

33879

28



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SIGNAL OIL AND GAS COMPANY

RESIDENCIA: 1010 Wilshire Boulevard

Los Angeles, California. - ESTADOS UNIDOS -

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE ALQUILDE
RIVADOS METALICOS".

Prioridad: Patente estadounidense n. 515.194 del 20-12-65.



28

1 El presente invento se refiere en general a derivados
orgánicos y a métodos mejorados de preparación de los mis-
mos y, más particularmente, se refiere a alquil-derivados me-
tálicos, específicamente alquilcarbonatos metálicos, alquil-
5 tiolcarbonatos metálicos y composiciones preparadas a partir
de los mismos y a métodos mejorados de preparación de alquil-
derivados metálicos, es decir, alquilcarbonatos metálicos y
alquiltiolcarbonatos metálicos y composiciones que contengan
los mismos.

10 Son conocidos varios tipos de alquil-derivados metáli-
cos y tienen aplicaciones establecidas en la industria. Por
ejemplo, el alquilcarbonato metálico, metilcarbonato sódico,
de fórmula CH_3COONa , es un intermediario orgánico útil para
varias reacciones de síntesis. Diversos alquiltiolcarbona-
15 tos metálicos pueden ser utilizados también como intermedia-
rios en reacciones de síntesis y similares.

Los alquilderivados metálicos, como alquilcarbonatos y
alquiltiolcarbonatos metálicos, son en general de prepara-
ción relativamente costosa y difícil. Por ejemplo, los al-
20 quilcarbonatos de sodio, como el metilcarbonato sódico, son
particularmente caros y algo peligrosos de preparar por los
procedimientos convencionales que implican el uso de sodio
metálico puro. Así, en un procedimiento convencional de pre-
paración de metilcarbonato sódico, se pone en contacto al-
25 cokol metílico con sodio metálico (reactivo caro) para obte-
ner metóxido sódico de fórmula estructural CH_3ONa , después
de lo cual se hace reaccionar el metóxido sódico con dióxi-
do de carbono para preparar el alquilcarbonato sódico desea-
do. Además, los alquiltiolcarbonatos metálicos han demostra-
30 do de forma similar que su preparación por los métodos con-



vencionales es difícil o imposible.

5

En vista de la continuamente creciente utilidad de los alquilcarbonatos metálicos sería conveniente proporcionar un método simplificado pero económico para la preparación de diversos alquilcarbonatos metálicos y también de alquiltiolcarbonatos metálicos, con gran rendimiento en un período de tiempo relativamente corto, utilizando el menor número posible de operaciones y empleando reactivos seguros y económicos.

10

Por consiguiente, el principal objeto del presente invento es preparar alquil-derivados metálicos, específicamente alquilcarbonatos y alquiltiolcarbonatos metálicos y productos de los mismos, es decir, composiciones mejoradas que contengan alquilcarbonatos metálicos y/o alquiltiolcarbonatos metálicos.

15

Esto puede conseguirse, de acuerdo con este invento, - haciendo reaccionar productos intermedios preparados siguiendo los métodos establecidos en la patente española No. 311899 titulada "Metodo de producción de compuestos de tipo carbonato" presentada el el 14 de Abril de 1965, cuyos inventores son los mismos de esta solicitud, así como el concesionario, con reactivos seleccionados para dar los productos deseados que contienen el alquilcarbonato o el tiolcarbonato metálico, específicamente alquilcarbonatos metálicos y alquiltiolcarbonatos metálicos.

20

25

Tales métodos son sencillos, directos, económicos y relativamente rápidos y proporcionan un rendimiento relativamente alto del alquilcarbonato metálico o alquiltiolcarbonato metálico deseados.

30

Como ejemplo específico, se disuelve trimetilamina en



1 metanol absoluto y la mezcla resultante se pone en contacto
con dióxido de carbono gaseoso haciendo burbujear el gas a
través de aquella durante media hora aproximadamente a unos
50°C y a la presión atmosférica hasta que cesa la absorción
5 de dióxido de carbono. Se halla que el metilcarbonato de tri-
metilamonio se encuentra presente en la solución en una con-
centración importante. Se cree que este compuesto tiene la
fórmula estructural $\text{CH}_3\text{OC}\overset{\text{O}}{\text{O}}(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$.

El metilcarbonato de trimetilamonio se convierte a con-
10 tinuación en metilcarbonato sódico tratando la solución de
metanol que contiene el metilcarbonato de trimetilamonio con
una concentración adecuada de hidrosulfuro sódico, NaSH, solu-
ble en metanol. Después de este tratamiento, el metilcarbona-
to sódico precipita de la solución metanólica de hidrosulfuro
15 de trimetilamonio y se obtiene en estado puro por filtración.
A continuación la solución se calienta a reflujo para descom-
poner el hidrosulfuro de trimetilamonio a trimetilamina y sul-
furo de hidrógeno, escapando este último de la solución en
forma de gas.

20 Por lo tanto, de acuerdo con el presente invento, puede
hacerse reaccionar un producto intermedio o aducto, que se
forma a baja temperatura a partir de una amina terciaria se-
leccionada, un alcohol seleccionado y dióxido de carbono, con
una sal metálica adecuada soluble o dispersable en el alcohol
25 o en un disolvente mutuo para proporcionar el alquilcarbona-
to metálico deseado. De forma semejante, un intermediario for-
mado en la reacción a baja temperatura entre una amina ter-
ciaria seleccionada, un alcohol seleccionado y sulfuro de car-
bonilo puede hacerse reaccionar a su vez con una sal metáli-
30 ca adecuada dispersable o soluble en el alcohol o en un disol-



vente mutuo para dar el alquiltiolcarbonato metálico deseado.

