de bromoetilato de metil-piridinio se agregan a una solución de 4,4 g. de ciclopentadieno sódico en amoníaco líquido a 40 grados. Se separa un aceite rojo amarillento junto a bromuro sódico. Se evapora el amoníaco y se calienta finalmente el residuo en vacío hasta 50 grados aproximadamente y hasta la total desaparición del amoníaco. Después se mezcla el residuo con 50 g. de bencidina y
- 220 se somete esta mezcla a la destilación con vapor de agua sobrecalentado a 300 grados. De esta forma pasa junto al vapor de agua un aceite azul y bencidina. Después de la preparación de destilado, véase lo descrito en el ejemplo 4º. Se obtiene un compuesto cristalizado azul violeta que demostró ser, visto su punto de fusión
- 225 de 82 a 83 grados, así como, su punto de fusión (del trinitrobenzoato) de 140 a 140,5 g. el 6-metil azuleno. El espectro del 6-metil azuleno exhibió fuertes máximos en 681,617 y 668 m /u.
- 230 Ejemplo nº 6.- 12,4 g. (1/20 Mol.) de bromoetilato de 2,4 dimetil-piridinio se calientan con 4,4 g. de ciclopentadieno sódico en glicoldimetil-éter durante una hora. De esta forma adquiere la solución un aspecto rojo-naranja y se forma un precipitado incoloro de bromuro sódico. Después se destila en vacío el glicol-dimetil-
- 235 éter, se tritura el residuo oleoso con 100 g. de bencidina y se somete esta mezcla a la destilación con vapor sobrecalentado a 300 grados. De esta forma pasa junto con la bencidina el aceite azul violeta. Se prepara el destilado del modo descrito en el ejemplo 4º y se obtiene finalmente un aceite azul violeta, el 4,6 dimetil-azuleno
- 240



227082

Este forma un trinitrobenzoato con un punto de fusión de 143 grados y su espectro exhibe fuertes máximas a 660, 602, 550 m μ .

245 Ejemplo 7^a.- 6,2 g. (1/40 Mol.) de bromoetilato de 2,6 dimetilpiridinio se trituran finamente bajo nitrógeno con 2,2 g. de ciclopentadieno sódico y 30 g. de bencidina calentándose esta mezcla en alto vacío a 300 grados. Junto a la bencidina se forma un aceite

250 violeta. Una vez terminada la reacción se disuelve el contenido en acetona. Después de agregar 50 c.c. de hexano se agregan 100 c.c. de agua a la solución y después la cantidad de ácido clorhídrico necesaria para que toda la bencidina se disuelva como clorhidrato.

255 La fase orgánica se separa, se lava con solución de sosa diluido, se seca sobre cloruro cálcico destilándose finalmente el hexano en una columna pequeña. Como residuo se obtienen agujas violetas con un punto de fusión de 69 grados: el 4,8 y metil azuleno. El trinitrobenzoato se funde a 178-179 grados. Máximos de absorción

260 662,, 604, 673, 560 m μ .

Ejemplo n^o 8.- Una mezcla de 2,2 g. (1/100 Mol.) de bromoetilato de quinolina 0, 9 g. de ciclopentadieno sódico y 20 g. de bencidina se calientan en vacío molecular a 300 grados aproximadamente junto con la bencidina destila un aceite azul. El destilado se disuelve en acetona y después de agregar hexano se lava la bencidina con ácido clorhídrico diluido. Después de un lavado neutro de la fase azul del hexano se seca ésta con

265

270 cloruro cálcico destilando finalmente el hexano en una pequeña columna. El 4, 5-benzo-azuleno forma con el



227082

trinitrobenzol un compuesto molecular con un punto de fusión de 160 a 161 grados.

N O T A

275 Se declaran de novedad y propia invención las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

=====

280 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 216.880, por: Procedimiento para la fabricación de azulenos, caracterizado porque se transforma un compuesto metálico de un ciclopentadieno no sustituido por lo menos en una posición orto del grupo CH₂ que en las otras posiciones puede estar sustituido, con una sal cuaternaria de piridinium transformando los
285 productos intermediarios que se hayan formado, en primer lugar, bien por un procedimiento uniforme o bien después de un aislamiento intermediario para conseguir finalmente los azulenos correspondientes.

290 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 216.880, por: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE AZULENOS.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria, que consta de once hojas mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 3 de M a r z o de 1956.-