

317859

RAN 6530/3



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

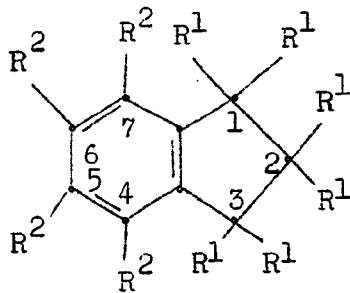
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE
INDANO", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE.
SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y útiles compuestos
de acil-indano, de la fórmula

5.



I



317859

- en la que R^1 es hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 3 átomos de carbono, a condición de que uno por lo menos de los símbolos R^1 sea hidrógeno; R^2 es hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, un radical acílico o un radical cicloalquílico, a condición de que uno por lo menos de los símbolos R^2 debe ser un radical acílico y que el número máximo de símbolos R^2 que son hidrógeno sea de 1, y a condición también de que si los carbonos 1 y 3 son ambos cuaternarios, los carbonos 4 y 7 estén ambos desprovistos de grupos acílicos,

10. y a un procedimiento para su preparación.

Una modalidad preferida de los radicales acílicos antes mencionados es la de los que se derivan de los ácidos alcanóicos con 1 a 6 átomos de carbono. Los radicales cicloalquílicos preferidos contienen de 3 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos de compuestos dentro del ámbito de este invento son los siguientes:

- 1,1,4,6,7-pentametil-5-indanil-etil-cetona,
20. 1,1,2,4,6-pentametil-5-indanil-metil-cetona,
1,1,3,5,7-pentametil-4-indanil-metil-cetona,
4,6-diisopropil-1,1-dimetil-5-indanil-isopropil-cetona
1,1,4,6-tetrametil-5-indanil-etil-cetona,
4,6-diisopropil-1,1-dimetil-5-indanil-etil-cetona,
25. 1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanil-metil-cetona,

317859



1,1,2,3,4,6-hexametil-5-indanil-ciclohexil-cetona,
5-ciclohexil-1,1,2,3,3,7-hexametil-6-indanil-n-amil-
-cetona,
4-secuhexil-1,1,7-trimetil-6-isopropil-5-indanil-metil-

5. -cetona,

1,1,3,5,7-pentametil-3-propil-6-indanil-metil-cetona,
2-etil-1,1,3,3,5,7-hexametil-6-indanil-metil-cetona,
6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanil-etil-cetona y
6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanaldehido.

10. Los derivados de acil-indano que aquí se exponen son sólidos incoloros o líquidos de incoloros a color amarillo pálido, que tienen escasa presión de vapor, hierven principalmente en la gama de 100 a 160°C a 2 mm de presión, presentan buena solubilidad en los disolventes orgánicos y son inodoros hasta casi inodoros.

15. Se ha descubierto que los compuestos de este invento resultan útiles para diversos fines. Algunos de ellos tienen propiedades que los hacen idóneos para el uso en perfumeria, por ejemplo como odorantes de almizcle. Sorprendentemente, se ha comprobado que estos compuestos presentan propiedades que los hacen aptos como herbicidas selectivos superiores, particularmente a base de preemergencia, y como reguladores del crecimiento de las plantas. La utilidad de estos compuestos está reforzada por el hecho de que, en contraste con los herbicidas conocidos de que se dispone en el comercio, carecen

20. 25.

317859



de olores objetables, no irritan la piel y presentan muy escasa toxicidad.

La expresión "preemergencia" significa que los compuestos se aplican, de manera conocida, al suelo antes de la emergencia de la especie herbácea nociva que se procura combatir.

5.

Tal como aquí se usa, esta expresión incluye la aplicación de un compuesto herbicida, englobado en el ámbito de esta exposición, a zonas en que crecen o se han sembrado plantas útiles o deseables, pero en las que no han emergido todavía las plantas

10.

indeseables que se procura combatir.

La actividad herbicida de los compuestos de este invento está demostrada por las pruebas siguientes; Se plantaron en tierra, en condiciones de invernáculo, semillas elegidas entre dos tipos por lo menos de variedades comunes de malas hierbas, como ballueca o avena loca o silvestre, bromo, colas de zorra o alopecuro, "barnyard grass", "crabgrass", "nut grass", "Johnson grass", lengua de vaca, juliana o riqueta amarilla, alcine, biengranada o ancerina, "velvet leaf" y hierba racimosa. Inmediatamente después de la planta-

15.

ción, se roció la superficie del suelo con suspensiones acuosas de estos compuestos, de modo que se aplicara el equivalente de 16 libras del compuesto en examen por acre de superficie de suelo. Las suspensiones acuosas se produjeron agitando en agua soluciones acetónicas y/o alcohólicas de estos compuestos. Tres semanas después de aplicar la aspersion, se

20.

25.

317859



determinó la actividad herbicida de estos compuestos comparando con las zonas de control no tratadas.

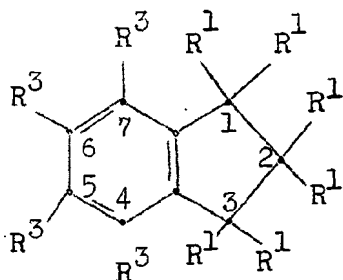
Todos los compuestos manifiestan beneficiosa actividad herbicida de preemergencia contra las malas hierbas y los céspedes nocivos; algunos inhiben la germinación de ciertas especies de hierbas y céspedes solamente; otros despliegan un espectro de inhibición más amplio, En otras palabras, esta familia muestra alto grado de selectividad. Por tal motivo, estos compuestos tienen gran valor para eliminar las malas hierbas y los céspedes de las cosechas económicas como maíz, habicuelas, soja, arroz, etc.; algunos miembros individuales son especialmente eficaces en ciertas cosechas específicas.

5.

10.

Conforme al procedimiento de este invento, los compuestos de indano de la fórmula I pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

15.



20.

en la que R^1 tiene el mismo significado que se ha expuesto antes y R^3 es hidrógeno, un radical alquílico



5. con 1 a 6 átomos de carbono o un radical cicloalquilo, a condición de que uno por lo menos de los símbolos R^3 debe ser hidrógeno y a condición también de que si los carbonos 1 y 3 son ambos cuaternarios, uno por lo menos de los símbolos R^3 unidos a los carbonos 5 y 6 debe ser hidrógeno,

con un agente acilante, en presencia de un ácido Lewis.

10. Para preparar los nuevos compuestos de este invento se preparan primeramente y luego se acilan los hidrocarburos polialkil-(o cicloalkil)-indánicos correspondientes a los nuevos compuestos acílicos.

Para la preparación de los hidrocarburos indánicos, llamados aquí generadores, se prestan diversos procedimientos. Cabe mencionar los siguientes:

15. 1. Di- y tri-alkilación de indanos:

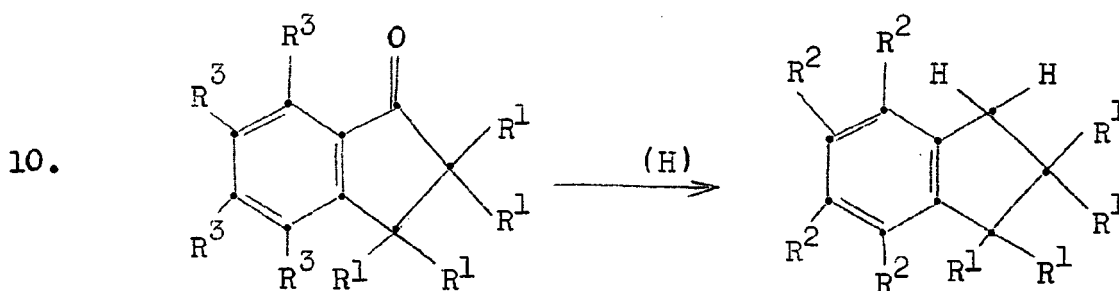
20. La polialkilación directa de indano puede efectuarse de la manera usual utilizando catalizadores reguladores de Friedel-Crafts o catalizadores de alkilación de ácidos protónicos (por ejemplo, H_2F_2 , H_3PO_3 , H_2SO_4). Por ejemplo por el procedimiento de Pokrovskaya y colaboradores se preparan el 4,5,6-tri-isopropilindano, el 4,5,6-tri-ciclohexil-indano, el di-secubutilindano y el di-ciclohexilindano: E.S. Pokrovskaya y T.G. Stepantseva, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 9, 1953 (1939); idem. Tr. Inst. Nefti, Akad. Nauk S.S.S.R., 1 n° 2,



300 (1950); E.S. Pokrovskaya y R.Y. Sushchik, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 9, 2291 (1939); patinkin, S.H. y B.S. Friedman, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. II, Parte I, Interscience Publishers, Nueva York, páginas 72-73 (1964)

5. 2. Reducción de 1-indanos.

Esta reacción para la preparación de indanos se efectúa de la manera siguiente:



15. donde los símbolos R^1 y R^3 tienen el significado expuesto antes.

20. (a) Reducción por medio de zinc y ácido clorhídrico (Clemmensen);
(b) reducción de hidrazina en presencia de una base (Wolff-Kishner); véase, por ejemplo, Ferrero y Helg., Helv. Chim. Acta, 42, 2111 (1959); y
(c) hidrogenación catalítica.

Los métodos para reducir los carbonilos son procedimientos bien conocidos, familiares para los químicos expertos en

317859



la materia y no necesitan exponerse con mayor detalle.

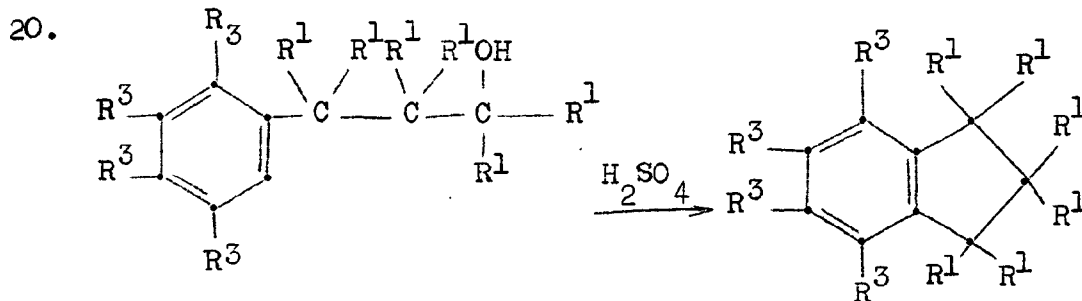
Las 1-indanonas requeridas se obtienen con facilidad por los procedimientos expuestos con anterioridad en la literatura.

