

INSTRUMENTOS DE INVENCIÓN

OTRI Case 4186/1-3.

254705

254705



Memoria Descriptiva

sobre:

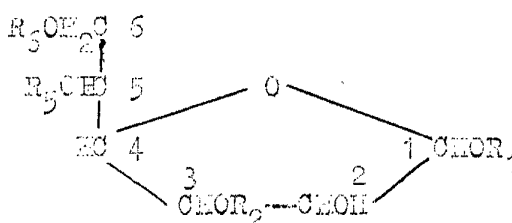
"Procedimiento para la obtención de nuevos derivados del azúcar".

=====

Solicitante: OTRI SOCIETAT ANONIMA, entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

=====

El objeto de la presente invención es la obtención de glucosuranos de la fórmula



254705



así como de sus derivados 2-0 sustituidos, donde R_1 , R_2 , R_3 y R_5 significan los restos orgánicos de alcoholes y R_3 , R_5 y R_6 pueden significar además restos acídicos de ácidos carbónicos aromáticos o heterocíclicos.

5. Sustituyentes en la posición 2 son restos de hidrocarburos sin sustituir o sustituidos, tales como restos de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos, alicíclico-alifáticos, aralifáticos o heterocíclico-alifáticos sustituidos o sin sustituir, o restos acídicos, tal como especialmente aquellos de ácidos carbónicos alifáticos, por ejemplo ácidos grasos, tal como ácido carbónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico; ácido butírico, ácidos alcanos- o alcanos-carbónicos altos, ácidos carbónicos alicíclicos, por ejemplo ácido ciclopentilcarbónico,
10. ácidos carbónicos alicíclico-alifáticos, ácidos carbónicos aralifáticos o aromáticos, por ejemplo ácidos fenilacéticos o benzoicos, en los cuales los restos fenílicos pueden estar sustituidos, por ejemplo por grupos alcoxí, alquilo o trifluorometílico o átomos de halógeno, ácidos carbónicos heterocíclicos o ácidos sulfónicos orgánicos, especialmente de ácidos benzol-sulfónicos, tales como ácidos toluensulfónicos.
- 15.
- 20.

- La invención se refiere especialmente a los compuestos de la fórmula mencionada y sus derivados 2-0 sustituidos, por ejemplo los arriba indicados, donde
25. R_1 , R_2 , R_3 y R_5 son restos de hidrocarburo alifáticos, alicíclicos, alicíclico-alifáticos, aralifáticos o heterocíclico-aromáticos o heterocíclico-alifáticos sustituidos o sin sustituir, o en el caso de R_3 , R_5 y



254705

de los carbonílicos alicíclicos-aromáticos o heterocíclicos sustituidos o sin sustituir.

- Restos de hidrocarbono alicíclicos R_1 , R_3 , R_5 y R_6 , así como en posición 2, son ante todo restos alquílicos bajos, tales como metilo, etilo, propilo, o butilo, restos alifáticos bajos, por ejemplo alílico, restos alquínílicos bajos, por ejemplo propinilo. Como sustituyentes de estos restos entran en consideración ante todo grupos amino, oxí o nomencló libres o sustituidos, por ejemplo grupos metil- o di-alquilo-, alquénilo-, cicloalquilo-, cicloalquénilo-alifáticos, grupos alquileno-amínicos, grupos orto- o para-alquilenoalifáticos, tales como grupos dimetilenoalifático, dietilenoalifático, pirrolidínico, morfolínico o piperidínico, grupos oleoni- o alquilonomencló, tal como grupos metoxi o etoxi, grupos carbonílicos libres o funcionalmente modificados, por ejemplo, grupos carbaleoni bajos, carbamilo o nitrilo, o átomos de halógeno, tales como cloro, bromo o flúoro. Restos hidrocarbono cíclicos R_1 , R_3 , R_5 , R_6 , así como en posición 2, son ante todo restos cicloalquílicos o cicloalquénílicos, tal como ciclohexilo, cicloheptilo, ciclo-octilo, cicloheptenilo, que por ejemplo pueden estar sustituidos por restos alquílicos bajos. Como restos hidrocarbonos alicíclicos-alifáticos en las posiciones mencionadas se han de indicar ante todo los restos cicloalquílicos o cicloalquénilo-alquílicos, por ejemplo ciclohexilo-metilo. Restos hidrocarbonos alicíclicos en la posición 1-, 2-, 3-, 5 y 6 son especialmente restos dimetilalifáticos o dimetilenoalifáticos, tales como restos benzoalifático o dimetilalifático. Como sustituyentes de los restos
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



