



PATENTE DE INVENCIÓN

O. Z. 22.756

306552

## Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de  
"ilenaes".

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,  
Alemania.

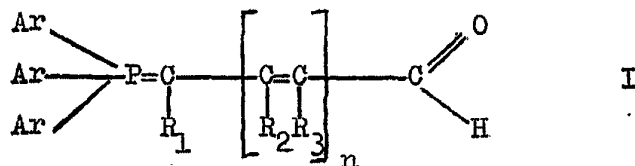
-----

El término de "ilenaes" se refiere a -  
compuestos que, en la misma molécula, contienen  
un grupo fòsforo-ileno y un grupo aldehido en po-  
sición conjugada respecto al primero, y que corres-  
ponden por ejemplo a la fórmula general

5.



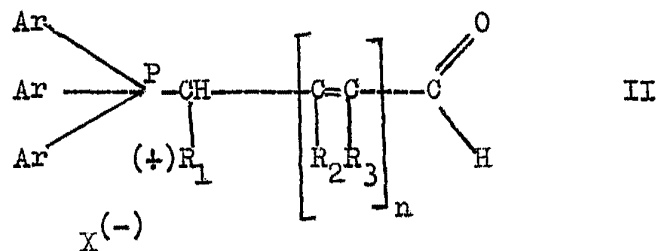
3 0 6 5 5 2



5. en la cual Ar significa un resto arílico eventualmente sustituido por grupos alquílicos o alcóxicos,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representando grupos de hidrógeno o grupos alquílicos, y n, una cifra de 1 en adelante.

10. Encontróse que se obtienen los ilenales de la fórmula I, en la cual Ar,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado arriba indicado y n representa un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, haciendo reaccionar aceptores de protones con sales de fosfonio de la fórmula

15.



20.

25. en la cual Ar,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y n tienen el significado arriba indicado y  $X^{(-)}$  representa un anión monovalente. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en un medio anhidro y empleando disolventes orgánicos, o operando con mezclas de agua con disolventes orgánicos, o sólo con agua y prescindiendo del empleo de disolventes orgánicos.

30. Resulta extremadamente interesante tanto el proceso mismo como el resultado de esta reacción, -



306552

- pues no era de esperar que los productos de reacción iban a tener, durante su formación y en su estado final, la suficiente estabilidad, sino más bien había que contar con una tendencia marcada para la formación de reacciones secundarias, por ejemplo polimerizaciones, o con que eran susceptibles de deformaciones desventajosas, por ejemplo debido a la influencia del oxígeno del aire. Dada la inestabilidad de otros sistemas conjugados conocidos, especialmente en presencia de varios doble enlaces, es sorprendente el hecho de que incluso las series de ilenales superiores entre los ilenales de la presente invención pueden obtenerse en soluciones acuosas o alcohólicas y que una hidrólisis no se produce sino en estado de ebullición. En contraposición a los demás ilenos, incluso los ilenales superiores son poco sensibles al aire y, a condiciones normales, no muestran tendencia para polimerizaciones o autocondensaciones.
- Las sales de fosfonio (II) empleadas como compuestos de partida en el procedimiento de la presente invención pueden obtenerse por métodos en principio conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar un correspondiente compuesto de halógeno con una triarilfosfina, en un disolvente orgánico. Las sales de fosfonio formadas durante este proceso se presentan sea en forma sólida, lo cual permite su fácil aislamiento inmediato, sea en estado tal que se pueden obtener eliminando por evaporación el disolvente. En algunos casos es también posible eliminar estas sales de sus soluciones sacudiéndolas con agua. No hay tampoco in-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

306552

30



- conveniente en llevar a cabo el procedimiento de la presente invención con sales de fosfonio (II) que están todavía en sus soluciones, es decir en la misma forma en que se presentan después de su preparación en agua y/o disolventes orgánicos. En cuanto al resto aromático representado por Ar en las fórmulas I y II, se trata preferentemente de fenilo que puede estar substituído por metilo o metoxi, como por ejemplo el toluilo y el metoxifenilo. Los restos alquílicos, R, son preferentemente metilo y/o etilo.