5. (a) El procedimiento de combinación de acilación-alkilación de Hart y Tebbe, J. Am. Chem. Soc., 72, 3286 (1950), da por resultado derivados de 1-indanona de los tipos que se necesitan; por ejemplo, a partir de p-xileno se obtiene:
10. 4,7-dimetil-1-indanona, 2,4,7-trimetil-1-indanona, 3,4,7-trimetil-1-indanona, etc.

Del mismo modo puede prepararse muchos otros homólogos partiendo de otros bencenos disustituidos o trisustituidos, mediante el empleo de muchos agentes de ciclialkilación

15. diferentes. J. Colonge y L. Pichat, Bull. Soc. Chim., 1949, 423, describen la preparación de la 3,3,5,7-tetrametil-1-indanona a partir de metaxileno y ácido dimetilacrílico.

3. Método de diclodeshidratación:



317859



donde los símbolos R^1 y R^3 tienen el significado expuesto antes.

Este método es el más versátil de todos para la preparación de indanos substituidos. Fue investigado extensamente en primer término por R.O. Roblin, Jr., D. Davidson y M.T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., 57, 152 (1935), que

5. prepararon el 1-metil-1-etilindano, el 1,1,2-trimetilindano, el 1,1-dimetilindano, el 1,1,3-trimetilindano y el 1,1,3,3-tetra-metilindano. A partir de aquel primer trabajo, el método ha sido utilizado extensamente por otros. Por ejemplo, L.I. Smith y L.J. Spillane (J. Am. Chem. Soc., 65,

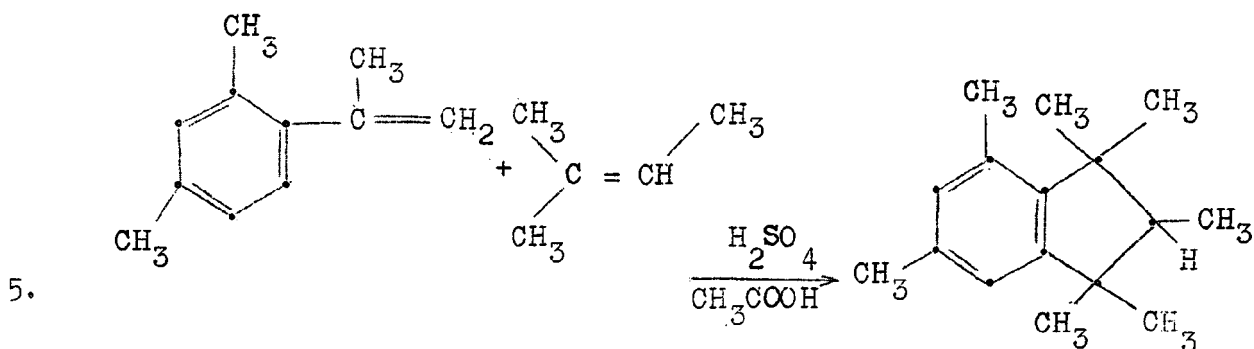
10. 207 (1943) prepararon el 1,1,3,3,4,6-hexametilindano por la ciclo-deshidratación. Weber y colaboradores han sintetizado el 1,1,3,5-tetrametil-3-n-propilindano y el 1,1,3,5-tetrametil-3-isobutilindano.

15. 4. Ciclo-adición de olefina a estirenos:

Este método general para la preparación de indanos polialkilados por reacción de estirenos y olefinas en presencia de ácido sulfúrico se reveló en la patente norteamericana n° 2.851.501.

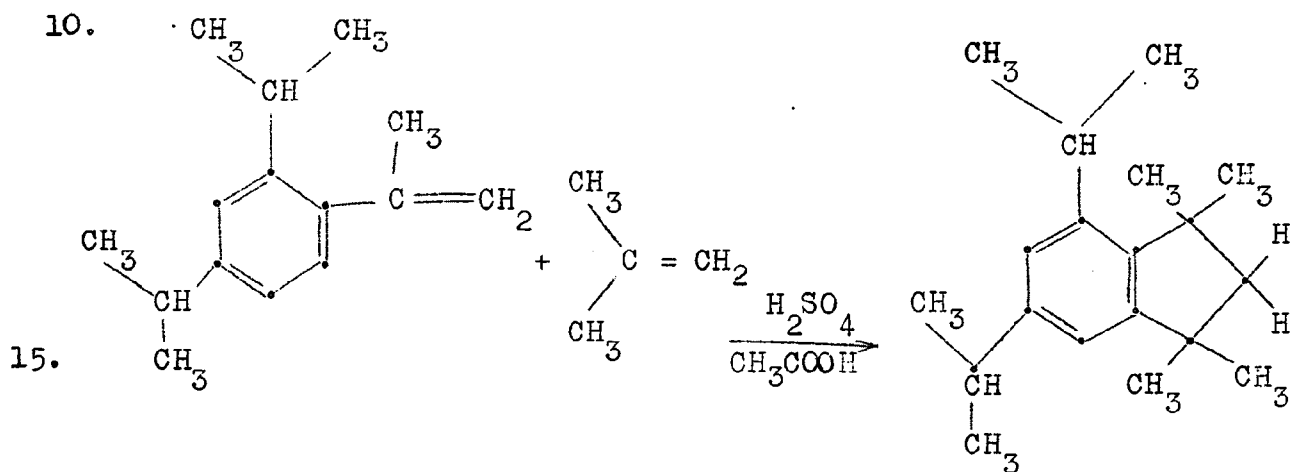
20. Del mismo modo, empleando estirenos y olefinas apropiadamente substituidos, pueden obtenerse polialkilindanos útiles para preparar derivados acíclicos de utilidad herbicida. Por ejemplo:

317859



alfa,2,4-trimetil-
estireno

2-metil-2-
buteno



alfa-metil-2,4-
-di-isopropiles-
tireno

isobutileno
(2-metil-1-
-propeno)

20.

317859

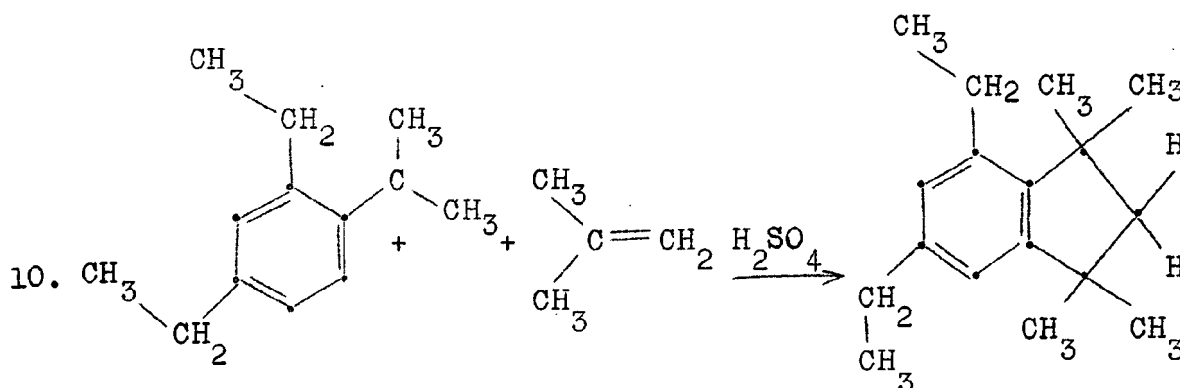
27



5. Ciclo-adición de olefinas a iones de p-cumilcarbonio apropiadamente substituidos

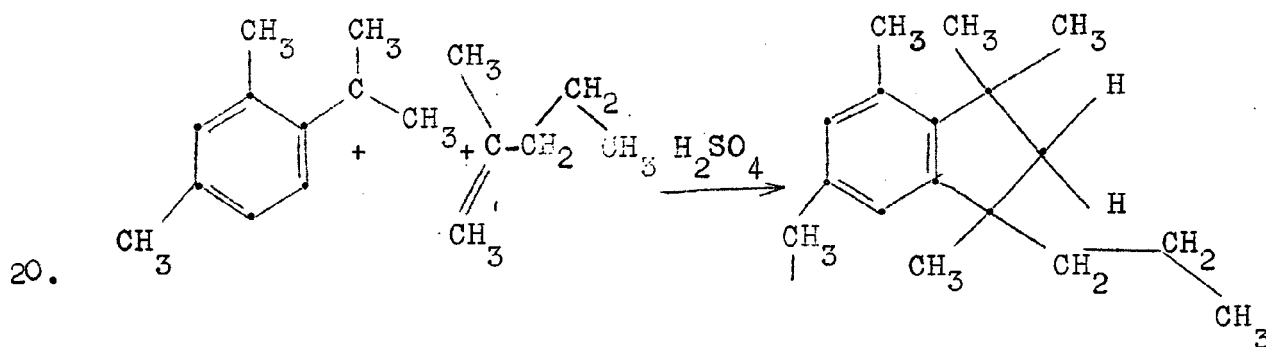
Pueden prepararse polialkilindanos útiles para componer derivados acíclicos de actividad herbicida, procediendo como sigue:

5.

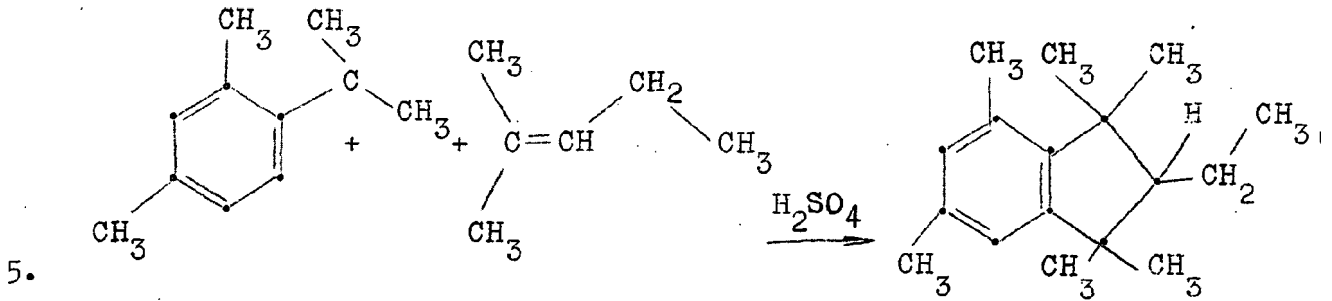


ion de 2,4-dietil- isobutileno
cumil-carbonio

15.

