



254638

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIMETIL-1,4-BENZOQUINONAS", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. Société Anonyme, domiciliada en BASILEA (Suiza).

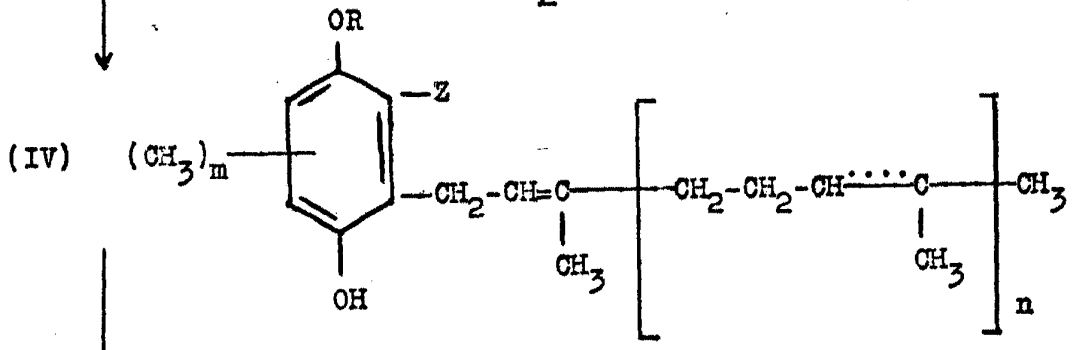
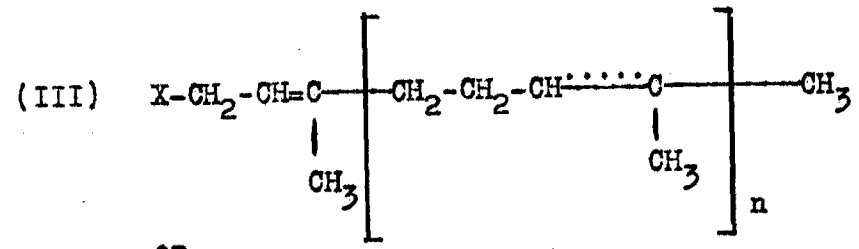
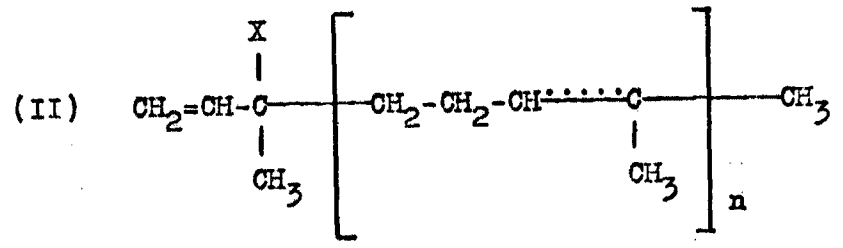
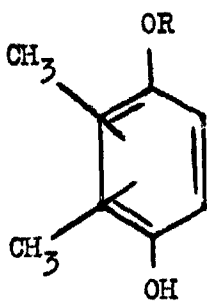
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