254705

- arbitrios, tales como especialmente en consideración. Los grupos alcoli, tal como metoxi, etoxi o propoxi o metilcelulosa, átomos de halógeno, tal como cloro o bromo, restos alifáticos, tal como metilo, etilo, propilo o butilo o restos trifluorometílicos. Los restos de hidrocarburo carbocíclicos aromáticos R_1 , R_2 , R_5 y R_6 son en primer lugar restos aromáticos que pueden estar sustituidos como arriba indicado. Como restos heterocíclico-alifáticos en la posición 1-, 2-, 3-, 5- y 6 se han de mencionar especialmente los alcoholes heterocíclicos monocíclicos, tales como tiazolo furilo o piridilo-carbinoles, por ejemplo alcohol tiazílico o furfurílico.

- Los restos acídico R_3 , R_4 y R_7 se derivan ante todo de los ácidos benzoicos que, por ejemplo, pueden estar sustituidos como arriba mencionado para los restos aromáticos, o por ácidos carbónicos heterocíclicos monocíclicos, tales como ácidos piridíno, tiazolo, furano, pirazolo, pirazolo, piridacino, pirazolo, o piridíno-carbónicos, por ejemplo, ácido piridíno-2-, 3- o 4-carbónico.

- Los nuevos compuestos poseen valiosas propiedades farmacológicas y biológicas. Así aumentan la resistencia de organismos animales contra las infecciones bacterianas y de virus e incrementan el efecto curativo de los quimioterapéuticos, por ejemplo sulfonamidas, contra las infecciones. Pueden por lo tanto emplearse solos o en combinación con otros medicamentos, tales como sulfonamidas para la profilaxis o terapia en infecciones. Además muestran un efecto antitoxémico, Retienen el shock anafiláctico así como los procesos inflamables y pueden

254705



valiosos, por lo tanto como medicamentos.

Finalmente, los nuevos compuestos son también valiosos productos intermedios. Así se pueden por disociación de los restos R_3 , R_5 , R_6 y en caso dado de los restos en la posición 2, por ejemplo por hidrólisis o hidrogenólisis, transformar en glucofuranosuros O-insustituídos.

Especialmente valiosos con respecto a los mencionados efectos farmacológicos o biológicos son los compuestos de las fórmulas indicadas así como sus derivados 2-O-acéticos o alquílicos sustituidos o sin sustituir, por ejemplo de la clase arriba indicada, donde R_1 , R_3 , R_5 y R_6 representan restos alquílicos bajos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, restos alquénílicos bajos, por ejemplo alililo, restos cicloalquílicos, tales como ciclopentilo o ciclohexilo, restos bencílicos sin sustituir o en caso dado sustituidos como arriba indicado, o en el caso de R_3 , R_5 y R_6 , si bien menos profarado, restos benzóílicos sin sustituir o, en caso dado, sustituidos como arriba indicado.

De este grupo se destacan los alquilo bajo-3,5,5-bencilo-D-glucofuranosuros, especialmente el metilo-3,5,6-tribencilo-D-glucofuranosuro y el etilo-3,5,5-tribencilo-D-glucofuranosuro.

Los nuevos compuestos se obtienen en forma sorprendente, si glucofuranosos, cuyo grupo hidroxil en la posición 1 y 2 está sustituidos por un grupo acetilidámico, preferentemente el grupo isopropilidámico, y sus grupos hidroxil en la posición 3, 5 y 6 están sustituidos por los restos R_3 , R_5 y R_6 se esterifican

254705



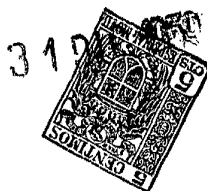
con alcoholes en presencia de ácidos .