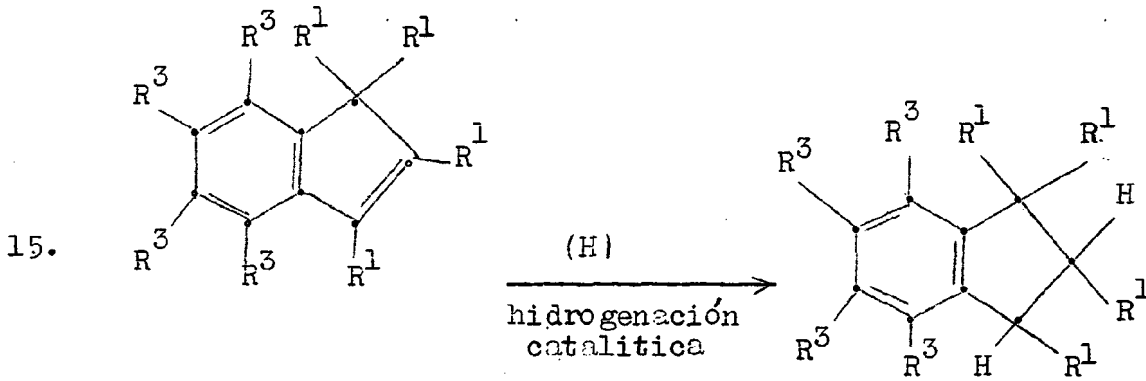


ion de 2,4-dimetil- 2-metil-1-
cumil-carbonio penteno



ion de 2,4-dimetil- 2-metil-2-
 cumil-carbonio -penteno

10. 6. Hidrogenación de indenos substituidos

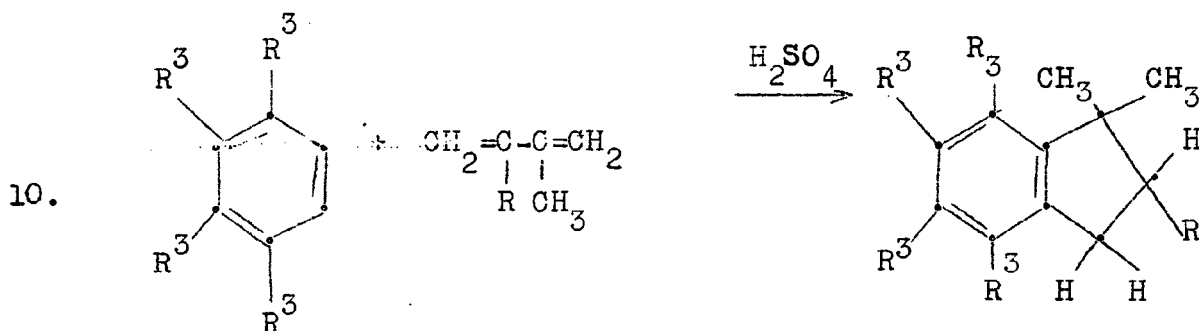




7. Indanos por ciclo-adición de 1,3-butadienos a hidrocarburos aromáticos:

Un método en una sola etapa para la preparación de los indanos polialquilados esta expuesto en la patente estadounidense 3.152.192 y la patente francesa nº 1.377.388.

Esta reacción puede representarse como sigue:



donde el símbolo R^3 tiene el significado expuesto antes y R denota hidrógeno o metilo.

15. Como se ha dicho antes, los nuevos compuesto acílicos de este invento pueden prepararse acilando los hidrocarburos polialkilidánicos o cicloalkilindánicos generadores que se han mencionado ya. En un procedimiento preferido, el agente acilante es un derivado funcional reactivo de un
20. ácido alcanoico con 1 a 6 átomos de carbono. Los procedimientos de acilación empleados son los más o menos usuales que implican el uso de cloruro o anhídridos de ácidos tratados con un



317859

"ácido Lewis". En la actualidad se prefiere el cloruro de aluminio anhidro.

Para preparar los derivados de formilo (aldehidos) por la técnica de acilación mencionada antes, debe usarse una mezcla de gases anhidros de HCl y CO para producir "in situ" el "cloruro de formilo" deseado, que es demasiado inestable para existir en estado libre (reacción de Gatterman-Koch). Una vía alternativa para la síntesis de los derivados de formilo implica la clorometilación de los hidrocarburos polialkilin-
10. dánicos o cicloalkilindánicos generadores, seguida por conversión a los correspondientes aldehidos (derivados de formilo), procedimientos que son bien conocidos y usuales. En algunos casos, el método últimamente citado resulta más conveniente para la preparaciones en escala de laboratorio.

15. Un procedimiento general para componer los derivados de cetona que da buenos resultados es el siguiente:

Una solución de 1 mol del hidrocarburo y 1,1 moles del cloruro de acilo (acetilo, propionilo, isobutilo, etc.) se añade a gotas, en el curso de 30 a 60 minutos, a una suspen-
20. sión de 1,15 a 1,20 moles de cloruro de aluminio anhidro molido (gránulos pequeños) en dicloruro de etileno como disolvente, agitando a 20-25°. Después de agitar todavía durante una hora a 25°, se enfrió la preparación y se la elaboró de la manera ordinaria, Otros disolventes aptos para usar en
25. la reacción de acilación de Friedel-Crafts son el CS₂, el

317859



éter de petróleo, el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono, el nitrobenzeno y el nitrometano. Se prefiere utilizar el dicloruro de etileno, aunque el tetracloruro de carbono y el cloruro de metileno son casi igualmente satisfactorios.

5.

En los casos en que el polialkilindano substituído que ha de acilarse contiene grupos lábiles que con facilidad experimentan migración a se desalkilan, se prefiere acilar a 0° aproximadamente, utilizando un complejo preformado de cloruro de aluminio y del cloruro de ácido en tetracloruro de carbono o dicloruro de etileno, al que se añade el hidrocarburo en un período de 2 a 4 horas.

10.

Aunque se prefieren los procedimientos anteriores, es posible cambiar la proporción de los reactivos y obtener todavía buenos resultados. Sin embargo, para utilizar plenamente el agente de acilación, la proporción molar de cloruro de aluminio a cloruro de ácido debe ser por lo menos de 1:1, y de 2:1 cuando en lugar del cloruro se usa el anhídrido del ácido. Puede emplearse un exceso del hidrocarburo de indano, lo suficiente para servir de disolvente para la reacción.

15.

Esta modificación no es aconsejable de ordinario porque no ofrece ninguna ventaja sobre el uso de los habituales disolventes de Friedel-Crafts, económicos y que tienen mayor poder de disolución. Tales disolventes pueden usarse en

20.

317859



las diversas cantidades necesarias para procurar una buena agitación.

El tiempo para efectuar el procedimiento de acilación puede variar de 1 a 10 horas más, según cada caso. El

5. término de la reacción se revela cuando cesa la llegada de gas clorhídrico procedente de la masa reacción. La gama de temperatura puede ser -30 a 60°C . La gama preferida es la de 0° a 25° .

El invento se ilustra a continuación con los ejemplos que siguen, sin que ello implique, no obstante, que se limite a ellos. Las temperaturas señaladas en esta exposición se entienden en grados centígrados, a menos que se indique otra cosa. Todos los puntos de fusión y puntos de ebullición están sin corregir. Los espectros infrarrojos

15. se examinaron todos en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer, modelo 21.

317859



E J E M P L O 1

1,1,4,6,7-pentametil-5-indanil-metil-cetona

- A una suspensión de 185 g de ácido sulfúrico al 93% y 400 g de 1,2,4-trimetilbenceno (pseudocumeno), vigorosamente
5. agitada y enfriada hasta -5°C , se añadió a gotas, en un período de 4 1/2 horas, una solución de 68 g de isopreno (1 mol) y 118 g de 1,2,4-trimetilbenceno, mientras se mantenía la temperatura entre -6° y 0°C . Después de agitar durante 40 minutos todavía al final de la adición, se deja reposar la mezcla, se
10. separó la capa inferior, de ácido sulfúrico (212 g), y la capa oleosa restante se lavó sucesivamente con agua (200 cc), solución acuosa al 5% de sosa caústica (200 cc) y solución acuosa al 5% de bicarbonato sódico (200 cc). Se destiló bajo presión reducida al exceso de 1,2,4-trimetilbenceno (se recuperaron 323 g) y se sometió el líquido residual a destilación en
15. alto vacío, con lo que se obtuvieron 132 g del producto de condensación deseado, de punto de ebullición $87-90^{\circ}\text{C}$ (1 mm), que se solidificó rápidamente. La recristalización en 300 g de alcohol etílico dio 102 g de 1,1,4,6,7-pentametilindano, de
20. punto de fusión $75-76^{\circ}\text{C}$. El espectro de absorción infrarrojo de este hidrocarburo muestra una banda en 7,62 micras que es característica de la estructura del indano.

317859



Análisis: Calculado para $C_{14}H_{20}$: C 89,29; H 10,71

Hallado: C 89,05; H 10,57

El derivado acetílico, 1,1,4,6,7-pentametil-5-indanil-
-metil-cetona, se preparó por el procedimiento siguiente: se

5. añadió a gotas una solución de 94 g (0,05 moles) de 1,1,4,6,7-
-pentametilindano en 1500 cc de tetracloruro de carbono a una
solución fría (0°C) de 79,8 g (0,6 moles) de cloruro de alu-
minio anhidro y 47,5 g (0,6 moles) de cloruro de acetilo en
500 cc de tetracloruro de carbono, en un período de 2 1/2 ho-
10. ras y mientras se mantiene la temperatura entre 1° y 3° por
refrigeración. Una vez terminada la alimentación, se prosi-
guió la agitación en la misma escala de temperatura durante
2 1/2 horas más. Luego se templó la partida en una mezcla
bien agitada de 500 g de hielo triturado y 250 g de agua
15. helada. Se dejó sedimentar y a continuación se separó la
solución inferior de tetracloruro de carbono y se la lavó
sucesivamente con agua (porciones de 2 x 500 cc), carbonato
sódico al 5% (2 x 250 cc) y otra vez con 500 cc de agua. El
producto bruto (137 g) que quedó después de la destilación
20. del tetracloruro de carbono usado como disolvente cristalizó
rápidamente. La cristalización en 150 g de etanol dio 88 g
de un producto incoloro, de punto de fusión 64-65°.

