

230858

P.- 15.074

" PH. 13561 B "

Rehecha I



230858

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

" UN METODO DE PRODUCCION DE ALCOHOLES PRIMARIOS INSATURADOS "

-0-

Es sabido que los alcoholes primarios o secundarios no saturados, más en particularmaquéllos de la serie de vitamina, A, pueden fabricarse mediante la reducción de los aldehidos o cetonas correspondientes con ayuda de hidruro de litio-aluminio, hidruro de sodio-boro o hidruros de metales similares que contienen dos átomos metálicos. Por ejemplo, es sabido que

230 858

el alcohol crotonico puede producirse por la reduccion de acido crotonico con ayuda de hidruro de litio-aluminio. De la misma manera que puede obtenerse la vitamina A por la reduccion del aldehido de vitamina A.

5 Se ha encontrado ahora que la produccion de alcoholes no saturados de la serie alifatica o polifatica aliciclica mista tambien es posible con ayuda de hidruros di-alquílicos de aluminio o tri-alquílicos de aluminio.

10 Hidruros di-alquílicos de aluminio y compuestos tri-alquílicos de aluminio ya son conocidos en la técnica. Se ha mencionado que estos compuestos poseen propiedades reductoras que corresponden a las del hidruro de litio-aluminio. Tambien se ha mencionado que compuestos 15 alquílicos de aluminio son capaces de reaccionar con compuestos alifáticos no saturados formando simultaneamente productos adicionales.

De acuerdo con la presente invencion se ha encontrado ahora que la última reaccion con compuestos 20 no saturados no ocurre, o substancialmente no ocurre, cuando hidruros di-alquílicos o tri-alquílicos de aluminio son hechos reaccionar con cetonas o aldehidos no saturados. Con esta reaccion se obtienen substancialmente solo alcoholes primarios o secundarios, que contienen 25 el mismo número de dobles ligaduras que el material de partida. La presente invencion se refiere por lo tanto a un método para producir alcoholes primarios o secunda-



230858

ries no saturados y se caracteriza por el hecho de que aldehydos o cetonas alifáticas e alifáticos-alicíclicos mezclados, no saturados, son reducidos por medio de hidruros di-alquílicos o tri-alquílicos de aluminio.

5 Es ventajoso llevar a cabo la reducción en ausencia de oxígeno. Por lo tanto la reducción preferentemente se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno. Además es importante que la temperatura durante
10 la reducción debería permanecer a un nivel bajo. El rango de temperaturas dentro de la cual se lleva a cabo la reducción de manera satisfactoria está comprendida entre -50°C y $+50^{\circ}\text{C}$. Además es aconsejable no usar una cantidad mayor de agente reductor que la necesaria
15 para la reducción del grupo aldehído o cetona para obtener el grupo del alcohol primario o secundario correspondiente. Para la reducción de 1 mol. de aldehído o cetona no saturada se usarán por lo tanto preferentemente, aproximadamente 1 mol. de hidruro di-alquílico
20 o tri-alquílico de aluminio.

Se obtienen resultados muy buenos con la reducción por medio de un hidruro di-alquílico de aluminio o un compuesto de aluminio tri-alquílico cuyo número de átomos de carbono de cada uno de los grupos alquilo está comprendido entre 1 y 6. El grupo alquilo puede estar constituido por ejemplo por un
25 grupo etilo, isebutilo o butilo.

Preferentemente la reducción se lleva

230 858

7

a cabo en un solvente inerte. Para este fin puede usarse n-hexano, ciclohexano, benceno, tolueno o eter de petróleo. Sin embargo, la reducción puede llevarse a cabo no solamente en estos hidrocarburos alifáticos o aromáticos sino también en éteres alifáticos o ciclicos, por ejemplo en eter dietílico, metil-etílico, di-propílico o di-isopropílico o en dioxano o tetrahidrofurano.

5

A fin de llevar a cabo la reducción el compuesto que debe ser reducido o una solución del mismo puede agregarse a una solución de un agente reductor o vice-versa, es decir una solución de agente reductor puede agregarse al compuesto que debe ser reducido o a una solución del mismo. Después de la reducción, el agente reductor puede descomponerse por adición de eter húmedo. Si fuera necesario, puede agregarse también algún ácido diluido, tal como por ejemplo ácido clorhídrico.

10

15

El método de acuerdo con la presente invención puede usarse para la reducción de diferentes aldehidos o cetonas alifáticos, o alifáticos-cicloalifáticos mixtos, no saturados, para obtener los alcoholes primarios o secundarios, respectivamente. De los distintos compuestos que pueden ser reducidos de la manera descrita se pueden mencionar acroleína, aldehido crotonico y aldehido cinámico. Sin embargo, la presente invención es de importancia particular para la reducción de los alcoholes primarios o secundarios

20

25



230 85 8

de la serie de vitamina A, es decir, para la producción de beta-ionilideno etanol, 1-(2',2',6'-trimetil-ciclohexano-6-il-1)3-metil-octatrieno 1,2,4-ol 7 o de la vitamina A misma. Para la producción de estas tres sustancias puede usarse beta-ionilideno acetaldehído, la así llamada cetona C₁₈, es decir 1-(2',2',6'-trimetil-ciclohexano-6 o 1-1)3 metil octatrieno 1,2,4 ol-7 o el aldehído de vitamina A, respectivamente.