Como se establece más específicamente en la mencionada patente española No. 311.889, la amina terciaria que se utiliza para formar el compuesto intermedio o aducto es cualquier amina terciaria capaz de reaccionar fácilmente con el alcohol seleccionado y el dióxido de carbono o sulfuro de carbonilo para formar el aducto. Preferiblemente, la amina terciaria es de peso molecular relativamente bajo y puede dispersarse o disolverse fácilmente en el alcohol. Son ejemplos no limitativos de aminas terciarias adecuadas los siguientes compuestos: trimetilamina, trietilendiamina, también conocida como 1,4-diazobicyclo-(2.2.2)-octano o DABCO, 1-azabicyclo-(3.3.1)-octano, 1-azabicyclo-(2.2.2)-octano, trietilamina, tri-n-propilamina, dimetiletilamina, dimetilpropilamina, dimetilbencilamina y piridina.

El alcohol utilizado para reaccionar con la amina terciaria y dióxido de carbono o sulfuro de carbonilo para formar los productos intermedios que constituyen los materiales de partida del presente método, es cualquier alcohol adecuado suficientemente reactivo con la amina terciaria y el dióxido de carbono o sulfuro de carbonilo para formar el aducto deseado. Este aducto debe ser, como se ha indicado anteriormente, un producto a partir del cual puedan obtenerse fácilmente los productos finales deseados, esto es, los alquilcarbonatos metálicos o alquiltiolcarbonatos metálicos. Son ejemplos no limitativos de alcoholes adecuados los siguientes productos: metanol, etanol, isopropanol y propanol. Generalmente, el alcohol no contiene más de unos 3 átomos de carbono y se encuentra presente en exceso cuando se utiliza en la formación del aducto y en la formación del alquilcarbonato o



5

10

15

20

25

30

alquiltiolcarbonato metálicos a partir del aducto. Así, por ejemplo, por lo menos 1 mol del alcanol contribuye a la formación de 1 mol del aducto. Son necesarias cantidades adicionales del alcanol cuando éste actúa como disolvente o dispersante del sistema formador del aducto y también del sistema formador del alquilcarbonato o alquiltiolcarbonato metálicos. El tercer reactivo formador de aducto se selecciona entre el grupo formado por dióxido de carbono y sulfuro de carbonilo y puede ser utilizado en forma gaseosa o líquida. Este reactivo, en general, se hace burbujear lentamente en forma de gas a través de los otros constituyentes, a temperatura relativamente baja, por ejemplo en autoclave con agitación o un sistema similar. Generalmente la temperatura no es superior a unos 50°C y preferiblemente no debe exceder de unos 30°C. Los métodos de formación de los aductos descritos están establecidos más particularmente en la mencionada patente española No. 311.889, y por consiguiente, no serán descritos con más detalles aquí.

Debe entenderse que forma parte de la presente invención la utilización de los aductos que contienen COS y la utilización de los aductos que contienen CO₂, formados como se ha descrito anteriormente, en la preparación de alquildes rivados metálicos de carbonatos y tiolcarbonatos. Generalmente los aductos pueden caracterizarse como compuestos que contienen carbonato amónico de fórmula general $R''''OANRR^+R''H$, donde A es CO₂ o COS y R, R', R'' y R'''' son radicales, específicamente los grupos R, R' y R'' son radicales, preferiblemente alquílicos de una amina terciaria y R'''' es un radical alquílico derivado de un alcanol.

De acuerdo con este invento, se hace reaccionar el aduc

28



1 to con un derivado inorgánico seleccionado del metal del pro-
ducto final deseado. El aducto se hace reaccionar estando di-
suelto o dispersado en el alcohol a partir del cual se ha
5 formado y/o otro disolvente o dispersante de dicho aducto y,
preferiblemente, también del alcohol, si éste se encuentra
presente. El aducto puede encontrarse en el disolvente o dis-
persante a cualquier concentración adecuada. El derivado
10 inorgánico es un compuesto soluble o por lo menos fácilmente
dispersable en el alcohol y/o cualquier otro disolvente o
dispersante presente con el aducto. El derivado también de-
be ser un compuesto que reaccione con el aducto en la forma
siguiente:

$$R'''OANHRR'R'' + XY \text{ [sal inorgánica]} \rightarrow R'''OAX + NRR'R'' + HY,$$

15 donde R, R', R'' y R''' y A son los descritos anteriormente,
X es el catión metálico deseado e Y es un anión adecuado. En-
tre las sales inorgánicas típicas u otros compuestos adecua-
dos para los fines de este invento se encuentran los siguien-
tes: hidrosulfuro sódico, cloruro cálcico, cloruro magnésico,
20 hidrosulfuro cálcico, cloruro de litio, cloruro potásico,
hidrosulfuro potásico, sulfuro de estroncio y cloruro de be-
rilio. Pueden utilizarse otras sales inorgánicas y similares
con tal de que respondan a los criterios anteriores. Las sa-
les u otros compuestos adecuados pueden utilizarse a cual-
quier concentración adecuada, por ejemplo en una relación mo-
25 lar aproximada de 1:1 con el aducto.