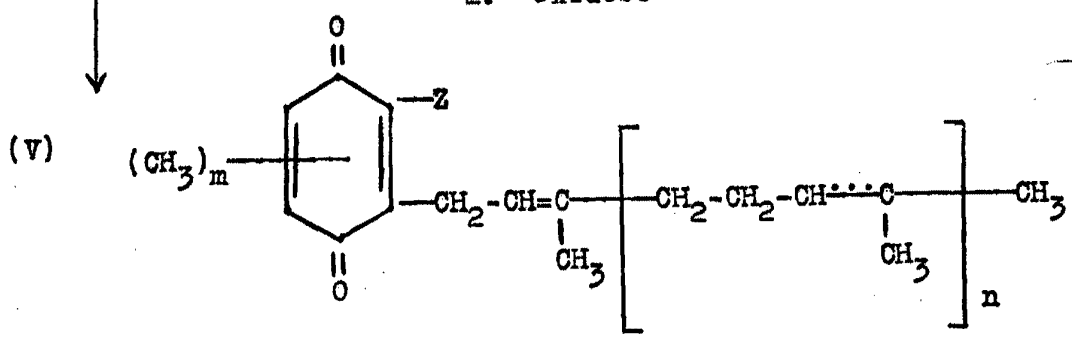
- Este invento se refiere a nuevos procedimientos químicos y también incluyen nuevos compuestos químicos obtenibles por medio de dichos procedimientos. Más particularmente, este invento proporciona un nuevo método para sintetizar ciertas dimetil-1,4-benzoquinonas substituidas, 1,4-benzohidroquinonas correspondientes y l-monoésteres de las últimas. El invento proporciona, además, ciertas nuevas dimetil-1,4-benzoquinonas substituidas, 1,4-benzohidroquinonas correspondientes y l-monoésteres de las últimas.
- 5.
10. La descripción de los nuevos procedimientos del invento se hará con referencia a la Hoja de Circulación que sigue.



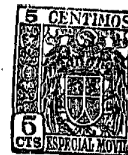
HOJA DE CIRCULACIÓN



1. Saponifiquese (si R = acilo)
2. Oxidese



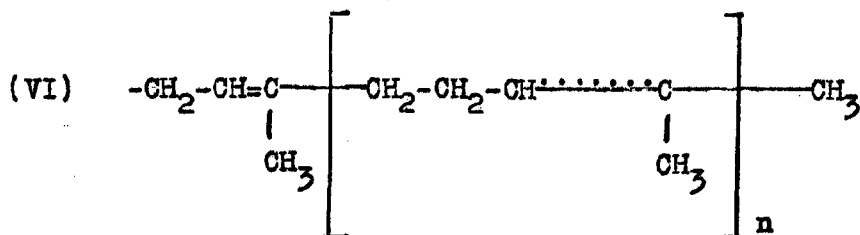
254638



En la Hoja de Circulación anterior:

5. El símbolo R representa hidrógeno o un radical acilo que contiene a lo sumo 8 átomos de carbono y que, con exclusión de oxígeno en la función carbonilo, consta enteramente de carbono e hidrógeno. Ejemplo de tales radicales son el alcanilo inferior, por ejemplo formilo, acetilo, isobutirilo, caprililo, etc.; el cicloalcancarbonilo, por ejemplo ciclopentilcarbonilo, ciclohexilcarbonilo, etc.; y el aroilo monocíclico, por ejemplo benzoilo y toluoilo.
- 10.
15. El símbolo X representa halógeno o hidroxilo o un radical aciloxi o alcoxi que contiene a lo sumo 8 átomos de carbono. El radical aciloxi, con exclusión de oxígeno en la función carboxi, consta enteramente de átomos de carbono e hidrógeno. Los significados ilustrativos de X incluyen cloro, bromo, hidroxilo, metoxi, isopropiloxi, alcaniloxi inferior (por ejemplo acetoxi e isobutiloxi), cicloalcancarboxiloxi (por ejemplo ciclohexancarboxi) y aroiloxi monocíclico (por ejemplo benzoiloxi y toluoiloxi).
- 20.
- El símbolo m representa un número entero de 1 a 2, inclusive.
- El símbolo n representa un número entero de 0 a 9, inclusive.
25. El símbolo Z representa hidrógeno, metilo o el radical

- 4 - 254638



En enlace doble significado por las líneas de trazos en las fórmulas II a VI, inclusive, puede estar saturado si se quiere.

Además, todos los compuestos cíclicos expuestos en la

5. hoja de circulación, llevan dos substituyentes nucleares metílicos. Se entiende, por consiguiente, que cuando Z representa metilo, $\underline{m} = 1$; mientras que cuando Z representa hidrógeno o el radical VI, $\underline{m} = 2$.

