

334118

P.- 33.811

1796/S ARV



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO 7-CLORO-4-TIA-
ENÁNTICO"



La presente invención se refiere a un nuevo compuesto, a saber, el ácido 7-cloro-4-tia-enántico, compuesto que puede unarse como un material de partida en la preparación de otras sustancias, por ejemplo, la preparación de ácido 7-amino-4-tia-
5 enántico. La invención se refiere también a métodos para la preparación de ácido 7-cloro-4-tia-enántico.

El compuesto de la invención, ácido 7-cloro-4-tia-enántico, puede prepararse haciendo reaccionar, bajo la influencia de irradiación ultravioleta, y en presencia de un solvente, ácido
10 beta-mercaptopropiónico o el nitrilo o un éster o una sal del mismo, con cloruro de alilo. El ácido 7-cloro-4-tia-enántico puede recuperarse del producto de reacción resultante, ya sea directamente o, si se hace uso del nitrilo o un éster o una sal, después de que se ha convertido el nitrilo o éster o sal de ácido
15 7-cloro-4-tia-enántico, en el ácido libre, mediante técnicas conocidas.

El procedimiento no considera críticas la presión ni la temperatura de la reacción. Así, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica y a la temperatura ambiente,
20 v. gr., de 10 a 30 °C.

La realización de la reacción requiere la irradiación con rayos ultravioleta. La exposición de los reactivos a la luz solar hace que la reacción proceda a velocidad lenta, pero si se hace uso de las fuentes usuales de radiación ultravioleta, por
25 ejemplo, lámparas de vapor de mercurio, que emiten rayos que tienen



una longitud de onda de menos de 3,000 unidades Angstrom, la reacción puede completarse sustancialmente en alrededor de una a dos horas.

En la reacción no es necesario usar una cantidad en exceso de uno de los materiales de partida, de manera que la reacción se lleva a cabo usualmente con cantidades equimolares.

La reacción procede más uniformemente y produce cantidades menores de subproductos indeseables si se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, nitrógeno u otro gas inerte. Esto puede ponerse en práctica de manera sencilla haciendo pasar un flujo de gas inerte a través de la mezcla de reacción. La cantidad de gas inerte usada puede estar dentro de la escala, por ejemplo, de 0.1 a 5 moles de hidrógeno por mol de cloruro de alilo.

A fin de permitir que los materiales de partida reaccionen entre sí, se usa un solvente. Los ejemplos de solventes adecuados incluyen hidrocarburos líquidos, tales como, por ejemplo, benceno, y solventes polares, tales como por ejemplo, alcoholes. La cantidad de solvente usado puede variar en amplio grado. Como regla, se usa una cantidad en peso de solvente que sea aproximadamente igual a la cantidad en peso de los materiales de partida, de manera que la mezcla de reacción contenga alrededor del 50 % en peso de solvente.

Si el material de partida es una sal de ácido beta-mercaptopropiónico, v. gr., una sal de metal alcalino, se formará la sal correspondiente del ácido 7-cloro-4-tia-enántico. Esta



clase de sustancias hasta ahora desconocidas, pueden convertirse en el ácido 7-cloro-4-tia-enántico utilizando técnicas conocidas, por ejemplo, tratándolas con una cantidad equivalente de ácido.

Si se usa el nitrilo del ácido beta-mercaptopropiónico
5 como material de partida, el producto de la reacción de adición será el nitrilo 7-cloro-4-tia-enántico. Esta sustancia hasta ahora desconocida, puede convertirse en el ácido 7-cloro-4-tia-enántico utilizando técnicas conocidas, por ejemplo, tratándola con un ácido.

10 El éster del ácido beta-mercaptopropiónico que puede usarse como material de partida, puede ser un éster alifático, cicloalifático o aromático. Los ejemplos de ésteres apropiados incluyen los ésteres metílico, etílico, isopropílico, butílico, ciclohexílico y fenílico del ácido-beta-mercaptopropiónico. Si se
15 usa un éster como material de partida, el éster correspondiente del ácido 7-cloro-4-tia-enántico, se forma como el producto de la reacción de adición, éster que puede convertirse en el ácido 7-cloro-4-tia-enántico utilizando técnicas conocidas, por ejemplo, mediante hidrólisis, con ayuda de un ácido. En esta hidrólisis,
20 el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se elimina preferentemente, por ejemplo, mediante destilación para acelerar la hidrólisis.

Si se usa ácido beta-mercaptopropiónico como material de partida y se usa un alcohol como solvente, puede formarse un
25 éster durante la reacción, en cuyo caso, la presencia del éster



debe tomarse en cuenta durante el procesamiento ulterior.

La recuperación del ácido 7-cloro-4-tia-enántico del producto de reacción, que es líquido a la temperatura ambiente, puede efectuarse usando técnicas conocidas, por ejemplo, mediante
5 destilación.

El ácido 7-cloro-4-tia-enántico puede convertirse en el ácido 7-amino-4-tia-enántico haciéndolo reaccionar con amoníaco. Esta reacción usualmente se lleva a cabo a presión elevada, por ejemplo, de 30 a 70 atmósferas, y a una temperatura de 50-100 °C.