Los disolventes o dispersantes de todos los componen-
tes, por ejemplo el alcohol, en su caso, y el aducto y sal o
compuesto inorgánico, pueden ser, por ejemplo, acetona cuando
el alcohol es metanol, la sal inorgánica es cloruro cálcico
30 y el aducto contiene solamente grupos alquilo de no más de



1 -3 átomos de carbono cada uno. Otros disolventes que han re-
sultado adecuados en muchos casos son los siguientes: dioxano,
etilmetilcetona y butanol.

Los siguientes ejemplos específicos establecen más particularmente
5 ciertas características del presente invento:

EJEMPLO I

Se forma el aducto de o-metilcarbonato de trietilamino con un rendimiento del 90 % aproximadamente, haciendo reaccionar 101 g de trietilamina anhidra con CO₂ seco a 30°C
10 en exceso de metanol absoluto (300 cc). El aducto presenta la siguiente fórmula estructural: $\text{CH}_3\overset{\text{O}^-}{\text{C}}\text{OON}^+[\text{C}_2\text{H}_5]_3$. Este aducto, todavía disuelto en el metanol, se hace reaccionar entonces con una sal inorgánica seleccionada anhidra soluble en metanol para obtener el alquilcarbonato metálico deseado. Por
15 lo tanto, la reacción se lleva a cabo vertiendo una solución de 200 g de cloruro cálcico (CaCl₂) anhidra soluble en metanol en 300 cc de metanol sobre la solución de aducto y dejando que la reacción prosiga durante un período de 30 minutos a 30°C. La reacción es prácticamente completa con un rendimiento del 100 % prácticamente y se caracteriza como sigue:
20 $2\text{CH}_3\text{OCO}\overset{-}{\text{O}}[\text{C}_2\text{H}_5]_3\overset{+}{\text{N}}\text{H} + \text{CaCl}_2 \rightarrow [\text{CH}_3\text{OCO}\overset{-}{\text{O}}]_2\text{Ca} + 2[\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{N} + 2\text{HCl}$.
A continuación los productos de reacción se filtran para recuperar por separado el metilcarbonato cálcico anhidro, (CH₃OCO₂)₂Ca, ácido clorhídrico, y trietilamina. La amina puede
25 utilizarse de nuevo en la preparación de cantidades adicionales del aducto después de neutralización. El metilcarbonato cálcico así obtenido se encuentra en forma de partículas discretas finamente divididas. Es útil en síntesis químicas y, cuando se pone en contacto con el agua, se descompone
30 en metanol, carbonato cálcico y dióxido de carbono de



1 forma que es útil como antiséptico, desinfectante, y similia-
res.

EJEMPLO II

5 Se repite el mismo procedimiento del Ejemplo I pero
utilizando 100 g de trimetilamina anhidra disuelta en 400 cc
de metanol absoluto. Esta solución se pone en contacto con
CO₂ gaseoso (haciéndolo burbujear a través de la misma) a
25°C durante 40 minutos. Con ello se prepara metilcarbonato
de trimetilamonio con un rendimiento del 90 % aproximadamente.
10 Este aducto permanece disuelto en el metanol mientras se po-
ne en contacto a 25°C con 200 g de cloruro cálcico anhidro
en 300 cc de metanol. Así, la solución metanólica de cloruro
cálcico simplemente se añade con lentitud sobre el metanol
que contiene el aducto y el metilcarbonato de trimetilamonio
15 se convierte prácticamente por completo, en un corto período
de tiempo (menos de 15 minutos), en metilcarbonato cálcico,
producto que se recupera de la solución por filtración.

EJEMPLO III

20 Se forma el aducto o-metiltiolcarbonato de trimetil-
amonio de fórmula $\text{CH}_3\text{OCOS}(\text{CH}_3)_3\text{NH}$, haciendo reaccionar 125 g
de trimetilamina anhidra, disuelta en 400 cc de metanol abso-
luto, con COS gaseoso anhidro por borboteo de este último a
través de la solución a 30°C durante 45 minutos, hasta que
la reacción es completa. El aducto deseado, o-metiltiolcar-
25 bonato de trimetilamonio, se obtiene con un rendimiento del
80 % aproximadamente. Se deja en la solución metanólica mien-
tras se pone en contacto a 20°C con 200 g de CaCl₂ anhidro
en 300 cc de metanol, añadiendo este último lentamente sobre
la solución, con lo cual el o-metiltiolcarbonato de trimetil-
30 amonio se convierte prácticamente por completo (rendimiento

28 NOV



1 superior a 90 %) y casi inmediatamente (en unos 10 minutos)
en metiltiolcarbonato cálcico de fórmula $(\text{CH}_3\text{OCOS})_2\text{Ca}$, pro-
ducto insoluble en metanol que se separa del mismo por fil-
tración. El metiltiolcarbonato cálcico es útil como producto
5 químico intermedio en una amplia variedad de reacciones químicas.