Análisis: Calculado para $C_{16}H_{22}O$: C 83,43; H 9,63

Hallado C 83,44; H 9,27

317859



E J E M P L O 2

4,6-diisopropil-1,1-dimetil-5-indanil-metil-cetona e isómero

- A una suspensión de 400 g de ácido sulfúrico al 93% y 1000 g de diisopropilbenceno, enérgicamente agitada y enfriada hasta 4°C, se añadió despacio, a gotas, una solución de 150 g de isopreno en 200 g de diisopropilbenceno, en un período de 4 1/2 horas y mientras se mantenía la temperatura entre -4° y 0°C. Terminada la adición, se prosiguió agitando durante 40 minutos, se dejó sedimentar la mezcla y se separó la capa inferior, de ácido sulfúrico (450 g). La capa oleosa restante se lavó sucesivamente con agua (200 cc), con solución de sosa cáustica al 5% (100 cc) y con solución de bicarbonato sódico al 5% (200 cc). Se destiló a 2 mm el exceso de diisopropilbenceno y se obtuvo el 4,6-diisopropil-1,1-dimetilindano deseado y los isómeros en forma de un líquido incoloro, de punto de ebullición 89-94°C (1 mm), n_D^{20} 1,5075, gravedad específica 25/25° = 0,8971, en cantidad de 314 g.
- 5.
- 10.
- 15.

Análisis: Calculado para $C_{17}H_{26}$: C 88,62; H 11,38
C 88,68; H 11,60

20. El derivado dinitro, preparado de la manera usual utilizando ácido mixto, se obtuvo en forma de un sólido inodoro y de color amarillo claro, con punto de fusión 105-106°C.



317859

Se acetiló el producto hidrocarburo utilizando la misma técnica general que se ha descrito antes en el ejemplo 1, con la excepción de substituir el tetracloruro de carbono por dicloruro de etileno. El derivado resultante, de punto de ebullición 130-132°C (2 mm) fue un material incoloro, que se

5. solidificó en el colector durante la destilación en vacío. Este sólido desprendía suave olor almizclado y tenía un punto de congelación de 46,6°C. Su solución alcohólica era límpida.

Los cromatogramas en fase vaporosa mostraron dos componentes

10. principales, con cantidades pequeñas de impurezas. Se estimó que el componente principal constituía el 55% del producto. Después de estudiar el espectrograma infrarrojo

del del producto y del hidrocarburo generador, se asignó a este componente la estructura de la 4,6-diisopropil-1,1-dimetil-5-

15. -indanil-metil-cetona. El otro componente es el isómero 4,6-diisopropil-1,1-dimetil-7-indanil-metil-cetona

Después de una cristalización en metanol, se obtuvo un sólido incoloro, de punto de fusión 74-75°, que todavía tenía suave olor almizclado.

20. Análisis: Calculado para $C_{19}H_{28}O$: C 83,77; H 10,36

Hallado: C 83,41; H 10,04

317859



E J E M P L O 3

4,6-diisopropil-1,1-dimetil-5(y 7)-indanil-etil-cetonas

Usando el procedimiento general de acilación del ejemplo 1, con la excepción de substituir el tetracloruro de carbono por dicloruro de etileno, se hizo reaccionar 4,6-diisopropil-1,1-dimetilindano, preparado como en el ejemplo 2 anterior, con cloruro de propionilo. De 575 g de hidrocarburo se obtuvieron 636 g de cetona destilada en vacío, un producto casi incoloro, de punto de ebullición 132-133° a 2 mm. Este producto se solidificó después de la destilación convirtiéndose en un material blanco ceroso, de punto de congelación 84°C y punto de fusión 88°. Tras la cristalización en metanol, el producto se obtuvo en forma de un polvo blanco, de punto de fusión 78-88°C. El análisis por cromatografía de fase vaporosa mostró la presencia de dos isómeros, uno en cantidad del 55% y el otro del 45%. El grado cristalizado de la mezcla y el grado destilado en vacío resultaron igualmente eficaces como herbicidas. El producto cristalizado dio el siguiente análisis:

20. Análisis: Calculado para $C_{20}H_{30}O$: C 83,86; H 10,56
Hallado C 84,35; H 11,10.

317859



Se sometió la mezcla isomérica a resolución cromatográfica para separar los isómeros. El componente principal se obtuvo con pureza del 98% y fundió a 116-118°. El otro, obtenido con pureza del 96%, fundió a 92-94°. A base de los estudios del espectro infrarrojo y n.m.r. se asignó al isómero

5.

de fusión alta la estructura 4,6-diisopropil-1,1-dimetil-5-indanil-etil-cetona, y al otro la estructura 4,6-diisopropil-1,1-dimetil-7-indanil-etil-cetona. El espectro infrarrojo del isómero de fusión alta muestra la siguiente banda característica principal (pella de KBr):

10.

3,37 s, 5,86 s, 6,84 s, 7,12 m, 7,23 m, 7,325 m, 7,41 m, 7,48 mw, 8,07 mw, 8,20 s, 8,54 mw, 9,03 s, 9,30 mw, 9,70 m, 10,13 w, 10,62 mw, 11,02-12 w, 11,36 m, 11,88 w y 12,38 w micras.

15.

El espectro infrarrojo del isómero de punto de fusión bajo, 92-94°, muestra las siguientes bandas características principales (pella de KBr): 3,37 s, 5,88 s, 6,23 mw, 6,85 s, 7,13 m, 7,25 ms, 7,34 m, 7,41 mw, 7,48 m, 7,60 mw, 7,78 w, 8,03 mw, 8,27 ms, 8,57 w, 8,85 w, 9,03 m, 9,18 s, 9,57 m, 9,75 w, 10,07 w, 10,27 w, 10,68 mw, 11,05 s, 11,48 mw,

20.

11,85 w, 12,28 w, 12,72 mw, y 12,96 w micras.

El espectro infrarrojo de la mezcla isomérica, de punto de ebullición 132-133° (a 2 mm) muestra las siguientes bandas características principales (fusión en células desmontable): 3,41 s, 5,88 s, 6,25 mw, 6,38 w, 6,86 s, 7,11 m, 7,26 m, 7,34 ms, 7,48 m, 8,08 m, 8,23-28 m, 8,57 w, 9,05 ms, 9,20 m,

25.

3178597



9,73 mw, 10,15 w, 10,68 mw, 11,05-11,14 w, 11,38 m, 11,90 w, 12,38 mw y 12,73 w micras.

De manera semejante se preparó una serie de homólogos de los compuestos descritos en estos ejemplos.

5. Como entenderán los expertos en la materia, dichos homólogos se sintetizaron todos por el mismo método general, a partir de materias primas de fácil asequibilidad: isopreno (en tres casos se usó en su lugar 2,3-dimetil-butadieno), orto-, meta- y para-xilenos, meta- y para-cimeno, p-etilcumeno,
10. diisopropilbencenos, isopropilxilenos, pseudocumeno, triisopropilbencenos, etiltoluenos, di- y tri-etilbencenos y los cloruros de ácido de los ácidos acéticos, propiónicos, butíricos, isobutíricos y n-hexanoico. La gráfica que sigue expone las fórmulas y las constantes físicas y químicas de los homólogos así preparados;
- 15.

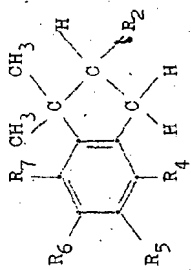


317859

- 24 - 25 -

TABLA I

INDANIL CETONAS



Ejemplo No	Fórmula	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Punto ebullición °C (mm.)	n _D ²⁰ o punto de fusión °C	Análisis			
									Calculado	Hallado	Hallado	
									C	H	H	
4	C ₁₅ H ₂₀ O	H	CH ₃	CH ₃ C=O	CH ₃	H	120(2)	1.5284	83.28	9.32	83.56	9.57
5	C ₁₅ H ₂₀ O	H	CH ₃ C=O	CH ₃	CH ₃	H	116-120(2)	1.5359	83.28	9.32	83.69	9.44
6	C ₁₅ H ₂₀ O	H	CH ₃	H	CH ₃ C=O	CH ₃	121-125(2)	1.5450	83.28	9.32	83.69	9.51
7	C ₁₆ H ₂₂ O	H	CH ₃	CH ₃ C=O	C ₂ H ₅	H	120(2)	1.5270	83.43	9.63	83.70	9.49
8	C ₁₆ H ₂₂ O	H	CH ₃	C ₂ H ₅ C=O	CH ₃	H	125(2)	1.5281	83.43	9.63	83.67	9.64
9	C ₁₆ H ₂₂ O	H	CH ₃	C ₂ H ₅ C=O	H	CH ₃	134-138(2)	1.5370	83.43	9.63	83.20	9.67
10	C ₁₆ H ₂₂ O	H	C ₂ H ₅ C=O	CH ₃	CH ₃	H	121-125(2)	1.5303	83.43	9.63	82.75	9.67
11	C ₁₆ H ₂₂ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃ C=O	CH ₃	H	125(2)	1.5265	83.43	9.63	82.36	9.38
12	C ₁₆ H ₂₂ O	CH ₃	CH ₃ C=O	CH ₃	CH ₃	H	125-130(2)	1.5322	83.43	9.63	83.38	9.70
13	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	CH ₃ C=O	i-C ₃ H ₇	H	116(1.2)	68.5-69	83.55	9.90	84.03	9.70
14	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	CH ₃ C=O	H	i-C ₃ H ₇	137(1.3)	71-72.5	83.55	9.90	83.58	9.69
15	C ₁₇ H ₂₄ O	H	C ₂ H ₅	CH ₃ C=O	H	C ₂ H ₅	117-118(2)	1.5232	83.55	9.90	83.33	9.62
16	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	C ₂ H ₅ C=O	CH ₃	H	133(2)	1.5205	83.55	9.90	83.64	9.78



317859

TABLA I
(continuación)

