

28 MAY 1930

258431

P.- 19.451



403 E

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 U C L A F. entidad francesa, establecida en  
35. Boulevard des invalides, París, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SOLUCIONES  
DE DIMETILCINC".

La presente invención tiene por objeto las soluciones de un organocíncico simétrico y su procedimiento de obtención. Más particularmente tiene por objeto las soluciones de dimetilcinc en la N,N-dimetilformamida.

5 Se sabe que el dimetilcinc es un reactivo difícil de manejar. Se inflama espontáneamente al aire.

Ahora bien, se ha encontrado que el dimetilcinc en solución en la N,N-dimetilformamida puede manipularse sin

258431



peligro al aire.

Las soluciones que constituyen el objeto de la presente invención son reactivos útiles para la síntesis orgánica y encuentran aplicación, por ejemplo, en la preparación de la 3-metilcromona a partir de la o-hidroxipropiofenona y del formiato de etilo.

El procedimiento de obtención de estas soluciones de dimetilcinc, objeto igualmente de la invención, consiste en esencia en calentar en vacío una solución de un halogenuro de metilcinc en la N,N-dimetilformamida para obtener, como destilado, la solución de dimetilcinc en la N,N-dimetilformamida.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la preparación de una solución de dimetilcinc en la N,N-dimetilformamida a partir de una solución del bromuro de metilcinc en el mismo disolvente, así como la aplicación de la solución obtenida a la preparación de la 3-metilcromona.

Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1: Preparación del dimetilcinc

Se mezclan 400 grs. de cinc (polvo, hojas, virutas, etc.) con 300 cc. de dimetilformamida y 5 c.c. de yoduro de metilo y se hace llegar una débil corriente de bromuro de metilo. La temperatura se eleva en 15 minutos a 50-55°. La reacción se inicia entonces de una manera bastante viva y se enfría con un baño de agua helada. Después de algunos minutos, se acelera el gasto de bromuro de metilo y se introducen en media hora, manteniendo la temperatura a 45-50°. 700 cc. de dimetilformamida. Se continúa la introducción del bromuro de metilo siempre a 45-50°. hasta desaparición



completa del cinc. lo que exige unas 3 horas. Hacia el final de la operación, como la reacción no es suficientemente exotérmica, se calienta para manetener la temperatura constante. La solución se destila después en vacío (17 mm.). El ligero exceso de bromuro de metilo presente en la mezcla reaccional se elimina y después se destila la mezcla dimetilforamida-dimetilcinc. Se recogen por separado las fracciones que destilan hasta 60-63° y después de 60-63 a 70°, aproximadamente.

La primera fracción, solución límpida e incolora, pesa 770 a 775 grs. y contiene de 3 a 3,2 moléculas de dimetilcinc por kilo de solución. La segunda fracción pesa 260 a 265 grs. y contiene de 1,2 a 1,4 moléculas por kg. Rendimiento global a partir del cinc: 87 a 93 %.

Se prepara de una manera análoga el dimetilcinc a partir de yoduro o de cloruro de metilcinc en la N,N-dimetilformamida.

Ejemplo 2: Preparación de la 3-metil cromona por medio del dimetilcinc

a) Con acción previa del dimetilcinc sobre la o-hidroxipropiofenona

A 107 grs. de una solución de dimetilcinc con 3 moléculas de dimetilcinc por kilo, se añaden, agitando y enfriando, gota a gota, 19,45 grs. de o-hidroxipropiofenona. Durante la introducción, se desprenden 3,450 litros de metano, o sea aproximadamente una molécula por molécula de o-hidroxipropiofenona. Se calienta a continuación a 53-55°, hasta que ha cesado el desprendimiento de metano, es decir unas 2 horas. Se enfría a 10° y se añaden en una sola vez 24 grs. de formiato de etilo. Se produce una reacción exo-



térmica lenta acompañada de un ligero desprendimiento gaseoso. Se detiene la agitación y se deja en reposo la solución clara, amarilla, durante algunas horas, enfriando con un baño de hielo. Se deja a continuación a la temperatura ambiente durante 7 días. El medio toma color anaranjado-rojizo, aparece una cristalización y se extiende a toda la masa.

Se descompone el exceso de cincico añadiendo, con agitación y enfriamiento en una hora, aproximadamente, 41 cc. de ácido acético. Se añaden 600 cc. de agua y se extrae varias veces con acetato de etilo. Se lavan los extractos sucesivamente con agua, con una solución saturada de bicarbonato sódico y después con agua, se seca sobre sulfato sódico y se evapora el acetato de etilo. El residuo cristaliza fácilmente a 20°. Por destilación en vacío, se recogen 17,7 grs. (o sea, 85,5 % de la teoría) de 3-metilcromona pura, que pasa a 150-152° bajo 17 mm. de mercurio. P. de f. = 71-72°.

b) Por acción directa del dimetilcinc sobre la mezcla reaccional

A 110,5 gr. de una solución de dimetilcinc ( 3 moléculas por kilo) en la dimetilformamida, se añaden lentamente y agitando, 24,6 grs. de formiato de etilo. Se introducen, en media hora, 19,8 grs. de o-hidroxipropiofenona. Se calienta a unos 50° durante 2 horas y media hasta que termina el desprendimiento gaseoso. Se enfría a 20° y se descompone el exceso del cincico por adición, con enfriamiento, de 42 cc. de ácido acético. Se diluye con agua y se extrae con acetato de etilo como antes. Por destilación en vacío, se recoge la fracción que hierve a 150-151°. Se



obtiene así la 3-metil cromona pura. P. de f. = 71-72°. -  
Rendimiento: 17.4 grs., o sea, 82.5 % del teórico.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
Francia, el 5 de Junio de 1.959, bajo el número PV.

5 796.687, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-  
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se preser-  
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1ª. - Un procedimiento de obtención de soluciones  
de dimetilcinc en la N,N-dimetilformamida, caracterizado  
porque se somete al calentamiento en vacío una solución  
de un halogenuro de metilcinc en la N,N-dimetilformamida  
para recoger como destilado la solución del dimetilcinc  
buscada.

20 2ª. - Un procedimiento de obtención de soluciones -  
de dimetilcinc.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cinco hojas escritas a máquina  
por una sola de sus caras.

25

28 MAY 1960

Madrid,

P.A.

Alfredo de Haza  
P. A. P. A.