EJEMPLO IV

En la etapa A, se disuelven 59 g de trimetilamina an-
hidra en 300 cc de etanol absoluto y se hacen reaccionar con
10 CO_2 gaseoso seco que burbujea a través de la solución duran-
te 25 minutos a 25°C . El producto, o-etilcarbonato de trime-
tilamonio, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{COON}(\text{CH}_3)_3^+$, se obtiene con un rendimiento
del 90 % aproximadamente y, todavía disuelto en el etanol, se
hace reaccionar después con 90 g de CaCl_2 en 300 cc de etanol
15 por adición directa de la solución de CaCl_2 al mismo con agi-
tación a 25°C , para producir dentro de un período de 20 minu-
tos etilcarbonato cálcico, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOO})_2$, con un rendimiento
superior al 90 %. Este producto deseado es insoluble en el
etanol y se separa por filtración de los otros productos de
20 reacción, es decir, HCl y trimetilamina y otros constituyen-
tes disueltos en el etanol. El etilcarbonato cálcico tiene
la propiedad de descomponerse en alcohol etílico, dióxido de
carbono y carbonato cálcico al ser expuesto a la acción del
agua, de forma que puede ser utilizado eficazmente como an-
25 tiséptico, desinfectante y similares por aplicación directa
a la piel en forma seca. Alternativamente, puede ponerse en
contacto con agua para dar alcohol etílico.

En la etapa B, realizada de la misma forma que la eta-
30 pa A excepto en que el CO_2 gaseoso se sustituye por COS ga-



1 -seoso seco, se forma con un rendimiento del 95 % del teórico -
co aproximadamente o-etiltiolcarbonato de trimetilamonio,
C₂H₅OCOSN(CH₃)₃⁺H⁻, que después se convierte, por el procedi-
miento previamente descrito, estando todavía disuelto en el
5 alcohol etílico, en etiltiolcarbonato cálcico, Ca(COSOC₂H₅)₂,
con un rendimiento del 90 % aproximadamente. El producto se
separa del etanol en forma de polvo, útil como intermediario
químico.

En la etapa C, realizada de la misma forma que la etapa
10 A excepto en que el CaCl₂ se sustituye por 200 g de NaSH
(anhidro), el producto final, etilcarbonato sódico,
NaOCCOC₂H₅, se aísla por filtración. Calentando a reflujo la
mezcla de productos de reacción que contiene hidrosulfuro de
trimetilamonio se descompone el mismo a trimetilamina y
15 H₂S gaseoso, separándose este último de la solución. Se ob-
tiene etilcarbonato sódico puro con un rendimiento alrededor
del 85 % del teórico. El etilcarbonato sódico se recupera en
forma de polvo blanco que se descompone al ponerse en con-
tacto con agua para formar bicarbonato sódico y alcohol etí-
20 lico. Por consiguiente, es útil como desinfectante, germici-
da, esterilizante, agente neutralizador alcalino y simila-
res.

EJEMPLO V

Se disuelven 143 g de tripropilamina anhidra en 300 cc
25 de metanol absoluto y se hace burbujear a través de la mez-
cla a 35°C CO₂ seco durante 1 hora, para producir o-metilcar-
bonato de tripropilamonio; CH₃OCCOON(C₃H₇)₃⁺H⁻, con un rendi-
miento del 95 % del teórico aproximadamente. Este producto
en metanol se hace reaccionar a continuación con 56 g de
30 NaSH anhidro en 300 cc de metanol a 30°C, mediante la adi-



1 -ción lenta del NaSH en metanol sobre la solución de aducto, después de lo cual la mezcla se filtra para obtener alrededor del 90 % del rendimiento teórico de metilcarbonato sódico CH_3OCOONa .

5 En un ensayo paralelo, se llevan a cabo las mismas reacciones con la excepción de que el CO_2 se sustituye por COS gaseoso anhidro de forma que se obtiene inicialmente como aducto o-metiltiolcarbonato de tripropilamonio, $\text{CH}_3\text{OCOSN}(\text{C}_3\text{H}_7)_3^+$, con un rendimiento del 90 % del teórico aproximadamente. Este aducto se convierte después en metiltiolcarbonato sódico, CH_3OCOSNa , con un rendimiento del 80 % del teórico aproximadamente. El metiltiolcarbonato sódico es un valioso intermediario para reacciones de síntesis.

EJEMPLO VI

15 En la etapa A, se disuelven 150 g de tri-isopropilamina anhidra en 400 cc de isopropanol absoluto y después se pone en contacto durante 1 hora a 25°C con CO_2 gaseoso seco que burbujea a través de la solución. El producto, o-isopropilcarbonato de tri-isopropilamonio, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOSN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$, se obtiene con un rendimiento superior al 75 % y se descompone dando isopropanol por reacción con 250 g de CaCl_2 anhidro, añadiéndose este último con agitación, para dar un alto rendimiento de isopropilcarbonato cálcico, $\text{Ca}(\text{OOCCH}(\text{CH}_3)_2)_2$, compuesto útil en síntesis orgánica y como desinfectante y agente esterilizante, puesto que se descompone en alcohol isopropílico, carbonato cálcico y dióxido de carbono al entrar en contacto con agua. El isopropilcarbonato cálcico se recupera por filtración.

25
30 En un ensayo paralelo, etapa B, se sustituye el CaCl_2 por 250 g de NaSH anhidro y el producto, isopropilcarbonato



1 -sódico, $\text{Na}(\text{OOCOCH}(\text{CH}_3)_2)$, se recupera con un alto rendimiento. Este producto es útil en síntesis orgánica.

En dos pruebas paralelas más, etapas C y D, se repiten las condiciones de las etapas A y B respectivamente, excepto que el CO_2 se sustituye por COS gaseoso anhidro. El aducto así formado en las etapas C y D es o-isopropiltiolcarbonato de tri-isopropilamonio, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOSN}^+(\text{CH}_3)_3$. El producto de la etapa C es isopropiltiolcarbonato cálcico, $\text{Ca}(\text{COSOCH}(\text{CH}_3)_2)_2$, un producto intermedio útil en varias reacciones químicas, que se obtiene con un importante rendimiento. El producto de la etapa D es isopropiltiolcarbonato sódico, $\text{NaCOSOCH}(\text{CH}_3)_2$, un producto intermedio útil en reacciones químicas por ejemplo de síntesis y también se obtiene con un importante rendimiento.