No era de prever que la reacción transcurriese en la forma descrita, ya que era sabido que los 1,2-isopropilideno-3,5,5-triacetilo-glucosurancos con alcoholes, en presencia de ácidos, no se dejan esterificar a los correspondientes glucosurancos, sino que con esta reacción se forman los glucosurancos O-insustituídos.

La esterificación se efectúa aquí en la forma usual en la química azucarera empleando como ácidos los ácidos Lewis, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, en caso dado en mezcla con ácido clorhídrico, ácido toluolsulfónico o sales que tengan el carácter de los ácidos Lewis.

Los nuevos compuestos se obtienen, sin embargo, también si en 1-halógeno-glucosurancos, que en la posición 2 llevan un grupo oxo libre o sustituido y sus grupos hidroxílicos en la posición 3, 5 y 6 están sustituidos por los restos R_3 , R_5 o R_6 , el átomo de halógeno se intercambia por el resto de un alcohol. Como átomos de halógeno entran en consideración por ejemplo cloro o bromo, pero también yodo. La reacción se efectúa en forma en sí conocida, ventajosamente por reacción con el alcohol, convenientemente en presencia de agentes de condensación, especial ante medios ligeros de ácido, tales como plata, plomo o sales u oxianuros de mercurio o bases terciarias.

Los compuestos 2 insustituídos obtenidos se pueden sustituir en la posición 2 en la forma usual, por ejemplo con éster u reaccionables de alcoholes, por ejemplo alenuoles, con ácidos inorgánicos u orgánicos fuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o



953705

ESTADNO 1.

- 4,5 g de 3,5,5-tribenzoilo-1,2-isopropilideno-
 glucosaminoso se trata con durante la noche a temperatura
 ambiente con 100 cm³ de ácido clorhídrico estándar
 1-n. A continuación se evapora en vacío, bajo 50^o, y el residuo
 se trata con 150 cm³ de cloroformo. La solución cloroformica
 se lava a fondo con solución de bicarbonato de sodio,
 se lava con sulfato sódico saturado y se evapora en vacío.
 El residuo restante se destila ahora en vacío con llama
 azul. Se obtiene así el estero-3,5,5-tribenzoilo-D-
 glucosaminosuro del P.M. $t_m = 270 - 275^{\circ}$ y $[\alpha]_D^{22}$ en
 cloroformo = + 5^o.

El glucosaminoso, empleado como material inicial,
 se obtiene como sigue:

15. 5,5 g de 1,2-isopropilideno-D-glucosaminoso y
 50,5 g de cloruro benzoico se resaca enfriado y agitando
 en posición con un total de 28 g de hidróxido potásico.
 A continuación se agita la mezcla durante 3 horas a
 50-60^o. Filtrando en cloroformo y destilando a 0,1 mm
 de presión y 250 - 260^o dan 8,9 g de 1,2-isopropilideno-
 3,5,5-tribenzoilo-D-glucosaminoso ($[\alpha]_D^{24}$ en cloroformo =
 + 20^o).

ESTADNO 2.

25. 5,5 g de 3,5,5-tribenzoilo-1,2-isopropilideno-
 glucosaminoso se trata con 200 cm³ de ácido clorhídrico
 estándar 1-n durante la noche a temperatura de ambiente.
 A continuación se elabora la mezcla como en el ejemplo 1.
 Se obtiene el estero-3,5,5-tribenzoilo-D-glucosaminosuro
 del P.M. $t_m = 270 - 280^{\circ}$ y $[\alpha]_D^{26}$ en cloroformo = + 8^o.



078725

EJEMPLO 3.

5. 5,33 g de 3,5,5-tribenzocilo-1,2-isopropilidono-
 glucosuramose se agitan durante media hora con 30 cm³ de
 ácido clorhídrico metabólico saturado y 30 cm³ de ácido
 acético glacial. La mezcla se elabora como en el ejemplo
 1. Se obtiene así el metilo-3,5,5-tribenzocilo-D-glucosurano-
 mosuro del F.T. $n_D^{20} = 1.350 - 240^{\circ}$ y $[\alpha]_D^{24}$ en piridina
 $= -35^{\circ}$ como aceite, que al reposar se solidifica.