10 Los siguientes ejemplos de la invención se dan a título informativo.

Ejemplo I

En un recipiente de reacción de cuarzo, de medio litro, provisto con un agitador, se disuelven 38.2 gramos de cloruro alílico (0.5 mol) en 80 mililitros de benceno, después de lo cual
15 se añaden 52 gramos de ácido beta-mercaptopropiónico. Se irradia la mezcla de reacción con rayos ultravioleta a una temperatura de 22 °C, durante una hora y media. Se hace pasar una corriente de hidrógeno a través de la mezcla, a una velocidad de cinco litros de hidrógeno por hora, medido a 0 °C, y a una atmósfera de presión.

20 Subsecuentemente se elimina el benceno por destilación, y el residuo se destila al vacío.

74.4 gramos de ácido 7-cloro-4-tia-enántico se obtienen, que tienen un punto de ebullición de 145 °C a 1,5 milímetros de



mercurio, lo cual corresponde a una conversión de 82 %.

Ejemplo II

Se repite el procedimiento del ejemplo I, excepto que después de separar el benceno por destilación, se disuelve el residuo en 400 mililitros de 1,2-dicloroetano.

5 Después de la adición de 119 gramos de cloruro de tionilo, se pone a ebullición la solución durante una hora y media bajo reflujo, y a continuación se somete la solución a destilación, en la cual se recupera el 1,2-dicloroetano y subsecuentemente, el cloruro de ácido del ácido 7-cloro-4-tia-enántico que tiene un
10 punto de ebullición de 99 °C a una presión de 0.8 milímetros de mercurio, se obtiene al vacío. A continuación se calienta el cloruro de ácido en 300 mililitros de agua hirviente durante una hora, y después se evapora a sequedad.

Se obtienen 72 gramos de ácido 7-cloro-4-tia-enántico,
15 que corresponden a una conversión del 79 %.

Ejemplo III

En un recipiente de reacción de cuarzo, con capacidad para medio litro, provisto con un agitador, se disuelven 38.2 gramos de cloruro de alilo (0.5 mol) en 80 mililitros de etanol, después de lo cual se añaden 67 gramos de éster etílico de
20 ácido beta-mercaptopropiónico. Se irradia después la mezcla de reacción con rayos ultravioleta a una temperatura de 26 °C,



durante dos horas.

La solución así obtenida, se somete a continuación a destilación, en la cual se recupera primero el etanol, y después se obtienen 84.5 gramos del éster etílico de ácido-7-cloro-4-tia-
5 enántico que tiene un punto de ebullición de 118°C , a una presión de 1.5 milímetros de mercurio. Estos corresponden a una conversión de 80 %.

De introducen 52.6 gramos del éster resultante, en 250 mililitros de ácido clorhídrico concentrado, y la mezcla se
10 pone a ebullición durante media hora, bajo reflujo. A continuación se evapora la mezcla hasta sequedad, y el residuo se introduce nuevamente en 250 mililitros de ácido clorhídrico, y después se
ponen a ebullición durante media hora. Después que esta mezcla se ha evaporado hasta sequedad, se repite una vez más el tratamiento
15 con ácido clorhídrico.

Se obtienen 41 gramos de ácido 7-cloro-4-tia-enántico, que corresponden a una conversión del noventa por ciento con respecto al éster.

Ejemplo IV

En un recipiente de reacción de cuarzo, con capacidad
20 para medio litro, provisto con un agitador, se disuelven 38.2 gramos de cloruro de alilo (0.5 mol) en 100 mililitros de tolueno, después de lo cual se añaden 43.5 gramos de nitrilo beta-mercaptopropiónico (0.5 mol). Se irradia entonces la mezcla de reacción con rayos



ultravioleta a una temperatura de 25 °C durante dos horas.

La mezcla así obtenida se destila entonces, mediante lo cual, después de recuperar el tolueno, se obtienen 69.5 gramos del nitrilo de ácido 7-cloro-4-tia-enántico, que tiene un punto de ebullición de 115 °C, a 1.5 mm de Hg, lo que corresponde a una conversión de 85 %.

Se introducen 41 gramos del nitrilo resultante en 250 mililitros de ácido clorhídrico concentrado, y la mezcla se pone a ebullición durante una hora al reflujo. A continuación se evapora la mezcla hasta sequedad y el producto se extrae con éter para separar el cloruro de amonio, evaporándose posteriormente el éter.

Se obtienen 41 gramos de ácido 7-cloro-4-tia-enántico, lo que corresponde a una conversión de 90 %.



REIVINDICACIONES

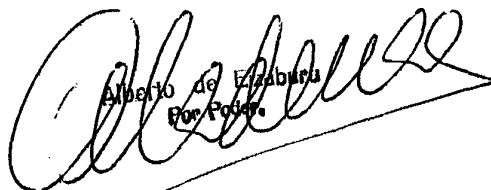
Descripta que la sido la presente invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se declare re-invidicar con exclusiva propiedad:

1. Un procedimiento para preparar ácido 7-cloro-4-tia-enántico,
5 que comprende hacer reaccionar mediante exposición a irradiación ultravioleta, ácido beta-mercaptopropiónico, o el nitrilo o un éster o una sal del mismo, con cloruro de alilo en presencia de un solvente, y recuperar ácido 7-cloro-4-tia-enántico, si es necesario, después de la conversión de un derivado del mismo
10 del producto de reacción resultante.
2. Un procedimiento para preparar ácido 7-cloro-4-tia-enántico, sustancialmente como se ha descrito aquí.

La presente memoria descriptiva consta de 9 hojas escritas de un solo lado.

3 DIC 1966

p.p. STAMICARBON N.V.


Alberto de Eizaburu
Por Poder