- En cuanto a los aceptores de protones se pueden emplear compuestos orgánicos o inorgánicos, entre los cuales son adecuadas las sustancias básicas con un valor  $pK$  de aproximadamente  $< 9$ , como son los alcoholatos, por ejemplo los alcoholatos alcalinos: el metilato sódico o el etilato sódico; el amoniaco, las aminas como por ejemplo las aminas alquílicas; la trimetilamina, la trietilamina, la dietilamina o por ejemplo también la piperidina que es una amina heterocíclica, y especialmente los álcalis acuosos como son la lejía sódica o la lejía potásica. Es conveniente operar con cantidades equivalentes de aceptores de protones respecto a la sal de fosfonio, aunque no produzca efecto negativo el empleo de cantidades excesivas de estos aceptores de protones. Los alcoholatos que desempeñan el papel de aceptores de protones se emplean preferentemente en alcohol metílico o etílico anhidro. En el caso de trabajar con aminas, resulta ventajoso emplearlas igualmente en alcoholes.

306552

- 5 -

30 NOV 1966



- En lo que se refiere a los disolventes, entran en consideración, además del agua, por ejemplo la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido, el acrilnitrilo, alcoholes, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados como son el cloroformo y el éter. Esta enumeración pone de manifiesto el hecho de que en cuanto a los líquidos orgánicos se puede tratar de líquidos miscibles o no miscibles con agua. No hay tampoco inconveniente en operar con mezclas de dos o varios disolventes orgánicos, o con mezclas de disolventes orgánicos con agua. Al técnico o químico especialista no le resultará difícil elegir, entre el gran número de disolventes apropiados para síntesis orgánico-químicas, aquellos adecuados para el procedimiento de la presente invención.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- En el caso de efectuar el procedimiento de la presente invención en una solución acuosa, los ilenales formados se presentan generalmente en estado sólido y pueden aislarse en esta forma o, después de recristalizados en disolventes orgánicos, o someterse a reacciones ulteriores, si así se desea. Al llevarse a cabo el procedimiento en disolventes orgánicos, los productos de reacción se obtienen por precipitación con agua o evaporando el disolvente. Antes de iniciar estas operaciones es recomendable eliminar eventuales excesos de aceptores de protones así como las sales obtenidas a partir del H-X separado, por ejemplo halogenuros, sulfatos, sulfonatos. Las soluciones de ilenales obtenidas por
- 20.
  - 25.
  - 30.





300552

- Era, pues, de esperar una estructura betaina menos marcada de los puntos superiores de esta serie, en los cuales existe una distancia relativamente grande entre el grupo ileno y el grupo aldehido, y -
5. por lo tanto una disminuci3n de la estabilidad de los ilenales, cuya consecuencia seria la aparici3n de autocondensaciones, polimerizaciones o resinificaciones. En vista de estos hechos resulta particularmente digno de atenci3n el procedimiento de la presente invenci3n y las propiedades estables de los productos de -
10. reacci3n.

Entre los ilenales que se pueden obtener - por el procedimiento de la presente invenci3n, figuran por ejemplo:

15. El trifenil-fosfin-2-formil-propen-(2)-il-1-metileno, el trifenil-fosfin-1-metil-2-formil-etileno, el trifenil-fosfin-2-metil-4-formil-butadien-(1,3)-il-1-metileno, el trifenil-fosfin-1-metil-4-formil-butadien-(1,3)-il-1-metileno, el trifenil-fosfin-2,6-dime
20. til-6-formil-hexatrien-(1,3,5)-il-1-metileno.

- Los ilenales obtenidos por el procedimiento de la presente invenci3n son nuevos. Se trata de productos intermedios muy 3tiles para la s3ntesis de colorantes, medicamentos, productos fitosanitarios, colorantes para productos alimenticios y carotinoides.
25. Adem3s son, ellos mismos, productos fitosanitarios y auxiliares para iniciar reacciones de polimerizaci3n.

- Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso. Su relaci3n a partes en v3lumen corresponde a la de gramos a cent3metros c3bicos.
- 30.