EJEMPLO 4.

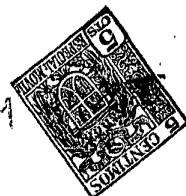
10. 5,33 g de 3,5,5-tribenzocilo-1,2-isopropilidono-
 glucosuramose se agitan durante media hora con 30 cm³ de
 ácido clorhídrico metabólico saturado y 30 cm³ de ácido
 acético glacial. La mezcla se elabora como en el ejemplo
 1. Se obtiene así el etilo-3,5,5-tribenzocilo-D-glucosurano-
 mosuro del F.T. $n_D^{20} = 1.310 - 330^{\circ}$ y $[\alpha]_D^{27}$ en piridina
 $= -34^{\circ}$.

EJEMPLO 5.

20. 5,1 g de metilo-3,5,5-tribenzocilo-D-glucosurano-
 mosuro se guardan con 2,3 g cloruro benzóílico en 20 cm³ de
 piridina durante 1 día a temperatura de ambiente. El
 extracto clorofórmico de la mezcla se cromatografía en
 una columna de sílice de aluminio neutro (actividad III).
 Se obtiene así un producto del F.T. 50 - 53^o y $[\alpha]_D^{22}$ en
 cloroformo = -63^o y uno del F.T. 58 - 60^o y $[\alpha]_D^{22} = +22^{\circ}$.
 25. Ambos productos poseen la composición elemental C₂₉H₂₈O₁₁S
 del metilo-3,5,5-tribenzocilo-2-mesilo-D-glucosuramosuro.

EJEMPLO 6.

30. 5,1 g de metilo-3,5,5-tribenzocilo-D-glucosurano-
 mosuro y 2,3 cm³ de cloruro benzóílico se guardan en 50 cm³
 de piridina durante 1 día a temperatura de ambiente.



25470331

Después se elabora como en el ejemplo 1. Así se obtiene el etilo-2,3,5,6-tetribencilo-D-glucofuranosuro del

M.F. $\alpha, 0,03_{mm} = 280 - 290^{\circ}$ y $\Delta \alpha_D^{25}$ en cloroformo = -2° .

EJEMPLO 7.

5. 9,3 g de 3,5,6-tribencilo-1,2-isopropilideno-D-glucofuranoso se agitan en 200 cm³ de ácido clorhídrico propanólico 1-n durante 24 horas, después se evapora en vacío y el residuo se recibe en cloroformo. La solución clorofórmica se lava con solución de bicarbonato sódico

10. saturada y se seca con sulfato sódico. El cloroformo se retira en vacío al campo de agua y el residuo se destila en alto vacío. Se obtiene así el propilo-3,5,6-tribencilo-D-glucofuranosuro como aceite del P.E. $0,2_{mm} = 270-280^{\circ}$.

EJEMPLO 8.

15. 4,78 g de etilo-3,5,6-tribencilo-D-glucofuranosuro se guardan en 10 cm³ de piridina con 4,7 cm³ de cantidad de ácido acético durante 24 horas a temperatura de ambiente. La elaboración de éster da el etilo-3,5,6-tribencilo-2-acetilo-D-glucofuranosuro como aceite.

20. EJEMPLO 9.

10,5 g de 3,5,6-trimetilo-1,2-isopropilideno-D-glucofuranoso se agitan durante la noche con 105 cm³ de ácido clorhídrico etanólico 1-n. Después se evapora en vacío y el producto se limpia por extracción clorofórmica

25. y destilación en alto vacío. Se obtiene así el etilo-3,5,6-trimetilo-D-glucofuranosuro en forma de aceite líquido con el P.E. $0,05_{mm} = 98 - 105^{\circ}$, $\Delta \alpha_D^{28} = +3,02$ (en cloroformo). Por destilación fraccionada se puede

obtener una fracción con forma α enriquecida ($\Delta \alpha_D^{29} =$

30. $30,2^{\circ}$ en cloroformo) y forma β ($\Delta \alpha_D^{29} = -7,7^{\circ}$ en cloro-



254735

Formo).