Ejemplo No	Fórmula	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Punto ebullición °C (mm.)	n _D ²⁰ o punto de fusión °C	Análisis		
									Calculado	Hallado	
									C	H	
5.											
17	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	1-C ₃ H ₇ - C=O	CH ₃	H	127-129 (2)	1.5231	83.55	9.90	84.34 9.82
18	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	C ₃ H ₇ C=O	H	CH ₃	138-140 (2)	1.5224	83.55	9.90	83.53 9.95
19	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	1-C ₃ H ₇ - C=O	H	CH ₃	133 (2)	1.5298	83.55	9.90	83.74 9.74
20	C ₁₇ H ₂₄ O	H	C ₃ H ₇ - C=O	CH ₃	CH ₃	H	133-137 (2)	1.5256	83.55	9.90	83.17 9.81
21	C ₁₇ H ₂₄ O	H	1-C ₃ H ₇ - C=O	CH ₃	CH ₃	H	129-132 (2)	1.5248	83.55	9.90	82.86 9.77
22	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	C ₂ H ₅ C=O	CH ₃	CH ₃	140 (2)	84-86°C	83.55	9.90	83.52 9.74
23	C ₁₈ H ₂₆ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃ C=O	H	1-C ₃ H ₇	143-145 (1.5)	55-56	83.66	10.14	83.52 9.99
24	C ₁₈ H ₂₆ O	H	C ₂ H ₅	CH ₃ C=O	H	1-C ₃ H ₇	128-129 (1)	1.5302	83.66	10.14	83.52 9.89
25	C ₁₈ H ₂₆ O	H	CH ₃	CH ₃ C=O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	127-128 (1)	1.5443	83.66	10.14	82.57 9.28
26	C ₁₈ H ₂₆ O	H	CH ₃	CH ₃ C=O	CH ₃	1-C ₃ H ₇	118-119 (1)	1.5300	83.66	10.14	83.06 9.37
15.											
27	C ₁₈ H ₂₆ O	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃ C=O	CH ₃	CH ₃	127-130 (1)	1.5367	83.66	10.14	82.68 9.60
28	C ₁₈ H ₂₆ O	H	CH ₃	C ₃ H ₇ C=O	CH ₃	CH ₃	150 (2)	1.5278	83.66	10.14	82.67 9.88
29	C ₁₈ H ₂₆ O	H	CH ₃	1-C ₃ H ₇ - C=O	CH ₃	CH ₃	144 (2)	1.5322	83.66	10.14	83.24 9.84
30	C ₁₉ H ₂₈ O	H	C ₂ H ₅	CH ₃ C=O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	139-140 (2)	1.5275	83.77	10.36	83.46 10.12
31	C ₂₁ H ₃₂ O	H	1-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇ C=O	1-C ₃ H ₇	H	139-140 (2)	68.67	83.94	10.73	84.18 10.51
20.											
32	C ₂₁ H ₃₂ O	H	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇ - C=O	1-C ₃ H ₇	H	133-135 (2)	48.55	83.94	10.73	83.97 10.52
33	C ₁₇ H ₂₄ O	H	CH ₃	C ₂ H ₅ C=O	C ₂ H ₅	H	126 (2)	1.5225	83.55	9.90	83.29 9.79
34	C ₁₈ H ₂₆ O	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ C=O	C ₂ H ₅	H	131-132 (2)	1.5203	83.66	10.14	83.22 10.13
35	C ₁₈ H ₂₆ O	H	CH ₃	C ₂ H ₅ C=O	1-C ₃ H ₇	H	132 (2)	63-64	83.66	10.14	83.64 10.22
36	C ₂₀ H ₃₀ O	H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁ - C=O	CH ₃	CH ₃	176-178 (2)	1.5230	83.86	10.56	83.51 10.7



317859

E J E M P L O 37

1,4-dimetil-1-etil-7-isopropil-5-indanil-metil-cetona

- Por el procedimiento de la patente norteamericana nº 2.381.148 se deshidrató 3-metil-1-penten-3-Ol para producir una mezcla de 3-metil-1,3-pentadieno y 2-etil-1,3-butadieno, de punto de ebullición 114-118°. La ciclo-adición de esta mezcla a p-cimeno siguiendo el procedimiento general de condensación de diolefinas e hidrocarburos que se ilustra en los ejemplos 1 y 2, produjo el 1,4-dimetil-1-etil-7-isopropilindano, líquido: incoloro, de punto de ebullición 93-98°, n_D^{20} 1,5146. El derivado hidrocarburo indánico así producido se acetiló por el método general del Ejemplo 1, para obtener el derivado cetónico, 1,4-dimetil-1-etil-7-isopropil-5-indanil-metil-cetona, líquido de color amarillo pálido, punto de ebullición 137-139° (2 mm), n_D^{20} 1,5336, que tenía un olor almizclado agradable, moderadamente fuerte.

E J E M P L O 38

4,6-dimetil-5-indanil-metil-cetona

- Se preparó 5,7-dimetil-1-indanona por la reacción combinada de acilación-alkilación entre metaxileno y cloruro de beta-cloropropionilo, utilizando el procedimiento general que han descrito Hart y Tebbe (J. Am. Chem. Soc., 72, 3286



317859

(1950)) en su preparación de la 4,7-dimetil-1-indanona a partir del para-xileno. La cetona se obtuvo en forma de un sólido incoloro, de punto de fusión 76-79°.

Se redujo esta cetona por el método de Wolff-Kishner

5. (modificación de Hueng-Minlon) empleando hidrato de hidrazina al 85%, disolvente de dietilenglicol y escamas de sosa cáustica para producir el correspondiente hidrocarburo, 4,6-dimetil-indano, líquido incoloro, de punto de ebullición 61° (2 mm), n_D^{20} 1,5325.

10. La acetilación del hidrocarburo anterior por el método del ejemplo 1, utilizando dicloruro de etileno como disolvente, dio 4,6-dimetil-5-indanil-metil-cetona, líquido incoloro, de punto de ebullición 106° (2 mm), n_D^{20} 1,5459.

15. Análisis: Calculado para $C_{13}H_{16}O$: C 82,83; H 8,57
Hallado C 83,41; H 8,79

E J E M P L O 39

4,6,7-trimetil-5-indanil-metil-cetona

20. De manera semejante, se prepararon a partir de pseudocumeno (1,2,4-trimetil-benceno) los compuestos siguientes:
(a) la 4,5,7-trimetil-1-indanona, sólido incoloro, de punto de fusión 111-113°;

317859

- (b) el 4,5,7-trimetilindano, materia incolora, de punto de ebullición 79° (1 mm) que se solidificó inmediatamente después de la destilación; punto de fusión, 46-47°; y
5. (c) la 4,5,7-trimetil-6-indanil metil-cetona, sólido incoloro, de punto de fusión 62-64° (en metanol).
Análisis: Calculado para $C_{14}H_{18}O$: C 83,12; H 8,97
Hallado: C 83,69; H 9,16

E J E M P L O 40

10. 6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanaldehido

(a) 5-clorometil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano

- Se calentó a 65°C, con agitación, una mezcla de 28 g de cloruro de zinc, 41,5 g de paraformaldehido y 202 g de 6-isopropil-1,1,4-trimetilindano y se hizo pasar por la mezcla, a 65-75° y durante una hora y 40 minutos, cloruro de hidrógeno seco. Se consumieron 56 g de cloruro de hidrógeno.
- 15.

- Se enfrió la solución hasta 30°, se separó la capa inferior (58 g) y se agitó la capa superior, durante 15 minutos, con 18 g de bicarbonato sódico. Se filtro la solución y se destiló el filtrado en vacío, en presencia de 2 g de carbonato sódico anhidro. Además de 64 g de 6-isopropil-1,1,4-trimetilindano recuperado, se recogieron 143 g de 5-clorometil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano, en forma de un
- 20.

317859



aceite incoloro, hirviendo a 112°C/0,5 mm de Hg; n_D^{20} 1,5375.

(b) 5-formil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano

5. Se sometió a reflujo durante 3 horas, agitando, una mezcla de 135 g de 5-clorometil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano, 261 g de ácido acético, 175 g de agua y 244 g de hexametilentetramina.

10. Se agregaron 261 g de ácido clorhídrico al 37% y se sometió la solución a reflujo durante 45 minutos, con agitación. Se enfrió la mezcla, se recogió en benceno el aceite que se separó y se le lavó hasta neutralidad. Después de eliminar el benceno por destilación, se fraccionó el aceite restante en una columna empacada de 9 pulgadas y se obtuvo el producto principal, un aceite viscoso de punto de ebullición 121-124°C. Este aceite cristalizó y fué purificado por cristalización en metanol. El aldehído deseado resultó ser un compuesto cristalino blanco, de punto de fusión 78,5-80,1°C. Este producto tiene olor de almizcle.

15. Análisis: Calculado para $C_{16}H_{22}O$: C 83,43; H 9,63

20. Hallado: C 82,98; H 9,66.

25. La Tabla II da los espectros de absorción infrarroja para todos los compuestos que se han descrito en los ejemplos detallados que anteceden, excepto para el compuesto del ejemplo 3. Los datos de absorción infrarroja del ejemplo 3 figuran en el propio ejemplo.



= 33 =

= 32 =

317859

TABLA II

Bandas de absorción infrarrojas en micras

Ejemplo Nº	S	MS	M	MW	W	Métod
5.	3.45, 3.53, 5.91,	6.93, 7.27, 7.38,	7.60, 8.59, 9.80,	6.32, 8.13,		
	7.07, 7.44, 7.90,		9.07, 10.10,		2.35, 3.36, 7.20 tal	
	8.76,				8.33, 8.43	cual
10.	3.37, 5.87,	3.47, 6.85, 7.34,	7.24, 7.92, 8.19,	7.05, 7.15, 6.40, 9.50	10.15,	
		7.39, 8.02,	8.93, 9.15, 11.35,	7.65 7.80	8.57, 11.05, 12.65,	tal
				12.56,		cual
15.	3.41, 3.47, 5.89,	7.25, 11.52,	6.21, 6.33, 7.62, 8.30,	8.74, 11.27	2.89, 5.25, 11.06	
	6.90, 7.10, 7.41,		9.07, 9.80, 10.14, 12.76, 14.55,		12.94, 13.42,	tal
	8.00		10.54			cua.
20.	3.40, 3.45, 5.87,	7.24, 7.56, 7.60	3.08, 6.23, 6.35, 10.65, 11.77, 14.70	12.27, 12.75,		
	6.90, 7.05, 7.39,	7.74, 7.88, 8.62	8.27, 8.42, 8.90,		12.93, 13.30,	
	8.04, 8.10, 8.73,	11.41,	9.05, 9.60, 9.83,		14.26,	tal
			10.07, 10.37			cua.
5.	3.40, 3.46, 5.90,	6.33, 7.23, 7.25,	6.24, 8.30	9.05 9.90,	10.05, 11.15, 2.85, 2.97, 3.66	
	5.95, 6.87, 7.35,	7.58, 7.83, 8.39,	9.60, 9.70, 14.70, 13.00, 13.57,		4.35, 10.30, 12.50	tal
	7.40, 7.75, 8.05,	8.86, 10.62, 11.48,				cual
	8.54, 10.50					



= 34 =

317859

TABLA II
(continuación)