15

EJEMPLO VII

En la etapa A, se disuelven 100 g de trimetilamina anhidra en 500 cc de alcohol metílico absoluto y después se ponen en contacto durante 15 minutos a 25°C con CO_2 gaseoso seco haciendo burbujear el gas a través de la solución a la presión atmosférica. El producto es el aducto metilcarbonato de trimetilamonio de fórmula $\text{CH}_3\text{OCOON}^+(\text{CH}_3)_3$ y se obtiene con un rendimiento de más del 95 % del teórico. El producto permanece disuelto en el alcohol metílico y se pone en contacto a 25°C con 150 g de cloruro magnésico anhidro en 300 cc de metanol, reaccionando con aquél para formar metilcarbonato magnésico, el producto deseado, con un rendimiento del 95 % aproximadamente del teórico, a lo largo de un período de 10 minutos. El metilcarbonato magnésico se utiliza en solución ya que es soluble en el metanol. Es útil como agente carboxilante y como intermediario químico.

30

En la etapa B se repiten las condiciones de la etapa A



1 -con la excepción de que la sal inorgánica utilizada en la
etapa A se sustituye por 150 g de otra sal inorgánica, sul-
furo cálcico. El metilcarbonato cálcico deseado se obtiene
con un rendimiento del 90 % del teórico y se separa por fil-
5 tración.

En las etapas C y D se repiten las condiciones de las
etapas A y B respectivamente, con la excepción de que el CO₂
se sustituye por COS gaseoso anhidro. En la etapa C, se ob-
tiene el aducto metiltiolcarbonato de trimetilamonio de fór-
10 mula $\text{CH}_3\text{OCOS}^-(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, con un rendimiento del 90 % del teóri-
co y se convierte en el tiolcarbonato deseado, metiltiolcar-
bonato de magnesio de fórmula $\text{Mg}(\text{OCOSCH}_3)_2$ con un rendimien-
to del 95 % del teórico. Este carbonato es soluble en meta-
nol y se emplea como agente tiolcarboxilante en solución. En
15 la etapa D, el carbonato final deseado es de nuevo metiltiol-
carbonato cálcico de fórmula $\text{Ca}(\text{OCOSCH}_3)_2$ y se obtiene con
un rendimiento del 95 % del teórico.

EJEMPLO VIII

En la etapa A se disuelven 100 g de trietilendiamina
20 anhidra (DABCO) en 300 cc de alcohol metílico absoluto y des-
pués se ponen en contacto durante 10 minutos a 25°C con CO₂
gaseoso seco haciendo burbujear el gas a través de la solu-
ción a la presión atmosférica. Solamente uno de los grupos
amino en el DABCO acepta un protón y el producto tiene la
25 fórmula $\text{CH}_3\text{OCO}^-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ y se obtiene con un rendimiento
superior al 95 % del teórico. Permanece disuelto en el alco-
hol metílico y se pone en contacto a 25°C con 200 g de clo-
ruro cálcico anhidro disueltos en 300 cc de alcohol metíli-
co, reaccionando con aquél para formar metilcarbonato cálcico,
30 el producto deseado, con un rendimiento del 95 % del



1 teórico, a lo largo de un período de 10 minutos. El metil-
carbonato cálcico se separa por filtración.

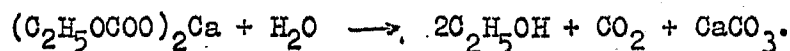
5 En la etapa B se repiten las condiciones de la etapa A,
con la excepción de que la sal inorgánica utilizada en la
etapa A se sustituye por 200 g de otra sal inorgánica, clo-
ruro potásico. Además, se obtiene el alquilcarbonato metáli-
co deseado, metilcarbonato potásico de fórmula $KOCOOCH_3$, con
un rendimiento del 95 % del teórico, que se separa por fil-
tración. Se trata de un polvo blanco y es útil como interme-
10 diario químico.

Debe entenderse, por lo tanto, que el presente método
incorpora el uso de aductos de aminas terciarias selecciona-
das, alcanoles y COS o CO_2 para obtener alquilcarbonatos me-
tálicos (en el caso del CO_2) o alquiltiolcarbonatos metáli-
15 cos (en el caso del COS) por reacción con sales inorgánicas
seleccionadas y compuestos similares. Los alquilcarbonatos
y tiolcarbonatos metálicos formados de acuerdo con este in-
vento son útiles para una gran variedad de fines además de
los especificados en esta memoria. Por ejemplo, aquellos com-
20 puestos que contienen metales de acción catalítica pueden
ser utilizados como vehículos de tales metales. La descompo-
sición de algunos de estos compuestos, por ejemplo por reac-
ción con agua en el caso de alquilcarbonatos metálicos selec-
cionados, da lugar a la formación de sales inorgánicas cons-
25 tituidas por los metales catalíticos para deposiciones, etc.