El material inicial se obtiene de la siguiente manera:

- 33 g de glucosa monacetónica, 120 cm³ de tetraclorocarbono y 57 cm³ de sulfato dimetílico se mezclan gota a gota agitando con 127,6 cm³ de sosa cáustica 9,4-n. La temperatura sube en el transcurso de una hora de 26° a 60°. Después se destila el tetraclorocarbono. Ahora se agregan 127,6 cm³ de sosa cáustica 9,4-n y gota a gota se agrega agitando durante 1 hora 57 cm³ de sulfato dimetílico. Después se calienta la mezcla agitando durante 45 minutos a 80 hasta 90°. Se extrae entonces con cloroformo, el cloroformo se retiene en vacío y el residuo se vuelve a agitar en la forma últimamente descrita. El aislamiento del producto de reacción por extracción con cloroformo y destilación en vacío conduce a 29 g de 3,5,6-trimetilo-1,2-isopropilideno-D-glucopiranosio con el P.E. $d_4^{20} = 102-110^{\circ}$.

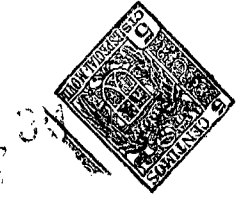
EjemPlo 10.

- 9,9 g de 3,5,6-tribencilo-1,2-isopropilideno-D-glucopiranosio se agitan con 200 cm³ de ácido clorhídrico benzilalcohólico 1-n durante 24 horas. Después se elabora como en el ejemplo 7. Se obtiene así como aceite el 1,3,5,6-tetribencilo-D-glucopiranosuro del P.E. $d_4^{20} = 250-260^{\circ}$.

EjemPlo 11.

- 9,9 g de 3,5,6-tribencilo-1,2-isopropilideno-D-glucopiranosio se agitan durante 24 horas con 200 cm³ de ácido clorhídrico etilalcohólico 1-n y el producto de reacción se elabora en la forma descrita en el ejemplo 7.

254735



Se obtiene de esta manera el estereoisómero-3,5,5-tribencilo-D-glucosaminosido del P.M.C., 4 mm = 240-250º como aceite.

NUMERO 12.

5. 6,3 g de 3,5,5-triallilo-1,2-isopropilideno-D-glucosaminosido se agitan con 200 cm³ de ácido clorhídrico etanólico 1-n durante 24 horas. Después de elaborar según el ejemplo 7 se obtiene el estereoisómero-3,5,5-triallilo-D-glucosaminosido como aceite líquido del P.M.C., 05 mm = 130-150º.

10. El material inicial se obtiene de la siguiente manera:

15. 11 g de glucosa monaacetáica, 55 cm³ de licorano y 16,3 g de hidróxido potásico se mezclan, gota a gota, con 25,1 cm³ de bromo alílico. Después se agita durante 12 horas a 90º, la mezcla se enfría y nuevamente se mezcla con 25,1 cm³ de bromo alílico, se agregan en porciones 16,3 g de hidróxido potásico y la mezcla se mantiene agitando durante 2 horas a 80 hasta 90º. Alisando por extracción con cloroformo y 20. destilación en alto vacío se da 10,3 g del 3,5,5-triallilo-1,2-isopropilideno-D-glucosaminosido como aceite líquido del P.M.C., 4 mm = 155 - 180º.

NUMERO 13.

25. 6,3 g de 3,5,5-tribencilo-1,2-isopropilideno-D-glucosaminosido se agitan con 200 cm³ de una solución de ácido clorhídrico 1-n en glicol etilénico durante 24 horas. Después de la elaboración se llega al ejemplo 7 se obtiene el estereoisómero-3,5,5-tribencilo-D-glucosaminosido como aceite del P.M.C., 1 mm = 240 - 250º.

254705



mediante. Después de elaboración de cloroformo y destilación en alto vacío, se obtiene el etilo-2-acetilo-3,5,6-triaetilo-D-glucofuranosuro, P.M. 0,04 mm = 150-155°.

EJEMPLO 12.