306552

Ejemplo 1:

30 partes de cloruro de trifenil-3-formil-  
 buten-2-il-1-fosfonio se disuelven en 2000 partes de  
 agua y, removiendo constantemente, se mezclan con le  
 5. jía sódica acuosa hasta que la solución muestre una  
 marcada reacción alcalina. Después de eliminado por  
 aspiración y secado el precipitado, se obtienen 25 -  
 partes de trifenil-fosfin-2-formil-propen-1-il-meti-  
 leno que puede purificarse por recristalización en -  
 10. acetónitrilo o éster acético.

Punto de fusión = 203-205°C, prismas amari-  
 llos.

$C_{23}H_{21}OP$ : Calculado: C = 80,21% H = 6,15% P = 8,99%  
 Encontrado: C = 80,3% H = 6,2% P = 9,3%

15. Valores máximos de absorción ultravioleta  
 (en etanol) a 225 y 350 m $\mu$  ( $E_{1\%}^{1\text{cm}}$  = 807 y 896).  
 1 cm

En el espectro de infrarrojo, el ilenal -  
 muestra una banda intensiva a 6,5  $\mu$ , que puede consi-  
 20. derarse como efecto del grupo aldehído fuertemente -  
 polarizado.

Ejemplo 2:

A una solución de 262 partes de trifenil-  
 fosfina en 500 partes en volumen de tolueno se aña-  
 25. den gota a gota y removiendo constantemente 118,5 -  
 partes de 3-formil-1-cloro-buten-2. En el transcur-  
 so de 2 horas, la mezcla se calienta a la temperatu-  
 ra de ebullición; entonces se espera a que la mezcla  
 se enfríe y se eliminan por aspiración 305 partes de  
 30. cloruro de trifenil-3-formil-buten-2-il-1-fosfonio

306552



que puede someterse a reacciones ulteriores sin purificación adicional.

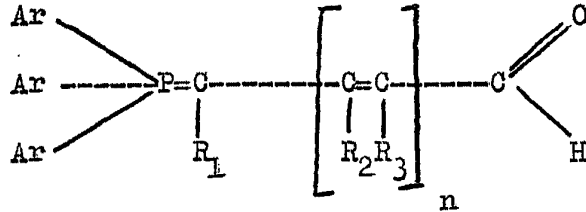
Punto de fusión (en acetonitril) = 249°C

5. 100 partes de la sal bruta se disuelven en 200 partes en volumen de etanol, se mezclan con 40 partes en volumen de trietilamina y, removiendo constantemente, se diluyen con 4000 partes de agua. A continuación, se procede a eliminar el producto de reacción por aspiración a partir del precipitado, y se obtienen 83 partes
10. de trifenil-fosfin-2-formil-propen-1-il-metileno que puede utilizarse para reacciones ulteriores sin purificación adicional.

N O T A

15. 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 una solicitud de patente presentada en Alemania -
20. con fecha 30 de noviembre de 1.963, bajo el número - B 74 473, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
25. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ILENALES"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ilenales de fórmula general

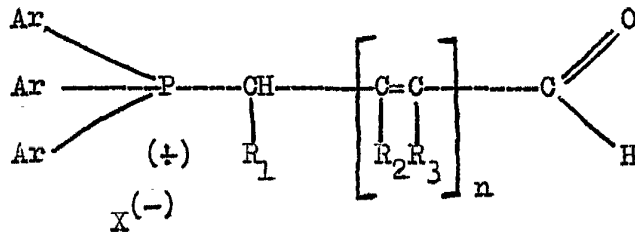
306552



5.

en la cual Ar significa un resto arilico eventualmente substituido por grupos alquillos o alcòxicos, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan hidrògeno o grupos alquillos y n es un nùmero entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, caracterizado por que las sales cuaternarias de fosfonio de fórmula general

10.



15.

en la cual Ar, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y n tienen el significado - arriba indicado y X<sup>(-)</sup> representa un anión monovalente, se hacen reaccionar, en la fase líquida, con aceptores de protones.

20.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como aceptores de protones se emplean amoniaco o aminas.

25.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como aceptores de protones se emplean álcalis acuosos.

4a.- Procedimiento para la obtención de ilenales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30.

306552



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

Madrid, **30 NOV. 1932**  
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MOGEL