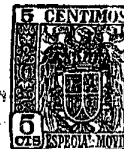
10. Una primera fase de realización comprensiva del procedimiento a que se hace referencia antes, comprende el condensar, en presencia de un agente acídico condensante, (a) un miembro escogido en el grupo compuesto por 2,3-dimetil-1,4-benzohidroquinona, 2,5-dimetil-1,4-benzohidroquinona, 2,6-dimetil-1,4-benzohidroquinona y 1-monoésteres de cada uno de los miembros anteriores con ácidos monocarboxílicos que, con exclusión de oxígeno en el grupo carboxilo, constan enteramente de átomos de carbono e hidrógeno (todos los anteriores están representados por la fórmula general I) y (b) un
15. compuesto terciario alfa,beta-insaturado representado por la fórmula general II o un producto primario de reorganización alílica alfa,beta-insaturado del mismo, representado por la
20. fórmula general III.



254638

Los reactivos II o III pueden considerarse como derivándose en sentido estructural del isopreno. El grupo reactivo X está, o bien en el átomo de carbono número 3 de la cadena, en cuyo caso existe un enlace doble entre los átomos de carbono 1 y 2, en posición alfa,beta respecto a X; o bien el grupo reactivo se halla al final de la cadena, en el átomo de carbono número 1, en cuyo caso existe también un enlace doble en posición alfa,beta respecto a X. Los reactivos II y III pueden contener átomos de carbono en cantidad hasta 50 átomos de carbono, pero solamente en múltiplos de cinco. Se observará que los reactivos II y III incluyen, por consiguiente, los alcoholes fitol e isofitol e isoprenólogos superiores e inferiores de los mismos, así como derivados hidrogenados de los mismos en los cuales uno o más enlaces dobles, con exclusión del enlace terminal doble alfa,beta, han sido reducidos; y también halogenuros y otros ésteres, tal como se ha definido antes, derivables de los alcoholes. En los alcoholes que son particularmente útiles en los procedimientos de este invento se incluyen el fitol, el isofitol, el linalol, el geranilinalol, el farnesilnerolidol y el 3,7,11,15,19,23,27,31,35-nonametil-2,6,10,14,18,22,26,30,34-hexatriacontanonaen-1-ol. En los ésteres dotados de oxígeno de los alcoholes y que son adecuados se incluyen, por ejemplo, el acetato y el benzoato de los diversos alcoholes. Los ésteres con contenido de halógeno adecuados incluyen el cloruro y el bromuro de los diversos alcoholes. Cuando se emplea un halogenuro, es preferible de ordinario utilizar un halogenuro primario (el producto de reorganización alílica III) más bien que el halogenuro terciario II, pues este último es bastante inestable. Los halogenuros ade-

6-254638



cuados para emplear en los procedimientos de este invento incluyen, por ejemplo, el cloruro y el bromuro de geranilo y el cloruro y el bromuro de fitilo.

5. La reacción del reactivo I de dimetil-1,4-benzohidroquinona (o de éster de la misma) con el reactivo que introduce la cadena lateral, por ejemplo el reactivo II o III, se efectúa en presencia de un agente ácido condensante. Se obtienen así productos de condensación en los cuales una o dos cadenas laterales de la fórmula VI anterior han sido introducidas en posición alfa,beta del núcleo benzohidroquinónico.
10. Los agentes ácidos condensantes adecuados incluyen el cloruro de zinc, el trifluoruro bórico, el cloruro de aluminio y otros "ácidos Lewis" o ácidos ansolvo. Un agente condensante preferido es el cloruro de zinc con o sin adición de ácido acético glacial. La reacción de condensación se efectúa de
15. preferencia en condiciones atenuadas; por ejemplo, de preferencia en presencia de un disolvente, tal como el éter dietílico, el éter diisopropílico o el dioxano, a temperatura ambiente o hasta la temperatura de reflujo del disolvente. Para
20. evitar las reacciones laterales, se evitan de ordinario las temperaturas superiores a los 40°C, aproximadamente. Una modalidad de realización preferida de la etapa de condensación comprende el hacer reaccionar un alcohol terciario de la fórmula I con un reactivo de dimetil-1,4-benzohidroquinona en
25. éter absoluto, empleando cloruro de zinc con adición de un poco de ácido acético glacial como agente condensante, a temperaturas inferiores a 40°C.