5. 2,5 g de etilo-3,5,6-triaetilo-D-glucofuranosuro, 20 cm³ de piridina y 10 cm³ de anhídrido de ácido acético se guardan durante 12 horas a temperatura de ambiente. Después de elaboración de cloroformo y destilación en alto vacío, se obtiene el etilo-2-acetilo-3,5,6-triaetilo-D-glucofuranosuro, P.M. 0,05 mm = 130 - 135°.

EJEMPLO 13.

- 5 g de etilo-3,5,6-triaetilo-D-glucofuranosuro se mezcla con 20 cm³ de solución de acetato sódico 1-n. La solución se evapora y el residuo se agita con 4,95 g de monocloroacetato sódico, 0,3 g de hidróxido sódico y 50 cm³ de dióxano durante 12 horas a 70 - 80°. La mezcla de reacción se disuelve en agua y se extrae con éter. La parte acuosa se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2-n y hielo y se extrae con cloroformo. El extracto cloroformico se lava con agua de hielo, se seca con sulfato sódico y se evapora en vacío. El residuo se destila en el P.M. 0,02 mm = 150 - 170°. Así se obtiene el etilo-2-carboni-etilo-3,5,6-triaetilo-D-glucofuranosuro.

EJEMPLO 14.

25. 9,3 g de 3,5,6-triaetilo-1,2-isopropilideno-D-glucofuranoso se agitan con 50 cm³ de glicerina, que se saturó con gas de ácido clorhídrico, y 50 cm³ de ácido acético glacial durante 2 horas. A continuación se elabora el cloroformo como en el ejemplo 13. De esta manera se obtiene el β, γ -diaceto-3,5,6-triaetilo-D-gluc-

254705 31



Fundamento del P.T. 0,05 mm = 200 - 220°.

EJEMPLO 21.

5 g de etilo-3,5,6-trimetilo-D-glucofuranosuro se mezclan con 5,5 g de potasa cáustica y 50 cm3 de etilol y a 30 - 50° y agitando se agregan en porciones un total de 7,2 g de hidrocloreuro de cloruro β -dimetilanino-etílico. Después de agitar durante 12 horas a 30 - 50° se filtra en vacío, se evapora en vacío y el residuo se destila en alto vacío. De esta manera se obtiene el etilo-2-(β -dimetilaninoetilo)-3,5,6-trimetilo-D-glucofuranosuro del P.T. 0,15 mm = 110 - 135°. Este se puede transformar en forma usual en una de sus sales, por ejemplo con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido tártrico, ácido málico, ácido maleínico y otros ácidos.

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. También se hace constar que el invento corresponde a unas patentes presentadas en Suiza con las fechas y números siguientes: 10 de enero de 1959, nº 68170, 5 de noviembre de 1959, nº 80313 y 30 de noviembre de 1959, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, 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 nuevos derivados



254755

del azúcar, caracterizándose por lo siguiente:

12.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados del azúcar, caracterizado porque los glucosaminos, cuyos grupos hidroxilo están en la posición 1 y 2 sustituidos por un grupo acetilidénico, y cuyos grupos hidroxilo en la posición 3, 5 y 6 están sustituidos por los restos R_3 , R_5 y R_6 , donde R_3 , R_5 y R_6 representan los restos orgánicos de alcoholes o los restos acílicos de ácidos carbónicos aromáticos o heterocíclicos, se esterifican con alcoholes en presencia de ácidos y, si se desea, en los compuestos obtenidos se sustituye en forma usual el grupo hidroxílico libre en la posición 2, y, si se desea, los compuestos libres obtenidos se transforman en sus sales o las sales obtenidas en los compuestos libres.

22.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque se parte de los glucosaminos cuyos grupos hidroxílicos en la posición 1 y 2, están sustituidos por el grupo isopropilidénico y cuyos grupos hidroxílicos en la posición 3, 5 y 6 llevan restos benzílicos.

32.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque se parte de los glucosaminos, cuyos grupos hidroxílicos en la posición 1 y 2 están sustituidos por el grupo isopropilidénico y cuyos grupos hidroxílicos en la posición 3, 5 y 6 llevan restos benzílicos.

42.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque se parte de los glucosaminos, cuyos grupos hidroxílicos en la posición 1 y 2 están sustituidos

20. ...
 21. ...
 22. ...
 23. ...
 24. ...
 25. ...
 26. ...
 27. ...
 28. ...
 29. ...
 30. ...



