



P.- 19.450

402 B.

258635

258635

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
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, Paris, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SOLUCIONES DE DERI-  
VADOS CINCICOS"

La presente invención tiene por objeto soluciones  
de organocíncicos en las N,N-dialcoholamidas y su  
procedimiento de preparación. Más particularmente tiene  
por objeto las soluciones de los derivados cíncicos de  
5 los halogenuros de alcoholó, llamados organocíncicos  
mixtos, en las N,N-dialcoholamidas.

Las soluciones de organocíncicos en las N,N-  
dialcoholamidas, obtenidas según el procedimiento de  
la invención, constituyen reactivos importantes para  
10 la síntesis orgánica, diferentes en su comportamiento  
de los organocíncicos clásicos, obtenidos en éter o en  
tetrahidrofurano. Según se desprende de la descripción,



se verá que permiten, por ejemplo, una preparación cómoda de la metilcromona a partir de la o-hidroxipropiofenona y del formiato de etilo.

5 El procedimiento de preparación de estas soluciones de organocínicos, objeto de la presente invención, consiste esencialmente en hacer actuar el halogenuro de alcoholo deseado directamente sobre el cinc, en el seno de una N,N-dialcoholamida, de preferencia en la N,N-dimetilformamida, pero también pueden  
10 utilizarse otras dialcoholamidas como por ejemplo la N,N-dimetilacetamida, la N,N-diethylformamida, la N,N-diethylacetamida, etc.

De una manera general, se lleva a cabo la reacción a una temperatura poco elevada fácil de lograr  
15 en la industria, convenientemente entre 20 y 100°.

Para activar la reacción, interesa frecuentemente utilizar un catalizador tal como el yoduro del alcoholo en cuestión.

20 Los ejemplos siguientes, no limitativos, describen la preparación de un cierto número de soluciones organocínicas en la dimetilformamida así como su aislamiento. Su comportamiento particular se ilustra por un ejemplo de preparación de la metilcromona.

Las temperaturas se indican en grados centígrados.

25 Ejemplo 1: Preparación de una solución de yoduro de metilcinc.

Se introducen 200 grs. de cinc (polvo, hojas, virutas) en 200 cc. de dimetilformamida y 39 grs. de yoduro de metilo. La reacción se produce en seguida con elevación de temperatura. Mientras se enfría para mantener la  
30



temperatura a 40-45°, se añaden en una hora aproximada-  
mente 350 grs. de yoduro de metilo en 470 cc. de dimetil-  
formamida. Una vez terminada la adición, se mantiene  
todavía 30 minutos a 40-45°. Se diluye después, agitan-  
do, por adición de 500 cc. de dimetilformamida, se en-  
fría a 25° y se dosifica el yoduro de metilcinc  $\text{CH}_3\text{ZnI} =$   
1,72 mol/kg., lo cual corresponde a una transformación  
de 98 % del cinc.

Ejemplo 2: Preparación de una solución de bromuro  
de metilcinc.

Se hace burbujear una ligera corriente de bromuro  
de metilo en una mezcla de 200 grs. de cinc, 150 cc. de  
dimetilformamida y 5 cc. de yoduro de metilo, agitando.  
La temperatura sube lentamente a 100-110°, se enfría con  
un baño de agua helada a 50°, se acelera el gasto de bro-  
muro de metilo y se introducen simultáneamente en media  
hora 350 cc., aproximadamente, de dimetilformamida. Se  
continúa haciendo burbujear el bromuro de metilo a 50°  
hasta que desaparece por completo el cinc, lo que exige  
de 2 a 3 horas, aproximadamente. El bromuro de metilcinc  
cristaliza generalmente al final de la preparación a 40-  
45°. Se recalienta luego a 55° para obtener una disolu-  
ción integral. El peso de la masa reaccional es de 1020  
a 1040 grs. La solución de bromuro de metilcinc acusa  
2,8 a 2,9 mol./kg.

Aislamiento del cincico

Se puede aislar el bromuro de metilcinc a partir  
de su solución en la dimetilformamida.

Se procede del modo siguiente: a 150 grs. de solu-  
ción de bromuro de metilcinc preparada como se ha dicho  
arriba, se añaden, en el momento en que comienzan a apa-

258635



- 4 -

recer los primeros indicios de cristalización, 70 cc. de acetato de butilo, operando bajo atmósfera de nitrógeno. Se agita, se enfría y se deja en reposo a la temperatura ambiente durante una noche. Al día siguiente, las aguas madres que recubren los cristales de cincico se eliminan por sifonado. Se añaden nuevamente 50 cc. de acetato de butilo, se agita durante un cuarto de hora y después se deja en reposo. Se agregan otros 50 cc. de acetato de butilo, se agita y se deja reposar. Un análisis de los cristales muestra que éstos están constituidos por un solvato que se compone de una molécula de bromuro de metilcinc para dos moléculas de dimetilformamida.