Además, el etilcarbonato cálcico y el etilcarbonato só-
dico preparados por el presente método tienen otra aplicación
especial. Así pues, su uso en mezclas con otros constituyen-
tes forma parte de este invento. A este respecto, el etil-
30 carbonato cálcico posee la fórmula estructural $(C_2H_5OCOO)_2Ca$



1 y puede prepararse en la forma descrita anteriormente. Este
producto puede proporcionarse en forma de polvo que se des-
compone al ponerse en contacto con agua para formar alcohol
5 etílico y carbonato cálcico y desprender dióxido de carbono
en forma de burbujas gaseosas. Esta reacción puede expresarse
en la forma siguiente:



Los alquilcarbonatos metálicos en forma de polvo seco
preparados por el presente método, que se descomponen fácil-
10 mente y forman alcoholes bactericidas o esterilizantes al po-
nerse en contacto con el agua, pueden ser utilizados en formu-
laciones medicinales secas, por ejemplo etilcarbonato cálcico,
etilcarbonato sódico, metilcarbonato sódico, isopropil-
carbonato sódico, propilcarbonato sódico, metilcarbonato cálcico,
15 propilcarbonato cálcico e isopropilcarbonato cálcico.

Los polvos secos de alquilcarbonatos metálicos que des-
prenden fácilmente alcohol etílico al ponerse en contacto
con agua también pueden ser utilizados, de acuerdo con la in-
vención, como fuentes de alcohol etílico para bebidas alcohó-
20 licas y similares. Estos polvos secos de alquilcarbonatos me-
tálicos, cuyos productos de descomposición son alcohol eti-
lico y materias inofensivas, tales como carbonato cálcico,
bicarbonato sódico, dióxido de carbono y similares, incluyen
el etilcarbonato cálcico, etilcarbonato sódico, etilcarbonato
25 potásico, etilcarbonato magnésico y similares.

A título de ejemplo, si se mezcla etilcarbonato cálcico
en polvo seco con un diluyente del carbonato en forma de par-
tículas, seco, dispersable en agua, adecuado tal como agen-
te saborizante seco, por ejemplo polvo de sabor a naranja
30 artificial y después la mezcla se añade sobre agua, el re-

28 NOV



1 resultado es que se forma alcohol etílico y se desprenden
burbujas de dióxido de carbono y el carbonato cálcico se se-
para por precipitación inofensivamente. El saborizante de
naranja se disuelve y el alcohol etílico y el saborizante de
5 naranja cooperan con las burbujas de dióxido de carbono para
formar una bebida alcohólica efervescente refrescante. El
carbonato cálcico puede separarse de la bebida depositando
la mezcla seca en una bolsa permeable al agua, tal como las
bolsitas de té, y después introduciéndolo en agua. Todos los
10 productos excepto el carbonato cálcico atraviesan la bolsita
de té y pasan al agua que se encuentra en su exterior. De
esta forma se puede preparar instantáneamente una bebida al-
cohólica líquida a partir de la formulación en polvo seco
previamente mezclada que si se desea puede contener uno o
15 más saborizantes, etc. El carbonato cálcico es inofensivo,
y, de hecho, es algo beneficioso si se embebe, puesto que es,
en forma precipitada, un conocido antiácido suave.

De forma semejante, el etilcarbonato sódico en polvo se-
co da alcohol etílico y bicarbonato sódico al ponerse en con-
20 tacto con agua, según la siguiente reacción:



Así pues, el etilcarbonato sódico en polvo puede mezclar-
se con un saborizante adecuado para dar un polvo formador de
bebida alcohólica no efervescente. El bicarbonato sódico pro-
25 ducido por reacción del etilcarbonato sódico es un antiáci-
do eficaz que contribuye a aliviar cualquier indigestión u
otro malestar gástrico que frecuentemente se produce durante
el consumo de cantidades apreciables de alcohol. Por consi-
guiente, el etilcarbonato sódico es un compuesto particular-
30 mente conveniente y efectivo, utilizable como fuente de pro-



1 ducto antiséptico y medicinal y como material base o ingre-
diente esencial de una composición sólida seca, formadora de
bebida alcohólica. El etilcarbonato potásico puede ser utili-
zado en lugar de etilcarbonato sódico para producir resulta-
5 dos comparables, siendo el subproducto bicarbonato potásico,
la sosa de pastelería.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran todavía más
el uso de carbonatos seleccionados formadores de alcohol etí-
lico en formulaciones en polvo seco de bebidas alcohólicas:

10

EJEMPLO IX

15

20

25

30

El etilcarbonato sódico, preparado en la forma previa-
mente descrita de acuerdo con el presente método y en forma
de polvo seco puro, se mezcla con una mezcla comercial en
polvo seco, formadora de jugo de naranja sintético, conoci-
da con el nombre de Tang y constituida por azúcar, ácido cí-
trico, goma arábiga, sabor de naranja natural, carboximetil-
celulosa sódica, fosfato cálcico, citrato sódico, vitamina
C, aceite vegetal hidrogenado, vitamina A, color artificial
y un preservativo. El etilcarbonato sódico se mezcla unifor-
memente en la proporción de unos 35 g por cada 15 g del pol-
vo de naranja sintético y cada porción de 50 g de la mezcla
uniforme resultante se coloca en un molde de fabricación de
tabletas y se comprime en forma de tableta, después de lo
cual ésta última se envuelve en lámina de aluminio para ais-
larla de la humedad y se guarda.