254705



compuestos obtenidos por un grupo hidroxílico en la posición 2 ó 3, se sustituye en forma usual a los compuestos hidroxílicos en posición 2, obtenidos por transformación de forma usual en los compuestos 2-hidroxílicos, si se desea, los compuestos libres se transforman en sus sales e las sales obtienen de los compuestos libres.

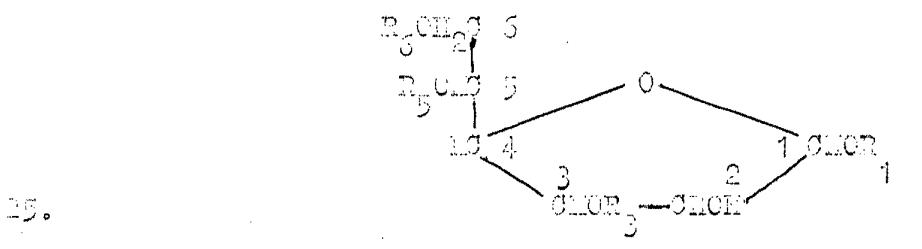
12. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el 4-halógeno mencionado se reemplaza con un alcohol.

13. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el alcohol se efectúa en presencia de un agente de condensación.

14. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 13, caracterizado porque la sustitución de los compuestos 2-hidroxílicos obtenidos se efectúa con ácidos o derivados de ácidos o sales o sales derivadas de ácidos.

15. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un agente de condensación.

16. 16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 15, caracterizado porque se obtienen glucósidos de la fórmula



así como sus derivados 2-O-sustituídos, donde R₁, R₂, R₃

254705



5. y R_3 son restos de hidrocarburo saturado, o sus sustituidos, alifáticos, alicíclicos, cicloalifáticos-alifáticos, aromáticos o heterocíclicos-aromáticos o heterocíclicos-alifáticos, y en el caso de R_3 , R_4 y R_5 también significan los restos acíclicos de ácidos carboxílicos sustituidos o sin sustituir, heterocíclicos aromáticos o heterocíclicos y en caso dado, el sustituyente en 2 es un resto hidrocarburo sustituido o sin sustituir o el resto acíclico de un ácido carboxílico alifático, alicíclico, cicloalifático-alifático, aromático, heterocíclico o heterocíclico o de los sulfónicos orgánicos.
- 10.

- 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 15, caracterizado porque se obtienen compuestos de la fórmula indicada en la reivindicación 16, o derivados 2-6 derivados de la reivindicación 16, donde R_1 , R_2 , R_3 y R_5 significan restos alifáticos o alquídicos, restos cicloalquídicos o restos benzílicos sin sustituir o sustituidos o R_3 , R_4 y R_5 también restos benzílicos sin sustituir o sustituidos.
- 15.

- 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 15, caracterizado porque se obtienen compuestos de la fórmula indicada en la reivindicación 16, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 significan restos alifáticos o alquídicos, restos cicloalquídicos o restos benzílicos sin sustituir o sustituidos o R_3 , R_4 y R_5 también restos benzílicos sin sustituir o sustituidos, y que en la posición 2 están o-sustituidos por un resto alquídico sustituido o sin sustituir.
- 20.
- 25.

- 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 15, caracterizado porque se obtienen los alquilo 2,4,6-trisubstituido-3,5,6-benzilo-D-queofuranosuros.
- 30.

254705 3



208.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-17 y 19 caracterizado porque se obtiene el estilo-3,5,5-trisecillo-D-glucosaminosuro.

5. 218.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-17 y 19, caracterizado porque se obtiene el estilo-3,5,6-trisecillo-D-glucosaminosuro.

10. 228.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 21, caracterizado porque se parte de un compuesto que se obtiene en cualquier etapa del procedimiento como producto intermedio y se efectúan las etapas del procedimiento que faltan o el procedimiento se interrumpe en cualquier etapa, o un material inicial se forma bajo las condiciones de reacción.

15. 238.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados del azúcar; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 DIC. 1958

Industria,

SEBA GÓMEZ ANCHUTZ.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.