15 Ejemplo 3: Preparación de una solución de cloruro de metilcinc.

Se introducen 100 grs. de cinc en 100 cc. de dimetilformamida y luego 2 cc. de yoduro de metilo. Después de cebar la reacción, se hace burbujear el cloruro de metilo durante 4 horas manteniendo primero por enfriamiento, y después por un ligero calentamiento, la temperatura de la mezcla reaccional alrededor de 80°C. Durante este tiempo se agregan 370 cc. de disolvente. Se calienta todavía durante media hora después de terminada la adición de cloruro de metilo. Después de enfriar, se añaden nuevamente 540 cc. de disolvente y se obtiene una solución amarillo-verdosa de cloruro de metilcinc. En estas condiciones, se ha transformado en cloruro de metilcinc 70% del cinc empleado.

30 Ejemplo 4: Preparación de una solución de metil-sulfato de metil cinc.

Se introducen 15 grs. de cinc en polvo en 30 cc.



5 de dimetilformamida que contiene 5 cc. de sulfato de metilo y 1 cc. de yoduro de metilo. Se agita. La temperatura alcanza 45° en 5 minutos. Se enfría y se añade, a 40°, en 20 a 25 minutos, una solución de 15 cc. de sulfato de metilo en 20 cc. de dimetilformamida. Se manifiesta una reacción ex térmica todavía durante 35 minutos. Se deja después enfriar a 20° en 2 horas. Título: 1,95 mol. gr/kg., o sea, una transformación de 80 % del cinc empleado en la preparación.

10 La tabla siguiente indica, en función de la temperatura y de la duración de calentamiento, las cantidades de organocíncicos mixtos formadas a partir de otros halogenuros.

15	Compuesto obtenido	Temperatura y duración de calentamiento	Cantidad de cinc transformado en cíncico (en %)	Observaciones
	Bromuro de etilcinc	35° 5 h. $\frac{1}{2}$	45	Cebado por el yoduro de etilo.
20	Bromuro de isopropilcinc	55° 18 h.	59	Cebado por el yoduro de isopropilo.
	Bromuro de butilcinc	90° 5 h.	59	
	Bromuro de isoamilcinc	105° 2 h.	53	

25 Ejemplo 5: Preparación de la 3-metilcromona por medio de bromuro de metilcinc

30 Se hace llegar una corriente de bromuro de metilo a una mezcla constituida por 90 grs. de cinc en polvo, 66 cc. de dimetilformamida y 3 cc. de yoduro de metilo. En 10 minutos la temperatura alcanza 50° y la reacción se inicia entonces con bastante intensidad. Se enfría



y se introducen en 1 hora 156 cc. de dimetilformamida.  
La corriente de bromuro de metilo se mantiene hasta  
desaparición completa del cinc, lo que exige 3 horas  
y media. Al final de la reacción, es preciso mantener  
5 la temperatura a 50° por calentamiento.

Se enfría a 30° y se introducen, en 10 minutos,  
67,5 cc. de formiato de etilo. Se agregan entonces, en  
1 hora, 10 grs. de o-hidroxipropiofenona. Se produce una  
reacción con desprendimiento de metano. Se calienta a  
10 continuación a 60° hasta que termina el desprendimien-  
to gaseoso, lo que exige unas 3 horas.

Se enfría a 20° y se descompone el exceso de  
bromuro de metilcinc por adición muy lenta de 88 cc. de  
ácido acético. Se diluye con 1,700 l. de agua y se ex-  
15 trae con 600 cc. de acetato de etilo y después 4 veces  
250 cc. del mismo disolvente. Los extractos reunidos  
se lavan con agua, con una solución saturada de bicar-  
bonato sódico, y después con agua. Después de secar so-  
bre sulfato sódico, se destila el disolvente en vacío  
20 y se obtienen 50,9 grs. de un aceite espeso que se des-  
tila en vacío (17 mm.) para recoger 6,2 grs. de fracción  
de cabeza, E = hasta 148° y 37,5 grs. de fracción prin-  
cipal, E = 148-150°, representando la fracción princi-  
pal (rendimiento: 70 %) la metilcromona prácticamente  
25 pura: p. de f. 71-72°. Las fracciones de cabeza están  
constituidas por metilcromona impurificada por un poco  
de o-hidroxipropiofenona. Se someten las fracciones de  
cabeza a un tratamiento por 10 cc. de sosa N con los  
que se trituran, se aspira a la trompa después, se la-  
30 va con agua y se seca a 40-50° para obtener 5,875 grs.

258635



(o sea, 11%) de 3-metilcromona que funde a 71-72°.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 5 de Junio de 1.959, bajo el número 796.686, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1º.- Un procedimiento de preparación de soluciones de derivados cíclicos de los halogenuros de alcohol en las N,N-dialcoholamidas, caracterizado porque se hacen actuar los halogenuros de alcohol directamente sobre el cinc en el seno de una N,N-dialcoholamida.

2º.- Un procedimiento de preparación de soluciones de derivados cíclicos.

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

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

Madrid, 27 AGO. 1960

P.A.  
Alfredo de Elz...  
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]