Ejemplo nº	S	MS	M	MW	W	Método
7	3.40, 3.46, 5.88, 6.87, 7.40, 8.00, 8.94	7.06, 7.25, 8.13, 11.44,	6.22, 6.34, 7.83	7.63, 8.28, 9.07, 9.33, 9.68, 10.30, 10.88, 12.80, 14.54	8, 55, 8.75, 2.94, 10.14, 9.46, 12.27	tal cual
8	3.40, 3.45, 5.87, 6.85, 6.88, 8.16, 9.06,	7.09, 7.25, 7.28, 7.45, 10.67, 10.76, 11.51,	6.20, 6.32, 8.06, 9.91, 11.10, 12.37,	7.57, 2.82, 10.10, 8.90, 12.85, 13.95	8.65, 8.75, 2.94, 3.63, 8.48, 9.47, 9.73, 13.30, 13.55,	tal cual
9	3.42, 5.95, 6.90, 7.46, 8.63, 9.01, 10.75,	7.08, 7.23, 7.26, 7.34, 7.59, 7.78, 7.68, 8.10, 9.43, 11.47, 12.37	6.24, 6.33, 9.64, 10.30, 12.51, 14.35,	8.41, 8.30, 11.18,	9.90, 10.05 2.97, 12.95, 13.61,	tal cual
10	3.40, 3.45, 5.90, 6.87, 8.17, 8.93, 9.05, 11.43,	7.07, 7.25, 7.33, 7.41, 7.62, 8.25,	6.23, 6.35, 7.95, 8.43, 9.43, 9.73, 10.06, 10.39, 10.80, 11.13,	7.77, 3.65, 8.75, 12.04, 12.7E, 9.90, 14.30, 10.67,	11.83, 2.95	tal cual
11	3.40, 3.45, 5.87, 6.88, 7.07, 7.35, 7.40, 7.96, 8.02, 8.92,	6.82, 7.24, 7.27, 11.54	6.20, 10.18, 10.54,	6.33, 7.79, 8.23 2.94, 3.12, 7.54, 8.28, 9.09, 9.81, 8.53, 8.60, 9.24, tal 10.10, 13.26, 14.59, 12.40, 12.65,		cual



317859

= 37 =

= 36 =

TABLA II
(continuación)

Ejemplo	Nº	S	MS	M	MW	W	Método
5.	12	3.36, 3.43, 5.87, 6.88, 7.20, 7.25, 6.80, 6.87, 7.34, 7.57, 7.75, 8.22, 7.37, 8.12, 11.46,	6.88, 7.20, 7.25, 7.57, 7.75, 8.22, 11.46,	6.21, 6.38, 7.94, 8.05, 8.84, 10.04, 10.33,	5.62, 9.54, 9.83, 11.22, 14.65, 10.65, 11.80, 13.21, 13.37, 13.60, 14.30	2.93, 9.06, 9.21	tal
10.	13	3.45, 3.52, 5.89, 7.36, 7.41, 8.02, 8.94, 6.82, 6.86, 7.07, 7.26, 8.14, 11.40	6.82, 6.86, 7.07, 7.26, 8.14, 11.40	6.23, 6.32, 6.35, 9.07, 10.20, 10.56,	5.71, 7.62, 7.69, 7.80, 8.34, 9.35, 9.68, 10.43, 11.20, 12.78, 14.44	3.0, 8.74, 9.96	tal cual
15.	14	3.38, 3.45, 5.95, 7.74, 11.17, 8.04	6.87, 7.32, 8.04	6.23, 6.37, 7.23, 7.36, 7.60, 8.33, 8.39, 8.47, 8.86, 9.04, 9.28, 9.61, 10.05, 14.75, 15.07	6.09, 9.86, 10.41, 7.16, 8.66, 10.85, 10.58, 13.34,	11.06, 12.96	tal cual
20.	15	3.45, 3.52, 5.92, 6.88, 7.37, 7.43, 7.95, 8.06, 8.92,	7.07, 7.30, 8.16, 9.45, 11.42,	6.05, 6.25, 6.37, 7.65, 7.80, 8.27, 8.75, 9.07, 9.29, 10.38, 12.35,	5.73, 10.06, 10.95, 3.00, 3.19, 8.57, 12.75, 13.20, 14.37, 9.80, 10.78, 15.00,	9.80, 10.78,	tal cual
25.	16	3.45, 5.83, 5.88, 6.90, 7.11, 7.25, 7.35, 11.52,	7.87, 8.20, 8.97, 10.00, 11.27,	6.20, 6.32, 6.37, 7.60, 7.75, 8.06, 9.37, 10.46, 12.25,	8.75, 12.95,	2.94, 9.20, 10.74, 13.17, 13.42, 13.66,	tal cual



317859

TABLA II
(continuación)

EJEMPLO Nº	S	MS	M	MW	W	Método
5.	3.45, 5.87, 6.89, 7.03, 7.33, 8.06 7.23, 8.16, 9.35, 11.50, 11.58, 10.01, 10.54,	6.20, 6.32, 7.48, 8.75, 11.02, 7.57, 7.75, 9.05, 12.65, 12.92, 9.17, 9.74, 10.72,	2.94, 13.67 14.00,	tal cual		
10.	3.38, 3.44, 5.92, 7.24, 7.34, 7.57, 6.87, 8.61, 7.68, 7.75, 7.80, 8.07, 8.93, 11.55,	6.24, 6.32, 8.40, 8.27, 9.86, 9.04, 9.27, 9.62, 13.27, 13.85, 10.46, 11.19, 12.77,	12.11, 2.93, 7.12, 10.04,	tal cual		
15.	3.40, 3.46, 5.93, 7.25, 7.34, 6.85, 9.27, 10.55, 8.07, 8.67,	6.25, 6.34, 6.38, 8.30, 8.40, 7.46, 7.60, 7.78, 9.87, 10.31, 7.87, 9.06, 9.63, 11.14, 12.94, 13.16, 11.43, 11.64, 12.59,	8.53, 2.97, 3.67, 6.49 10.80, 10.05, 13.80, 14.65	tal cual		
20.	3.40, 5.90, 6.88, 7.11, 7.56, 7.62, 7.25, 7.35, 7.88, 8.20, 8.26, 8.90, 10.02, 10.14, 11.42,	6.23, 6.36, 7.75, 8.44, 10.32, 8.06, 8.75, 9.04, 12.87, 13.36, 9.26, 9.39, 9.75, 9.86, 11.20, 12.67,	2.95, 3.64 10.64	tal cual		
25.	3.40, 3.45, 5.92, 7.34, 8.17, 9.05, 6.85, 7.24, 9.25, 10.02, 10.19, 11.42,	6.23, 6.38, 7.10, 8.42, 10.82, 7.45, 7.63, 7.76, 12.87, 13.37, 7.91, 8.76, 9.75, 9.85, 10.37, 10.55, 12.33, 12.40,	11.85, 2.95, 3.13, 3.65, 5.50,	tal cual		



27

317859

= 41 =

= 40 =

TABLA II
(continuación)

EJEMPLO Nº	S	MS	M	MW	W	Método
5.	3.43, 5.85, 5.89, 7.59, 7.89, 7.95,	6.28, 8.13, 8.63, 2.28, 2.94, 3.66, 2.44, 2.54,	8.74, 9.25, 9.46, 8.30, 8.40, 12.75, 13.15, 13.37,	10.20, 10.34, 10.78, 13.55, 13.68,	11.69, 12.50, 14.75,	tal cual
10.	3.47, 3.53, 5.98, 7.26, 7.35,	6.25, 6.40, 8.46, 6.48, 8.35, 8.65, 3.05, 5.67, 7.93,	9.31, 9.72, 10.12, 9.06, 9.25, 10.40, 12.98, 13.33	13.62, 14.75, 12.28,	tal cual	tal cual
15.	3.42, 3.48, 5.95, 7.92, 8.89,	6.25, 6.39, 7.17, 9.06, 9.23, 9.87, 2.99, 3.15, 10.77,	7.25, 7.62, 8.40, 10.65, 12.41 14.35, 12.67 13.09, 13.47	8.54, 8.69, 9.99, 15.05,	10.34, 10.45,	tal cual
20.	3.50, 5.96, 6.89, 7.25, 7.61, 7.98,	6.26, 6.40, 8.40, 8.31, 9.93,	9.06, 9.60, 9.74, 10.80, 11.12,	10.11, 10.50, 10.63, 13.55,	14.70, 14.94,	tal cual
25.	6.96, 7.38, 7.42, 8.56, 11.50,	10.11, 10.50, 10.63, 13.55,	14.70, 14.94,	10.11, 10.50, 10.63, 13.55,	14.70, 14.94,	tal cual
26.	7.79, 8.10, 8.90, 15.10,	10.11, 10.50, 10.63, 13.55,	14.70, 14.94,	10.11, 10.50, 10.63, 13.55,	14.70, 14.94,	tal cual
20.	3.45, 3.54, 5.90, 7.28, 7.38,	6.24, 7.62, 8.16, 6.35, 7.78, 8.25, 3.01, 3.72, 3.95,	8.86, 10.14, 10.54, 8.32, 8.57, 8.75, 5.27, 8.64, 12.77	15.18, 9.09, 9.76, 14.55, 12.95 13.40,	15.18, 9.09, 9.76, 14.55, 12.95 13.40,	tal cual



317859

= 43 =

= 42 =

TABLA II
(continuación)

EJEMPLO Nº	S	MS	M	MW	W	Método
27	3.45, 3.54, 5.95, 6.88, 6.93, 7.42, 8.08, 8.62,	7.04, 7.12, 7.27, 7.58, 7.80, 7.85, 7.91, 8.14, 8.59,	6.25, 6.38, 8.30, 9.08, 8.82, 9.90, 10.10, 11.45, 11.06, 11.25, 14.72,	9.58, 9.75, 3.04, 3.72, 9.38, 10.23, 10.95, 12.71, 12.95 13.13 13.49, 13.77, 14.25		tal cual
28	3.38, 3.45, 5.06, 6.84, 6.98, 7.13, 7.24, 7.34, 8.88,	7.85, 9.84, 10.05	7.56, 7.76, 7.95, 6.26, 8.12, 8.74, 9.04, 9.25, 8.62, 10.29, 9.40, 9.61, 11.27, 11.50, 13.01, 13.40,	8.27, 8.36, 8.50, 2.93, 11.48, 11.88, 13.09,	2.92, 3.64, 8.38, 10.78, 11.00, 11.82	tal cual
29	3.45, 5.88, 6.82, 6.88, 6.96, 7.23, 9.24, 10.09,	7.33, 7.93, 9.00, 9.33, 9.85, 10.55	6.28, 7.13, 7.46, 8.27, 8.36, 7.56, 7.75, 8.11, 8.63, 9.62, 10.27, 10.76, 12.83, 11.06, 11.64, 13.55	8.50, 2.93, 11.88, 13.09,		tal cual
30	3.40, 3.45, 5.88, 7.38,	6.80, 6.86, 7.90, 8.72,	6.00, 7.00, 7.26, 8.26, 8.87, 7.50, 7.60, 7.80, 9.27, 9.35, 8.10, 8.58, 9.45, 11.15, 11.35, 12.05, 12.27,	8.87, 9.06, 2.93, 6.23, 6.32, 10.40, 9.90, 10.75 12.56, 14.00 14.30		
31	3.40, 3.46, 5.89,	6.87, 7.13, 7.34,	7.25, 8.20, 8.30, 6.24, 7.65, 8.96, 9.11, 9.52, 8.07, 8.58, 9.75, 11.27, 11.35, 10.54, 11.33,	7.88, 6.38, 9.34, 10.08, 9.15, 11.63, 11.90, 12.74, 13.00,		KBr