Más tarde la tableta aislada se desenvuelve y se deja
caer en un vaso alto conteniendo agua fría y cubos de hielo.
El etilcarbonato sódico reacciona instantáneamente con el
agua para formar alcohol etílico y bicarbonato sódico, mez-
clándose ambos con los ingredientes sintéticos de naranja y



1 dispersándose uniformemente con ellos en el agua. Esta bebida se semeja en aspecto, gusto y olor a una bebida existente en el mercado conocida con el nombre de "destornillador" y constituida por zumo de naranja y un licor que contiene alcohol etílico, ya sea vodka o ginebra. El sabor a naranja enmascara eficazmente el característico sabor a alcohol etílico de la bebida. Por consiguiente, la composición en polvo seco para bebida es eficaz, económica y muy portátil.

EJEMPLO X

10 Una mezcla en polvo seco constituida por 15 g del polvo sintético de naranja comercial del Ejemplo 9 y 40 g de etilcarbonato cálcico se introduce en una bolsita celulósica permeable al agua del tipo empleado ordinariamente para contener té. A continuación se sumerge la bolsita en un vaso de 6 onzas (168 g) de agua fría, con lo que el etilcarbonato cálcico se convierte en alcohol etílico, dióxido de carbono y carbonato cálcico insoluble en agua. La mayor parte del carbonato cálcico permanece en la bolsita mientras que el dióxido de carbono en forma de burbujas, el alcohol etílico y la naranja sintética atraviesan la misma y pasan al agua que se encuentra en el exterior de la bolsita. Esta se saca después del vaso y la bebida alcohólica efervescente queda lista para tomar. Puede obtenerse una efervescencia adicional incluyendo cantidades importantes de ácidos entre los ingredientes en polvo seco descritos. Así, por ejemplo, el ácido cítrico reacciona con el carbonato cálcico para producir citrato cálcico y dióxido de carbono. En la formulación de naranja sintética se encuentra presente algo de ácido cítrico y éste reacciona con el carbonato cálcico en la forma descrita.

30 Otros agentes saborizantes secos, capaces de dispersarse



1 -o disolverse en agua durante el desprendimiento de alcohol
etilico, dióxido de carbono y carbonato o bicarbonato metá-
lico a partir del etilcarbonato metálico, son los agentes
convencionales que pueden utilizarse para obtener aproxima-
5 damente el sabor y/o el aspecto y/o el olor de diversos ti-
pos de licores tradicionales y/o bebidas a base de licores.
Por ejemplo, aceite de nebrina en pequeña cantidad, adsorbi-
do en un polvo base adecuado tal como carbonato cálcico, be-
bida en polvo seco con sabor a grosella, etc.

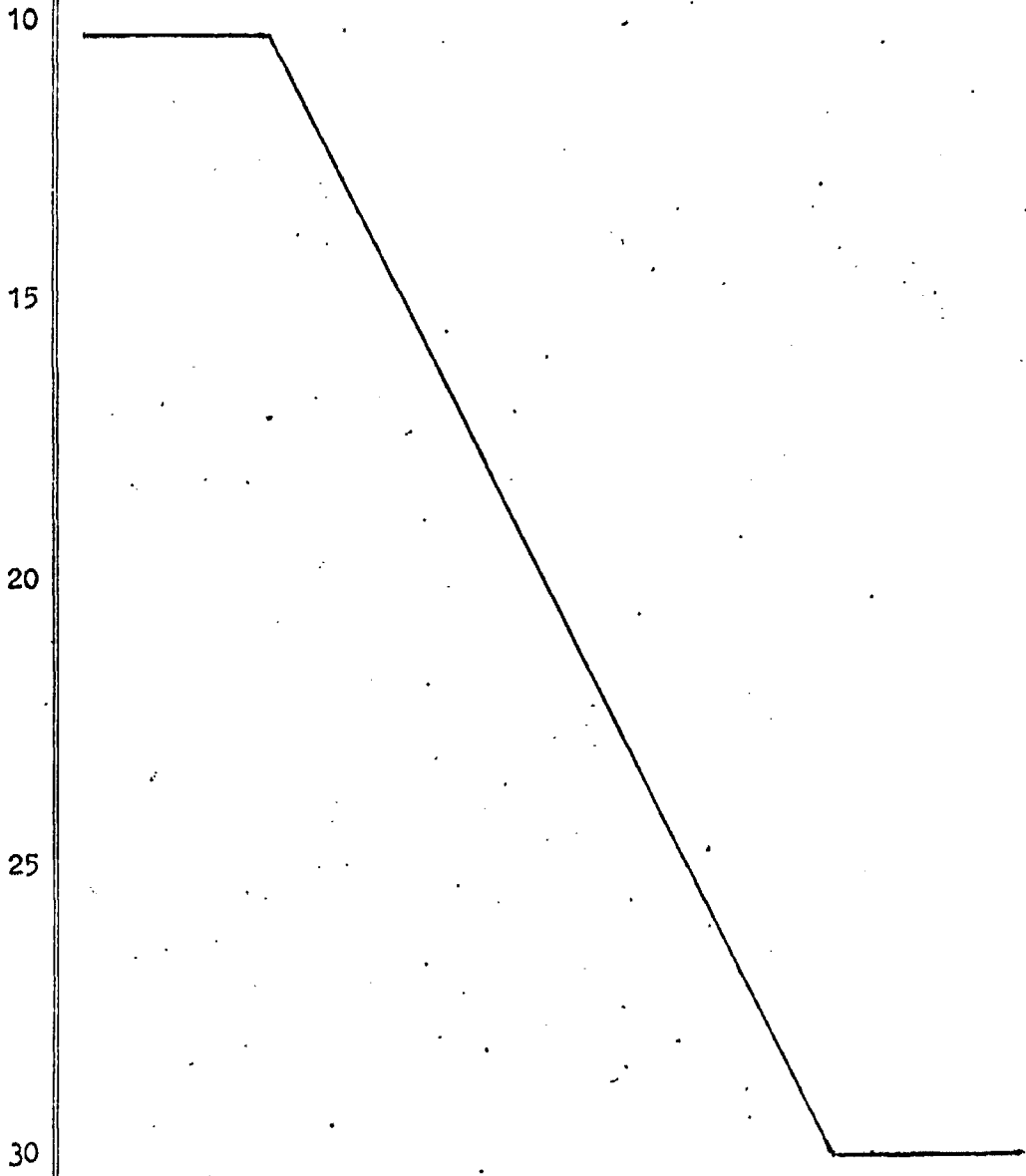
10 Por consiguiente, los anteriores ejemplos demuestran cla-
ramente que pueden prepararse fácilmente por un método nuevo
y económico alquilcarbonatos metálicos y alquiltiolcarbona-
tos metálicos de los tipos indicados. Se cree que algunos de
los mencionados alquilcarbonatos y/o alquiltiolcarbonatos me-
15 tálicos son compuestos completamente nuevos. Además, los an-
teriores ejemplos ilustran también el uso de nuevas mezclas
sólidas, secas, que liberan alcohol, como bebida alcohólica
y/o para uso medicinal. Es evidente que en el caso de bebi-
das es una ventaja muy importante el disponer de alcohol
20 etílico (y dióxido de carbono si se desea efervescencia) en
un solo compuesto seco, a partir del cual se forma el alcohol
fácilmente en agua junto con anti-ácidos seleccionados y si-
milares. Por lo tanto, los constituyentes secos para una be-
bida alcohólica pueden medirse con exactitud fácilmente y
25 preparar una mezcla previa. También se evita el oneroso alma-
cenamiento y transporte de licores, saborizantes, etc. Ade-
más, aumenta de forma importante la facilidad de preparación
de la bebida. Además, los productos medicinales secos libera-
dores de alcohol de la invención son particularmente venta-
30 josos para uso en el campo o en operaciones militares, etc.