30. En el caso de que se emplee un derivado acilo como reactivo I, el grupo hidroxilo en posición 1 del producto de condensación se libera por saponificación antes de continuar



254638

5. el procedimiento. Es ventajoso efectuar la saponificación en presencia de atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. Los productos así obtenidos son dimetil-1,4-benzohidroquinonas monosustituídas de color amarillo pálido o bien mezclas de dimetil-1,4-benzohidroquinonas mono- y bisustituídas, las cuales pueden separarse y purificarse por cromatografía.

10. Una etapa subsiguiente en la realización comprensiva del procedimiento a que se ha hecho referencia antes, comprende el oxidar las dimetil-1,4-benzohidroquinonas sustituidas obtenidas de la manera descrita antes.

15. La oxidación puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos para la oxidación de hidroquinonas. Un método apropiado es el que comprende agitar la dimetil-1,4-benzohidroquinona sustituida en solución etérea con óxido de plata a temperatura ambiente. El producto bruto puede purificarse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante cromatografía. Las dimetil-1,4-benzohidroquinonas sustituidas que así se obtienen son compuestos amarillos que presentan máximos típicos en el espectro de absorción ultravioleta.

20. Los productos finales obtenibles por los procedimientos de este invento, productos que están representados colectivamente por la fórmula V anterior, son útiles como substitutos de los correspondientes compuestos de 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona, los cuales a su vez son componentes fundamentales de los sistemas de oxidación biológica. Dado que no pueden sintetizarse en el cuerpo, éstos deben suministrarse desde el exterior en forma de vitaminas. Una deficiencia ocasionada por el suministro insuficiente de dichos compuestos al organismo pueden compensarse agregando los mencionados compuestos a los alimentos y a los piensos. Existe una necesidad especialmente

25.

30.

-8- 254638



elevada de dichos compuestos en condiciones de esfuerzo, por ejemplo en el caso de tratamientos con preparaciones antibacterianas o antiparasíticas. Además, los homólogos muestran eficacia fungistática contra el *Trichophyton mentagrophytes*.

5. Las dimetil-1,4-benzohidroquinonas substituídas que pueden obtenerse por los procedimientos de este invento, incluídas colectivamente en la fórmula IV anterior, son útiles como antioxidantes para los alimentos, los piensos, las preparaciones vitamínicas, etc.

10. El invento se expone con detalle en los ejemplos que siguen, los cuales tienen por objeto ilustrarlo pero no limitarlo. Todas las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

15. Cinco gramos de 2,6-dimetil-1,4-benzohidroquinona, 2,7 g de cloruro de zinc anhidro, 10,7 g de isofitol, 300 cc de éter absoluto y 0,3 cc de ácido glacial se agitan hasta el día siguiente y luego se refluyen durante 1 1/2 horas. Se evapora el disolvente a temperatura ambiente en vacío de bomba de agua, y se disuelve el residuo en 400 cc de éter de petróleo (escala de ebullición, 40-45°) y 150 cc de metanol al 75%. La solución de éter de petróleo se lava por dos veces con 150 cc de metanol al 75%, se seca con sulfato sódico y se evapora el disolvente. El residuo se disuelve en 200 cc de éter, se agita con 20 g de óxido de plata durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra la solución y se evapora del filtrado el disolvente. El residuo se disuelve en éter de petróleo y se cromatografía sobre una columna de 500 g de gel silícico. Se emplean 12 litros de éter de petróleo

20.

25.