317859

TABLA II
(continuación)

EJEMPLO Nº	S	MS	M	MW	W	Método
5.	3.36, 3.44, 5.88, 6.82,	7.22, 7.32, 9.77,	8.06, 8.23, 9.14, 10.56,	8.32, 6.23, 11.36, 8.54,	7.06, 7.45, 8.75, 10.06,	7.60, 7.76, 11.65 12.32 tal 9.34, 9.58, 10.99, 12.70, 13.35 13.83 cual 11.89,
10.	3.46, 5.89, 6.82, 6.89, 7.08, 7.25, 7.45, 8.21, 9.06,	7.34, 8.06, 11.44,	6.21, 6.32, 9.44, 9.50, 9.82, 10.26, 10.73, 10.88, 11.13,	7.60, 8.63, 12.38, 12.65, 12.82, 14.00,	8.74, 12.12, 2.95,	tal cual
15.	3.45, 5.90, 6.90,	7.10, 7.27, 7.35, 7.48, 8.27, 9.04, 11.44,	6.24, 7.64, 8.12, 8.77, 9.70, 10.43, 12.73,	8.00, 5.68, 9.47, 14.02,	12.16, 6.48, 9.92	tal cual
20.	3.40, 5.86, 6.83, 6.87, 9.06,	6.95, 7.02, 7.09, 7.24, 7.34, 7.40, 8.04, 8.21, 11.06,	8.31, 10.70,	6.19, 6.31, 8.73, 9.35, 10.15, 12.42	8.57, 5.50, 9.92, 11.53, 13.90,	7.67 13.24 KBr
36	3.39, 3.44; 5.86,	6.85, 6.95, 8.88,	7.13, 7.23, 7.90, 9.18,	7.33, 7.43, 9.85, 10.10,	6.30	tal cual



317859

= 47 =

= 46 =

TABLA II
(continuación)

EJEMPLO Nº	S	MS	M	MW	W	Método
5.	3.50, 3.55, 5.99, 6.92, 7.30, 7.42, 7.80, 8.17, 11.37,	6.21, 6.42, 7.89,	7.61, 8.51, 8.90, 8.96, 9.68, 10.10, 10.44, 10.69,	8.71, 5.70, 9.25, 12.86, 10.15, 14.76,	3.05, 12.41, 13.17, 13.50, 14.16,	tal cval
10.	3.40, 5.90, 6.20, 6.95, 7.38, 7.85, 8.00, 8.86, 11.58,	6.31, 7.16, 7.24, 8.17, 9.67, 10.45,	7.58, 8.46, 9.94, 10.68,	9.80, 3.64, 11.35, 13.68,	2.95, 12.24, 14.38,	tal cual
15.	3.37, 5.89, 8.33,	6.93, 7.03, 7.38,	6.84, 7.24, 7.72, 7.94,	7.55, 6.00, 10.53, 9.96,	2.93, 3.63, 6.73, 8.23, 9.42, 9.55, 9.68,	tal cual
20.	3.37, 5.89, 8.33,	6.84, 6.96	6.21, 7.33, 9.38, 10.18, 12.18,	8.10, 6.34, 11.10, 8.73, 13.83,	9.05, 9.77, 10.87, 11.35, 11.52	tal cual



317859

E J E M P L O 41

1,1,4,6-tetrametil-5-indancarboxialdehido

(a) 5-clorometil-1,1,4,6-tetrametilindano

5. Se preparó a base de 1,1,4,6-tetrametilindano (obtenido por el método general de ciclo-adición utilizado en el ejemplo 1 anterior, a partir de m-xileno e isopreno) por un procedimiento semejante al usado en la parte (a) del ejemplo 40 anterior. El compuesto es un líquido incoloro, de punto de ebullición 105° (1 mm), n_D^{20} 1,5476 (rendimiento, 67% del teórico).

(b) 5-formil-1,1,4,6-tetrametilindano

15. Se preparó a base de 5-clorometil-1,1,4,6-tetrametilindano por el método de Sommelet, que se utilizó en el ejemplo 40 anterior, parte (b). Este aldehido se obtuvo en forma de un líquido incoloro, de punto de ebullición 113-115° (0,5 mm). Las fracciones resultantes de la destilación se volvieron semisólidas con el reposo. Una redestilación cuidadosa dió una fracción que fundió a 53-57°. El espectro infrarrojo de este producto muestra las siguientes bandas características (célula desmontable de 0,015 mm): 3,37 s, 3,45 s, 3,59 m, 5,78 m, 5,92 s, 6,22 s, 6,35 m, 6,88 ms, 7,08 m, 7,24 ms, 7,33 m, 7,57 mw, 7,78 w, 7,87 w, 8,08 m, 8,17 m, 8,28 ms, 8,75 mw, 9,06 w, 9,32 mw, 9,49 mw, 9,67 w, 25. 10,09 m, 10,88 w, 11,49 m, 12,02 m, 12,58 w, 12,85 w, 13,17 m



317859

y 13,97 w micras.

E J E M P L O 42.

5,6-diisopropil-4-indanil-etil-cetona

5.

Se preparó 5,6-diisopropilindano por di-isopropilación de indano (hecho por hidrogenación de indeno redestilado del que se usa en el comercio). A una solución, enfriada y bien agitada, de 354 g de indano y 360 g de alcohol

10.

isopropílico se añadieron, en un período de 3 horas, mientras se mantenía la reacción a temperatura de 5 a 15°, 2120 g de ácido sulfúrico al 93%, disueltos con 67 g de agua. Se dejó luego que la mezcla volviera a la temperatura ambiente, agitándola durante la noche. Luego se virtió la prepara-

15.

ción en 2000 g de hielo triturado, se recogió en benceno la capa oleosa que se formó con el reposo, se la lavó, se la filtró y se la destiló, primeramente a la presión atmosférica (para eliminar la mayor parte del benceno) y luego en vacío. Se obtuvieron 355 g del producto deseado, constituido

20.

principalmente por 5,6-diisopropilindano, líquido incoloro, de punto de ebullición 93° (2 mm), n_D^{20} 1,5193.

La propionilación del hidrocarburo anterior, empleando las proporciones molares y las condiciones de reacción

que se han indicado en el ejemplo 1, produjo 5,6-diisopro-

25.

pil-4-indanil-etil-cetona, líquido incoloro, de punto de

= 50 =



317859

- ebullición 134-135°, n_D^{20} 1,5230. El espectro infrarrojo presenta las bandas características siguientes (célula de 0,025 mm); 3,41 s, 5,89 s, 6,23 m, 6,34 mw, 6,85 s, 7,11 s, 7,24 s, 7,34 s, 7,44 s, 7,65 m, 8,10 ms, 8,28 ms, 8,44 w, 8,63 w, 9,05 s, 9,23 s, 9,62 s, 10,08 w, 10,40 w, 10,77 ms, 11,35 s, 12,33 mw, 12,85 w, 13,37 w y 14,10 w micras.

E J E M P L O 43

10. 4-ciclohexil-1,1,6,7-tetrametil-5-indanil-etil-cetona

(a) 1-ciclohexil-3,4-dimetilbenceno

15. Se preparó por adición de una solución de 590 g de ácido sulfúrico al 93%, diluido con 19 g de agua, a una solución fría (15°) de 800 g de o-xileno y 280 g de ciclohexanol, en un período de 3 horas y manteniendo la temperatura a 15°. Luego se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y se prosiguió la agitación durante la noche. Después de verter la preparación en 500 g de hielo triturado, se lavó el aceite que se separó, primeramente con
20. agua y por último con solución de carbonato sódico al 10%, y luego se filtró. Después de destilación, primeramente a 70 mm(para recuperar el exceso de o-xileno), se obtuvieron 400 g de 1-ciclohexil-3,4-dimetilbenceno, líquido incoloro, de punto de ebullición 96° (2 mm).

317859



(b) 4-ciclohexil-1,1,6,7-tetrametilindano

5. Se preparó por ciclo-adición de isopreno a 1-ciclohexil-3,4-dimetilbenceno, en presencia de ácido sulfúrico y utilizando las proporciones molares y las condiciones de reacción del ejemplo 1. Este hidrocarburo se obtuvo en forma de un líquido incoloro, de punto de ebullición 143-145° (2 mm), n_D^{20} 1,5380.

(c) 4-ciclohexil-1,1,6,7-tetrametil-5-indanil-etil-cetona.

10. Se preparó de la manera ordinaria a partir del hidrocarburo generador, 4-ciclohexil-1,1,5,6-tetrametilindano, con cloruro de propionilo, en presencia de cloruro de aluminio y utilizando las proporciones molares y las condiciones de reacción que se emplearon en el ejemplo 1. Esta cetona es un sólido incoloro, de punto de fusión 124-125°.

20. El espectro infrarrojo manifiesta las siguientes bandas de absorción características (pella de KBr): 3,38 s, 5,85 s, 6,82 m, 6,88 s, 7,07 m, 7,24 mw, 7,32 mw, 7,43 m, 7,58 w, 7,93 m, 8,12 w, 8,43 w, 8,37 w, 8,47 w, 8,63 w, 8,82 mw, 8,94 s, 9,24 w, 9,33 w, 9,68 m, 10,07 w, 10,24 mw, 10,56 w, 10,76 w, 11,12 w, 11,22 m, 11,56 m, 11,91 w, 12,33 w y 12,52 w micras.



317859

E J E M P L O 44

5,6-diciclohexil-4-indanil-etil-cetona

(a) 5,6-diciclohexilindano

5. A una solución fría (10°) y bien agitada de 354 g de indano y 500 g. de ciclohexano se añadió despacio, en un período de 3 horas, una solución de 1180 g de ácido sulfúrico al 93% diluido con 38 g de agua. Se enfrió la preparación y se elaboró tal como se hizo en la primera parte del ejemplo
10. 42. El hidrocarburo deseado se obtuvo en forma de un líquido de color amarillo pálido (368 g), de punto de ebullición 180-181° (2 mm), n_D^{20} 1,5516.