1 -Otras ventajas de las composiciones y métodos descritos es-
tán expuestas en lo que precede.

5 En los presentes métodos y composiciones pueden introdu-
cirse diversas modificaciones, cambios, alteraciones y sus-
tituciones. Todas estas modificaciones, cambios, alteracio-
nes y sustituciones caen dentro de los límites de las reinven-
dicaciones anejas y forman parte de la presente invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita re-
caerá sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un método de preparación de alquilderivados metálicos seleccionados entre el grupo formado por alquilcarbonatos metálicos y alquiltiolcarbonatos metálicos, cuyo método consiste en hacer reaccionar un aducto de amina terciaria, alcohol y un reactivo seleccionado entre dióxido de carbono y sulfuro de carbonilo, con una sal inorgánica del metal del alquilderivado metálico que se desea formar.

2. Un método según la Reivindicación 1 en el cual el aducto y la sal mencionados se dispersan de una manera por lo menos prácticamente uniforme en un medio dispersante durante la citada reacción.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el cual el alquilderivado metálico mencionado es un alquilcarbonato metálico y el reactivo citado es dióxido de carbono.

4. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones 1-3 en el cual el alcohol mencionado contiene no más de 3 átomos de carbono.

5. Un método según las Reivindicaciones 3 ó 4 en el cual el metal mencionado está seleccionado entre el grupo formado por metales alcalinos y metales alcalino-térreos y donde el alquilcarbonato metálico citado es sólido a la temperatura ambiente y se descompone al ponerse en contacto con agua para formar alcohol etílico y un compuesto de tipo carbonato que es prácticamente no tóxico para el hombre.

6. Un método según la Reivindicación 5 en el cual el compuesto de tipo carbonato prácticamente no tóxico mencionado está seleccionado entre el grupo formado por bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, carbonato magnésico y carbonato cálcico.



1 7. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones 1-5 en el cual el citado metal es sodio y donde la sal metálica inorgánica mencionada es hidrosulfuro sódico y el aducto citado se hace reaccionar estando disuelto
5 en exceso de etanol, añadiéndose el hidrosulfuro sódico a la solución para formar el alquilderivado metálico, etilcarbonato sódico.

10 8. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones 1-5 en el cual el citado metal es calcio y donde la sal inorgánica mencionada es cloruro cálcico y el aducto citado se hace reaccionar estando disuelto en etanol, añadiéndose el cloruro cálcico a la solución para formar etilcarbonato cálcico.

15 9. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el cual el alquilderivado metálico citado es alquiltiolcarbonato metálico y el material del aducto mencionado es sulfuro de carbonilo.

20 10. Un método según la Reivindicación 9 en el cual el alcohol citado de dicho aducto contiene no más de unos 3 átomos de carbono.

25 11. Un método según las Reivindicaciones 9 ó 10 en el cual el citado alcohol es etanol, donde el aducto mencionado se disuelve en un exceso de dicho etanol y donde el metal citado del alquiltiolcarbonato metálico mencionado está seleccionado entre el grupo formado por metales alcalinos y metales alcalino-térreos.

30 12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE PREPARACION DE ALQUILDERIVADOS METALICOS".

28



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 Noviembre, 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30