254638

30 D

- para eluir un aceite ligeramente amarillo que no se investiga ulteriormente. Nueva elución con 15 litros de éter de petróleo (conteniendo 1% de benceno) eluyen 4 g de un aceite amarillo que presenta una prueba Craven negativa (véase J. Chem. Soc. 1931, 1605). Este producto consta de 2,6-dimetil-3,5-difitil-1,4-benzoquinona; máximos ultravioleta a 260 milimicras y 267 milimicras; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 245$ aproximadamente (en éter de petróleo). Ulterior elución con 4 litros de éter de petróleo (conteniendo 50% de benceno) da 5 g de un aceite amarillo oscuro que presenta una prueba Craven positiva. Este aceite se cromatografía sobre una columna de 50 g de polvo de polietileno ("Hogtalen-W"). La elución con 1,3 litros de acetona al 85% da 4,5 g de 2,6-dimetil-3-fitil-1,4-benzoquinona; máximos ultravioleta a 255 milimicras y 262 milimicras; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 430$ aproximadamente (en éter de petróleo).
- 5.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 2.

- Cinco gramos de 2,5-dimetil-1,4-benzoquinona en 150 cc de éter se agitan con 0,6 g de catalizador de carbonato de calcio-plomo-paladio (Lindlar, Helvetica Chimica Acta 35, 446 -1952-) a temperatura ambiente en atmósfera de hidrógeno, hasta que se termina la absorción de hidrógeno (la cual requiere unos 30 minutos). A continuación se separa el catalizador por filtración, se evapora el disolvente en vacío de bomba de aire y se seca en vacío el producto cristalino. Para efectuar la condensación la hidroquinona obtenida por la hidrogenación anterior se disuelve en 300 cc de éter absoluto y se agita hasta el día siguiente en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente con 0,3 cc de ácido acético glacial, 2,7 g de cloruro de zinc anhidro y 10,7 g de isofitol, luego se refluje la mezcla reaccional durante 1 1/2 horas. Después de oxidación
- 20.
- 25.
- 30.

-10- 254638



5. y actuando de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 1, se obtiene 2,5-dimetil-3,6-difitil-1,4-benzoquinona en forma de aceite viscoso de color amarillo; y 2,5-dimetil-3-fitil-1,4-benzoquinona en forma de aceite amarillo obscuro; máximos ultravioleta a 254 milimicras y 261 milimicras (en éter de petróleo).

E J E M P L O 3.

10. Seis gramos de 2,3-dimetil-1,4-benzoquinona se reducen a la hidroquinona correspondiente de la manera indicada en el ejemplo 2 y se condensan con 11 g de isofitol de la manera indicada en el ejemplo 2. Después de oxidación y actuando de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 1, se obtiene 2,3-dimetil-5,6-difitil-1,4-benzoquinona en forma de aceite viscoso de color amarillo; máximos ultravioleta a 259 milimicras y 268 milimicras (en éter de petróleo). Además se obtiene 2,3-dimetil-5-fitil-1,4-benzoquinona en forma de aceite amarillo obscuro; máximos ultravioleta a 253 milimicras y 261 milimicras (en éter de petróleo).

E J E M P L O 4.

20. 3,5 g de 2,3-dimetil-1,4-benzoquinona, 1,7 g de cloruro de zinc anhidro y 1,7 g de isofitol se disuelven en 40 cc de dioxano seco y se refluyen durante 30 minutos. La mezcla, de color amarillo claro, se disuelve en 100 cc de metanol al 70% y se extrae por tres veces con 100 cc de éter de petróleo (escala de ebullición, 40-45°). Cada extracto de éter de petróleo se extrae a su vez con 20 cc de metanol al 70%. Se combinan los extractos metanólicos, se evaporan, se extrae con éter y se lava con agua. Después de evaporación de los extractos etéreos, se obtienen 3,0 g de 2,3-dimetil-1,4-benzoquinona de punto de fusión 201-204°. Se combinan los extractos de éter de petróleo

25.

30.

254638



- y se evapora el disolvente. El residuo se disuelve en 100 cc de éter y se agita con 1,5 g de óxido de plata durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego se filtra la mezcla de reacción y se evapora del filtrado el disolvente, obteniéndose
5. se 2,0 g de un aceite amarillo obscuro que presenta una prueba Craven positiva y contiene 2,3-dimetil-5-fitil-1,4-benzoquinona; máximos ultravioleta en éter de petróleo a 235 milimicras ($E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 175$) y 260 milimicras ($E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 170$).
- E J E M P L O 5.
10. 25 kg de polvo de tabaco se remueven durante 2 horas con 125 litros de éter de petróleo (escala de ebullición, 30-45°). Luego se filtra la mezcla y se exime el filtrado de disolvente. El residuo, unos 1000 g, se disuelve en dos veces su cantidad de hidróxido potásico metanólico al 30%, se agrega
15. 1 g de pirogalol y se saponifica bajo nitrógeno a temperatura de reflujo. Se enfría la solución, se diluye con 10 litros de metanol-agua (90:10) y se extrae por dos veces con 10 litros de éter de petróleo (escala de ebullición, 30-45°). Los extractos combinados de éter de petróleo se lavan por tres
20. veces con 10 litros de metanol-agua (90:10), se secan sobre cloruro cálcico y se concentran hasta dos litros aproximadamente. La solución restante de éter de petróleo se cromatografía sobre una columna de 5 kg de óxido de aluminio (Broekmann, grado de actividad I, 7% de agua). Se emplean 15 litros
25. de éter puro de petróleo para eluir unos 200 g de una mezcla compuesta de hidrocarburos y otras sustancias acompañantes. Luego se emplean 15 litros de una mezcla de éter-éter de petróleo (10:90) para eluir unos 150 g de una masa amarilla anaranjada, cerosa, que según su espectro infrarrojo consta
30. principalmente de 3,7,11,15,19,23,27,31,35-nonametil-2,6,10,

-12- 254638



,14,18,22,26,30,34-hexatriacontanonaen-1-cl. Este producto, que puede usarse directamente sin ulterior purificación, puede purificarse por cromatografía sobre una gran cantidad de óxido de aluminio o por recristalización en metanol; punto de fusión, 36-38°.

- 5.
- 1,5 g del alcohol así obtenido, 1,5 g de 2,3-dimetoxi-1,4-benzohidroquinona, 1,0 g de cloruro de zinc y 0,1 cc de ácido acético glacial se refluyen durante 6 horas en 100 cc de éter absoluto. Luego se evapora el éter a 40-50°,
10. se distribuye el residuo entre éter de petróleo (escala de ebullición, 40 a 50°) y agua-metanol al 75%, y se concentra hasta sequedad el extracto de éter de petróleo. La sustancia, una vez purificada, forma cristales incoloros que funden a 59-61°; máximo ultravioleta en éter de petróleo a 290 milimicras ($E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 51$). El residuo aceitoso, de color pardo, se disuelve en 50 cc de éter y se agita con 2 g de óxido de plata durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego se filtra la solución y se separa el disolvente por evaporación. El
15. producto bruto, de color amarillo obscuro, se cromatografía sobre una columna de 50 g de gel silíceo. Se emplean 1,5 litros de éter de petróleo para eluir 204 mg de un aceite incoloro, que se descarta. La elución con 2,5 litros de éter de
20. petróleo-benceno al 10%, da 110 mg de un aceite amarillo obscuro. Ulterior elución con 500 cc de éter de petróleo-benceno al 10% da 301 mg de un aceite amarillo dotado de un máximo
25. ultravioleta a 254 milimicras ($E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 180$). 85 mg de este producto se cromatografían sobre una columna de 10 g de polvo de polietileno ("Hostalen-W"), empleando 100 cc de acetona al 80%, 100 cc de acetona al 85% y 100 cc de acetona al 90%; se
30. recogen fracciones de 6 cc. Las fracciones 1 a 32 se descartan;

254638



las fracciones 33 a 42 dan hojitas de color amarillo claro de 2,3-dimetil-5-(3,7,11,15,19,23,27,31,35-nonametil-2,6,10,14,18,22,26,30,34-hexatriacontanoen-1-ol)-1,4-benzoquinona; punto de fusión, 45 a 47°; máximo ultravioleta a 254 milimicras; ($E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 245$).

5.

E J E M P L O 6.

- Una solución de 53 g de 3,7,11,15,19,23,27,31,35-nonametil-2,6,10,14,18,22,26,30,34-hexatriacontanoen-1-ol, obtenido en conformidad con el ejemplo 5, 50 cc de éter de petróleo (escala de ebullición, 40-45°), 70 cc de éter absoluto y 1,8 cc de piridina se añade, mientras se agita a 0-10°, en el curso de una hora, a una solución de 3,5 cc de tribromuro fosfórico en 20 cc de éter de petróleo. Se continúa la agitación durante 2 horas a 0°, se vierte la mezcla sobre agua helada, se agita durante 10 minutos y se extrae con éter. La solución etérea se lava con agua, solución al 5% de carbonato sódico hidrogenado y otra vez con agua. Después de secar sobre sulfato sódico y separar los disolventes por evaporación, se obtienen 55 g del bromuro en forma de un aceite espeso y amarillento ($n_D^{24} = 1,5122$), el cual solidifica al reposo para formar una masa cerosa. Esta última se mezcla con 12,6 g de acetato de etilo y se agrega a la mezcla, gota a gota y en el curso de 30 minutos, a temperatura de unos 10°, una solución de 1,8 g de sodio en 80 cc de alcohol absoluto, mientras se agita vigorosamente. A continuación se prosigue la agitación durante 15 minutos a 20°, se calienta a 80° la solución, se le añaden gota a gota en el curso de una hora 120 g de una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico y se prosigue agitando durante 4 horas a 80°. Después de enfriar, se vierte la mezcla reaccionante sobre agua helada, se extrae con éter y se

30.

-14-254638



- lavan con agua las soluciones etéreas. Después de secar sobre sulfato sódico y separar el disolvente por evaporación, se obtienen 47 g de 6,10,14,18,22,26,30,34,38-nonametil-5,9,13,17,21,25,29,38,37-nonatriacontanonaen-2-ona. La cristalización en acetona a 0° da agujas finas.
5. Una solución de 38,5 g de la acetona así obtenida en 150 cc de éter absoluto se instila, a la temperatura de ebullición de amoníaco, en una solución de acetilida sódica preparada a base de 3 g de sodio y acetileno en 500 cc de amoníaco líquido. A continuación se agita la solución durante 15 horas a 20° en una autoclave y se elimina el amoníaco soplando. Se agrega el residuo a 20 g de cloruro amónico, se vierte la mezcla sobre agua helada y se extrae con éter. La solución etérea se lava una vez con agua, se seca sobre sulfato sódico y se elimina el disolvente por evaporación. Se obtienen así 35 g de 3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-decametil-6,10,14,18,22,26,30,34,38-tetracontanonaen-1-in-3-ol en forma de un aceite incoloro que solidifica al reposo en forma de masa cristalina. Hidrógeno activo: 1,05 en frío, 1,85 en caliente. Se obtiene hidrogenación parcial disolviendo este producto en 200 cc de éter de petróleo (escala de ebullición, 80 a 105°) y agitándolo en una atmósfera de hidrógeno a 20°, en presencia de 2 g de catalizador de carbonato de calcio-plomo-paladio (loc. cit.) y 0,2 cc de quinolina, con lo que se absorben 1100 cc de hidrógeno. Luego se separa el catalizador por filtración y se exime del disolvente el filtrado, bajo vacío de bomba de agua. Se obtienen así 35 g de 3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-decametil-1,6,10,14,18,22,26,30,34,38-tetracontadecaen-3-ol. El producto cristaliza al dejarse en reposo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. A una solución de 20 g del carbinol así obtenido en



254638

- 150 cc de éter absoluto, se añaden en el curso de una hora, a 20° y con agitación, 5 cc de tribromuro fosfórico en 50 cc de éter absoluto y se agita la mezcla durante 3 horas a 20°. Luego se vierte la mezcla sobre agua helada y se extrae con éter, se lava la solución etérea con agua, solución de carbonato sódico hidrogenado al 5% y otra vez con agua, y se seca sobre sulfato sódico. Después de evaporación del disolvente, se obtienen 23 g del bromuro ($n_D^{25} = 1,5124$), el cual se agrega, sin purificación, a 100 cc de acetona absoluta y 20 g de acetato potásico anhidro y se hierve durante 15 horas. A continuación se filtra la mezcla reaccionante, se exime del disolvente el filtrado bajo vacío de bomba de agua y se refluje el residuo durante 1 hora con 5 g de hidróxido sódico, 5 cc de agua y 100 cc de alcohol. Después de enfriar, se diluye con agua la solución, se extrae con éter, se lava una vez con agua la solución etérea, se seca sobre sulfato sódico y se concentra hasta sequedad. Se obtienen así 20 g de 3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-decametil-2,6,10,14,18,22,26,30,34,38-tetracontadecaen-1-ol bruto. Este producto puede purificarse por cromatografía sobre 1 kg de óxido de aluminio (Brockmann, grado de actividad I, 5% de agua). La elución con benceno da 15 g de producto puro en forma de un aceite incoloro ($n_D^{22} = 1,5100$), el cual cristaliza al dejarlo en reposo.

- El alcohol así obtenido se hace reaccionar con 2,3-dimetil-1,4-benzohidroquinona según el método descrito en el ejemplo 5, para formar 2,3-dimetil-5-(3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-decametil-2,6,10,14,18,22,26,30,34,38-tetracontadecaen-1-ol)-1,4-benzoquinona.

16- 254628

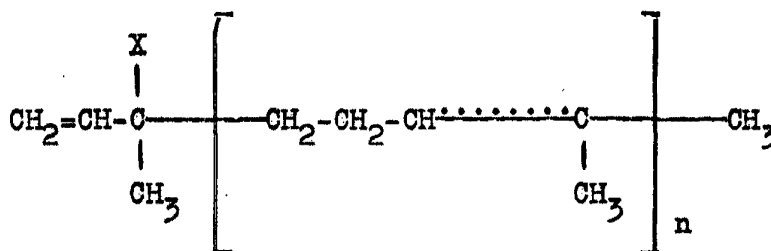


NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 67 905 del 31 de Diciembre de 1958 y 79 317 del 12 de Octubre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención.

- 5. 1. Un procedimiento para la preparación de dimetil-1,4-benzoquinonas, el cual comprende el hacer reaccionar una 2,3-, 2,5- o 2,6-dimetil-1,4-benzohidroquinona o un derivado 1-monoacilo de la misma, en presencia de un agente ácido de condensación, con un compuesto representado por la fórmula siguiente

10.



en la cual el enlace doble representado por la línea de puntos puede estar completamente hidrogenado, n representa un número de 0 a 9, inclusive, y X representa un miembro escogido en el grupo compuesto de halógeno, hidroxí, aciloxi y alcoxi,

15.

o con un producto de reordenación alílica del mismo y, sometiéndolo, si se desea, el producto de condensación a saponificación o bien saponificación seguida por oxidación a la quinona correspondiente.

20.

2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual se emplea, como agente de condensación,

204008



un ácido Lewis, si se desea con adición de un ácido carboxílico alifático.

5. 3. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la reacción se efectúa a una temperatura entre 20 y 80°, empleando un alcohol como reactivo y cloruro de zinc como agente de condensación, si se desea con adición de ácido acético glacial.

10. 4. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la oxidación se lleva a cabo empleando como agente de oxidación óxido de plata.

5. 5. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se emplea como reactivo un alcohol con un enlace doble único.

15. 6. Un procedimiento para la preparación de dimetil-1,4-benzoquinonas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 17 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 de Diciembre de 1959

20. F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. Sociéte Anonyme
p.a.

[Handwritten signature]