(b) 5,6-diciclohexil-4-indanil-etil-cetona

15. Se preparó de la manera ordinaria por reacción del hidrocarburo generador (preparado antes en (a)) con cloruro de propionilo, en presencia de cloruro de aluminio y utilizando las proporciones molares y las condiciones de reacción del ejemplo 1. Este producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso, de punto de ebullición 220-225° (2 mm). El espectro de absorción infrarrojo manifiesta las siguientes bandas de absorción características (célula desmontable de 0,015 mm):
20. 3,43 s, 3,74 w, 5,88 s, 6,22 m, 6,35 mw, 6,90 s, 7,08 ms, 7,25 m, 7,45 ms, 7,93 mw, 8,05 w, 8,33 ms, 8,48 w, 8,82 m, 9,04 ms, 9,78 ms, 10,13 mw, 10,38 w, 10,65 ms,
25. 10,87 mw, 11,23 m, 11,52 s, 12,05 mw, 12,40 m, 12,73 w, 13,38 mw y 14,00 w.



317859

E J E M P L O 45

1,1-dimetil-5-secuhexil-6-isopropil-4-indanil-etil-cetona

5. A una solución fría y bien agitada de 500 g de 1,1-dimetil-6-isopropilindano y 100 g de 1-hexano se añadió despacio, en un período de 3 horas, una solución de 210 g de ácido sulfúrico al 93%, diluidos con 7 g de agua. La temperatura se mantuvo todo el tiempo entre 0 y 10°. Luego se dejó que la solución alcanzara la temperatura ambiente y se la agitó durante la noche. A continuación se vertió la preparación en 200 g de hielo triturado, se lavó el aceite separado y se le destiló. El 1,1-dimetil-5-secuhexil-6-isopropilindano deseado se obtuvo en forma de un líquido incoloro, de punto de ebullición 115° (2 mm), n_D^{20} 1,5018, en cantidad de 190 g (69% de la teoría).

10. La propionilación de la manera ordinaria (véase los ejemplos 1 y 3) produjo 1,1-dimetil-5-secuhexil-6-isopropil-4-indanil-etil-cetona, líquido de color amarillo pálido, moderadamente viscoso y de punto de ebullición 150°/2 mm, n_D^{20} 1,5110.

15. El espectro de absorción infrarrojo muestra las siguientes bandas características (célula desmontable): 3,38 s, 5,85 s, 6,22 mw, 6,84 s, 7,07 mw, 7,24 m, 7,32 m, 7,45 mw, 7,58 w, 7,77 w, 8,06 w, 8,30 mw, 8,57 w, 9,04 m, 9,15 m, 9,60 mw, 10,13 w, 10,67 w, 11,08 w, 11,37 mw, 10,67 w, 20. y 12,37 w micras.



317859

E J E M P L O 46

5-ciclohexil-1,1-dimetil-6-isopropil-4-indanil-etil-cetona

5. Se condensó ciclohexeno con 1,1-dimetil-6-isopropil-indano en presencia de ácido sulfúrico y utilizando las proporciones molares y las condiciones de reacción del ejemplo anterior, para producir 5-ciclohexil-1,1-dimetil-6-isopropilindano, líquido de color amarillo pálido y punto de ebullición 138°, n_D^{20} 1,5280.
10. La propionilación de la manera ordinaria (véase los ejemplos 1 y 3) produjo 5-ciclohexil-1,1-dimetil-6-isopropil-4-indanil-etil-cetona, líquido amarillo y viscoso, de punto de ebullición 165° a 2 mm, n_D^{20} 1,5313. Este compuesto formó, a la temperatura ambiente, un material vidrioso amarillo.
15. El espectro de absorción infrarrojo muestra las siguientes bandas características (célula desmontable): 3,40 s, 5,87 s, 6,23 w, 6,38 w, 6,88 s, 6,08 mw, 7,25 mw, 7,33 mw, 7,47 mw, 8,07 w, 8,30 mw, 8,60 w, 8,80 w, 9,05 mw, 9,15 mw, 9,62 mw, 9,72 mw, 10,13 w, 10,63 w, 11,25 w, 11,44 mw y 12,52 w micras.
- 20.

E J E M P L O 47

1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanil-metil-cetona

25.

Una solución de 290 g de isopreno en 350 g de

317859



1-etil-3-metiltolueno (T.W. Reynolds y colaboradores, Ind. Eng. Chem., 40, 1751 (1948)) se añadió a gotas, en un período de 4 horas, a una mezcla fría (-5°C) y vigorosamente agitada de 700 g de ácido sulfúrico al 93% y

5. 1725 g de 1-etil-3-metiltolueno, que se mantuvo a temperatura de -6° a -5°C durante la adición. Terminada ésta, se prosiguió la agitación durante 40 minutos más. Luego se dejó sedimentar la mezcla, se apartó la capa inferior de ácido sulfúrico y se la desechó. El aceite restante
10. se lavó sucesivamente con agua (500 cc), solución acuosa de sosa cáustica al 5% (500 cc) y solución acuosa de bicarbonato sódico al 5% (500 cc). Se destiló a 10 mm de presión el exceso de 1-etil-3-metil-tolueno (recuperándose 1410 g) y se destiló en vacío, a 2 mm, el líquido residual,
15. con lo que se obtuvieron 497 g del producto deseado, hirviendo a 78-79°C a 2 mm de presión; n_D^{20} 1,5157. El producto, 1,1,6-trimetil-4-etilindano, contiene un poco del 1,1,4-trimetil-6-etilindano isómero.

- El producto hidrocarburo se acetiló utilizando la
20. misma técnica general que se ha descrito antes en el Ejemplo 1, pero con la salvedad de substituir el tetracloruro de carbono por bicloruro de etileno. Se obtuvo 1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanil-metil-cetona, que contenía la 1,1,4-trimetil-6-etil-5-indanil-metil-cetona isómera. El producto resultó
 25. un líquido incoloro, de punto de ebullición 120° (2 mm),



= 56 =

317859

n_D^{20} 1,5270.

Análisis: Calculado para $C_{16}H_{22}O$: C, 83,43; H, 9.63
Hallado; C, 83,70; H, 9.49.

5.

E J E M P L O 48

6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanil-etil-cetona

10.

Por el mismo método general que se ha expuesto antes en los Ejemplos 1, 2 y 3, se condensó m-cimeno (1200 g) con 150 g de isopreno, en presencia de 400 g de ácido sulfúrico al 93%. El espectro infrarrojo del producto muestra el dibujo típico de la sustitución 1,2,3,5-tetra en el anillo aromático, con bandas medianas en 12,97 micras y 13,96 micras y un dibujo débil en la región de 5 a 6 micras. Además, existe en 7,60 micras la absorción característica de los indanos. El cromatograma de fase vaporosa manifiesta la presencia de un compuesto en la extensión de 96% aproximadamente.

15.

20.

El derivado propionílico se preparó por propionilación en presencia de cloruro de aluminio, utilizando cloruro de propionilo y según el método general de acilación expuesto antes en los Ejemplos 1, 2 y 3. Este producto, la 1,1,4-trimetil-6-isopropil-5-indanil-etil-cetona, sólido incoloro, funde a 63-64°C.

25.

Análisis: Calculado para $C_{18}H_{26}O$: C, 83.66; H, 10.14
Hallado: C, 83,79; H, 10.27.

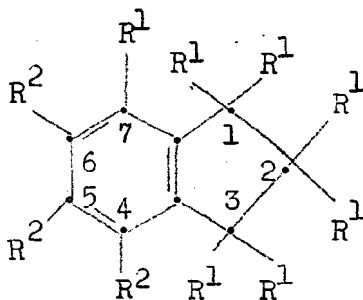


317859

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 399.903 del 28 de Septiembre de 1965.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de compuestos de indano de la fórmula



I

- 10.
15. en la que R^1 es hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 3 átomos de carbono, a condición de que uno por lo menos de los símbolos R^1 sea hidrógeno; y R^2 es hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, un radical acílico o un radical cicloalquílico, a condición de que uno por lo menos de los símbolos R^2 que son hidrógeno sea de 1, y a condición también de que si los carbonos 1 y 3 son ambos cuaternarios, los carbonos 4 y 7 estén ambos desprovistos de
- 20.

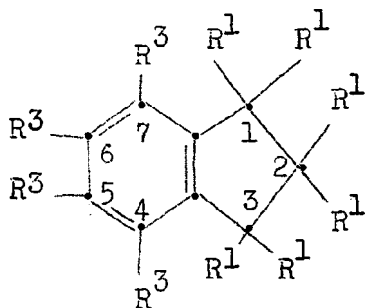


= 58 =

317859

de grupos acílicos,
caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un compues-
to de la fórmula

5.



10.

en la que R^1 tiene el mismo significado que se ha
expuesto antes y R^3 es hidrógeno, un radical alquílico
con 1 a 6 átomos de carbono o un radical cicloalquí-
lico, a condición que uno por lo menos de los símbolos
 R^3 debe ser hidrógeno y a condición también de que
si los carbonos 1 y 3 son ambos cuaternarios, uno por
lo menos de los símbolos R^3 unidos a los carbonos 5
y 6 debe ser hidrógeno,

15.

con un agente acilante, en presencia de un ácido Lewis.

20.

2. Un procedimiento como se define en la reivindica-
ción 1, caracterizado por ser el agente acilante un derivado
funcional reactivo de un ácido alcanoico con 1 a 6 átomos de
carbono.

3. Un procedimiento como se define en la reivindicación
2, caracterizado por usarse un cloruro de acilo



E.P. 19

= 59 =

317859

4. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por usarse en concepto de ácido Lewis cloruro de aluminio.

5. 5. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar 1,1-dimetil-4,6-diisopropilindano con cloruro de propionilo, para formar una mezcla de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanil-etil-cetona y 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-7-indanil-etil-cetona.

10. 6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por comprender el aislamiento de la 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanil-etil-cetona y la 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-7-indanil-etil-cetona aparte de la mezcla resultante.

15. 7. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por comprender la reacción de 1,1,6-trimetil-4-etilindano con cloruro de acetilo para formar 1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanil-metil-cetona.

20. 8. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por comprender la reacción de 1,1,2,4,6-pentametilindano con cloruro de acetilo, para formar 1,1,2,4,6-pentametil-5-indanil-metil-cetona.

9. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por comprender la reacción de 1,1,4,6-

= 60 =

317859



-tetrametilindano con cloruro de propionilo, para formar 1,1,4,6-tetrametil-5-indanil-etil-cetona.

5. 10. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por comprender la reacción de 1,1-dimetil-4,6-diisopropilindano con cloruro de isobutirilo, para formar 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanil-isopropil-cetona.

10. 11. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por comprender la reacción de 6-isopropil-1,2,4-trimetilindano con cloruro de propionilo, para formar 6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanil-etil-cetona.

12. Un procedimiento para la preparación de compuestos de indano.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 60 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Septiembre de 1965

p. a. JAIME ISERN

E. P.