EJEMPLOS:

10 1.-10,9 gr. (0,05 mol) de beta-ionilideno acetaldehído fueron disueltos en 75 ml., de benceno, después de lo cual la solución fué enfriada a 5°C. A esta solución se agregó una solución de 7,1/2 gr. (0,05 mol) de hidruro di-isobutilo aluminio bajo agitación y enfriamiento a la misma temperatura. Una vez agregada toda la cantidad, la mezcla fué agitada más durante una media hora a una temperatura superior (aproximadamente 35°C). Luego la mezcla de reacción fué enfriada (0°C) y descompuesta muy cuidadosamente agregando por goteo eter dietílico húmedo y luego agua al cual se ha agregado una pequeña cantidad de ácido sulfurico diluído, La solución de beta-innilideno etanol así obtenida fúe lavada con agua, secada sobre sulfato de sodio y evaporada al vacío. El residuo fué sometido a una destilación al vacío. El punto de ebullición a 0,005 mm era 98 a 101°C. El espectro de absorción en etanol presentaba dos máximos, es decir a 240 y 265 m /u. Los valores $\bar{\epsilon}$ era 12,400 y

15

20

25

230858

12.700, respectivamente.

5 2º.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, 14,2 gr. (0,05 mol) de aldehído de vitamina A en ciclohexano fueron reducidos con 7,1 gr. (0,05 mol) de hidruro de di-isobutilo aluminio para obtener vitamina A. $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ m } \mu$ $\epsilon = 31.000$. El contenido de vitamina A. medido según el método de Carr y Price era 1,980,000 U/g I.

10 3º.- De la manera descrita en el Ejemplo 1, 10,9 gr. (0,05 mol) de beta-ionilideno acetaldehído en ciclohexano fueron reducidos con 9,9 gr. (0,05 mol) de aluminio tri-isobutílico. La mezcla de reacción fué trabajada tal como se describe en el Ejemplo 2 y después de la destilación produjo un producto que era idéntico al obtenido en el Ejemplo 2.

15 4º De la manera descrita en el Ejemplo 2, una solución de 5,68 gr. (0,02 mol) de aldehído de vitamina A en n-hexano fué reducida con una solución de 2,28 gr. (0,02 mol) de tri-etil aluminio en n-hexano. La mezcla de reacción fué trabajada según el método descrito en el Ejemplo 1. El producto de reacción crudo tenía un espectro de absorción en etanol con un máximo a $325 \text{ m } \mu$ $\epsilon = 32.600$. El contenido de vitamina A. determinado por medio de tricloruro de antimonio (carr y Price) era igual de 2.060,000 U/g I.

20 5º.- Una solución de 7,74 gr. (0,03 mol) de cetona C_{18} en eter de petróleo fué reducida por medio



230858

de una solución de 5,94 gr. (0,03 mol) de tri-isobutil
aluminio en eter de petróleo. La mezcla de reacción
fue trabajada tal como se describe en el Ejemplo 1.

5 El producto de reacción crudo tenía un espectro de ab-
sorción en etanol con un máximo a 290 m μ : $\epsilon = 25,400$.

Esta solicitud, que corresponde a la
presentada en Holanda, el 14 de Septiembre de 1955.
bajo el núm. 200.400, se acoge a los beneficios del ar-
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

--- N O T A ---

10 Los puntos de invención propia y nueva
que se presentan para que sean objeto de esta Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

15 1ª.- Método de producción de alcoho-
les primarios no saturados, más en particular los de
la serie de vitamina A. caracterizado por el hecho de
que el aldehído o cetonas de las series alifática o ali-

230 858

fática-alíciclica mista, no saturados, más en particular aquéllos de la serie de vitamina A. son reducidos por medio de un hidruro di-alquílico de aluminio o un tri-alquil aluminio.

5

2^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que cada grupo alquilo del compuesto alquilo de aluminio es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etílico, butílico o isobutílico.

10

3^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que la reducción se lleva a cabo en un solvente inerte, por ejemplo n-hexano, ciclohexano, benceno, tolueno o eter de petróleo.

15

4^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 3, con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un hidrocarburo alifático o aromático, por ejemplo n-hexano, ciclohexano, eter de petróleo, benceno o tolueno.

20

5^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 3, con la particularidad de que la reducción se lleva a cabo en un eter alifático o ciclo-alifático, por ejemplo eter di-etílico, metil-etílico, di-propílico, di-isopropílico, dioxano, o tetrahidrofurano.

25

6^a.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, con la particularidad de que la reducción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -50°C y + 50°C.



310

230 858

7^a.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, con la particularidad de que beta-ionilidono-acetaldehído, es reducido para obtener beta-ionilideno-etanol.

5

8^a.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, con la particularidad de que el aldehído de vitamina A es reducido para obtener vitamina A.

10

9^a.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, con la particularidad de que 1-(2'2'6' trimetil ciclohexano-6 ol-1)3 metil octatriono 1,2,4 el 7 (la así llamada cetona C₁₈) es reducido para obtener el alcohol secundario correspondiente.

10^a.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden con la particularidad de que por cada molécula del compuesto que debe ser reducido se usa aproximadamente una molécula de agente reductor.

11^a.- Un método de producción de alcoholes primarios insaturados.

El y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1956

F.A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder