



PATENTE DE INVENCION

Case 631-38.

**347623**

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento para la preparación de un anhídrido mezclado".

.=.=.=.=.=.=.=..

*Solicitante:* JOS. SCHLITZ COMPANY, entidad norteamericana, residente en 235 West Galena Street, Milwaukee, Wisconsin, EE.UU. de A.

.=.=.=.=.=.=.=..

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de una sustancia a emplear en la eliminación del desarrollo y reproducción de microorganismos.

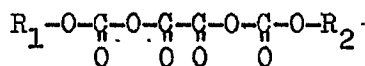
5. Los ésteres de ácidos pirocarbónicos, tales



como el pirocarbonato dietílico, han sido empleados en el pasado para preservar materiales perecederos, tales como pulpa de frutas, vegetales, productos farmacéuticos y similares, y tienen la ventaja de descomponerse en materiales que son compatibles con productos alimenticios, de manera que el producto de la descomposición no altere el sabor o aroma del material perecedero. Además, estos productos de descomposición no ofrecen problemas de toxicidad, puesto que son constituyentes normales de muchos alimentos y bebidas.

La presente invención se relaciona con un nuevo grupo de anhídridos mezclados que son más efectivos que los pirocarbonatos en cuanto a eliminación de la actividad de microorganismos. Los compuestos de la invención se descomponen formando productos que son compatibles con materiales perecederos, de manera que pueden usarse para preservar una amplia variedad de productos perecederos, así como de objetos inertes.

Los anhídridos mezclados de la invención corresponden a la fórmula general:



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser hidrógeno o un radical que contenga carbono y posea hasta 24 átomos de este elemento, tales como alquilo inferior; ciclo-alquilo, alquenilo inferior, cicloalquenilo, alquinilo inferior, cicloalquinilo, arilo, y alquil-arilo mezclado. Estos radicales pueden incluir también varios sustituyentes por ejemplo acetamido, acetoxilo, alcoxi, amino, benzoi



lo, bromo, cloro, ciano, epoxilo, fluor, hidroxilo, yodo, ceto, nitro, nitroso, fenoxilo, sulfonilo, tio y tío nilo.

5. De este grupo, los bis(alquil-carbónico-anhídridos)oxálicos, en los que el grupo alquilo contiene hasta 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo ter-butilo terciario, isopentilo, n-pentilo ter-pentilo n-hexilo, y similares han demostrado ser particularmente efectivos como agentes esterilizantes. Sin embargo, dentro
10. de este grupo existen otros compuestos que poseen actividad antimicrobiana.

- Los anhídridos mezclados de la invención pueden prepararse por técnicas convencionales similares, a excepción de los materiales de partida, a los procedimientos
15. descritos en la patente nº 3.219.684 y en "The Stability of Mixed Carboxylic-Carbonic Anhydrides" ("La Estabilidad de Anhídridos Carboxílico-Carbónicos Mezclados), de Tarbell y Leister, Agosto de 1958, Journal of Organic Chemistry.
- 20.

- En general, los anhídridos mezclados de la invención se preparan disolviendo ácido oxálico y una amina terciaria en un disolvente orgánico y añadiendo luego un cloroformato alquílico hasta que se forma un precipitado
25. cristalino del hidrocioruro amínico. Después de filtrarse la mezcla, el filtrado contiene el anhídrido mezclado.

- El disolvente orgánico a emplear en la preparación del anhídrido mezclado puede ser un disolvente convencional tal como tolueno, cloroformo, benceno, ciclohexano, tetrahidrofurano, tetracioruro de carbono y otros,
- 30.



disolventes no polares, la cantidad mínima de disolvente que puede usarse depende de la solubilidad de los reactivos y generalmente se emplean de 5 a 20 partes en peso de disolvente por cada parte de ácido oxálico.

5. Entre las aminas terciarias que pueden usarse figuran la trietilamina, tributilamina dimetilanilina, N-etilpiperidina y piridina.

10. El cloroformato etílico es el preferido como cloroformato alquílico, pero también pueden emplearse en la materialización de esta invención otros cloroformatos adecuadamente sustituidos, como por ejemplo cloroformatos metílico, propílico y butílico.

15. La reacción se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica y a temperaturas de 0 a  $-60^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Durante la reacción, el subproducto hidrocloruro amínico precipita y es separado del producto de reacción mediante filtración. El producto de la reacción se halla presente en el filtrado consistente en un disolvente tal como éter, tolueno, benceno, tetracloruro de carbono y
20. otros disolventes no polares, destilándose luego el disolvente para proporcionar el producto de reacción, anhídrido mezclado de la invención.

25. Se ha observado que los anhídridos mezclados de la invención son altamente eficaces como preservadores de materiales perecederos, particularmente materiales que contengan hidratos de carbono y/o proteínas, tales como vegetales; frutas; bebidas fermentadas, tales como vino, ale, cerveza; productos farmacéuticos y similares. Además, los anhídridos mezclados pueden usarse como antisépticos
30. tópicos, esterilizadores quirúrgicos, esterilizadores aero-



5. espaciales, productos farmacéuticos antimicrobianos médicos, higienizadores industriales, esterilizadores de lavandería, insecticidas, fungicidas y en cualquier otra aplicación en la que se desee limitar o evitar la actividad de microorganismos.

10. Cuando se emplee para preservar un material perecedero, el anhídrido mezclado se usa en una proporción del 0,0001 al 2% del peso del material perecedero. Los anhídridos se descomponen en compuestos compatibles con los alimentos y no dejan ningún residuo peligroso. Así, los productos de descomposición no alterarán el sabor o aroma del material perecedero ni crearán peligros para la seguridad sanitaria.

15. Cuando se empleen como esterilizante o antiséptico, los anhídridos mezclados pueden disolverse en agua o en una solución alcohólica y aplicarse en esta forma al objeto a esterilizar. La concentración del anhídrido mezclado en el disolvente no es crítica y puede variar dentro de amplios límites, según sea el uso final.

20. Se ha observado que los anhídridos mezclados de la invención son extremadamente eficaces contra órdenes superiores e inferiores de microorganismos, incluyendo bacteriófagos y virus.

25. Preparación de bis(etil-carbónico-anhídridos) oxálicos

30. Se suspendieron 45,0 g (0,5 moles) de ácido oxálico anhidro en 500 ml de éter dietílico y se enfrió en un baño de hielo. Se añadieron 101,2 g (1,0 mol) de trietilamina, produciéndose una ligera elevación de temperatura. Cuando ésta era próxima a 0°C, se añadieron a gotas,



- con agitación continua y durante una hora 95,5 ml (1,0 mol) de cloroformato etílico. Con agitación continuada, se dejó llegar a la temperatura ambiente la mezcla resultante en hora y media. El subproducto, hidrocioruro de trietilamina, fué separado por filtración al vacío y lavado con 250 ml de éter dietílico. El filtrado etéreo que contenía el producto deseado fué lavado una vez con 200 ml de agua. Se recogió la fase de éter producto y se secó sobre cloruro cálcico anhidro. Después de destilar el éter bajo vacío, se obtuvo el bis(etil-carbónico-anhídrido oxálico mediante destilación con alto vacío. Producción: 60,0 g (52,0 %). Punto de ebullición: 53-55°C/0,5 mm.

15. Prueba de estructura del bis(etil-carbonico-anhídrido) oxálico

- Descomposición térmica: Se descompusieron térmicamente 1,5505 g de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico a 178°. Se barrieron los gases desprendidos a una solución valorada de hidróxido sódico mediante una corriente de nitrógeno. La valoración de la solución alcalina resultante con ácido clorhídrico valorado reveló que se había liberado 0,6046 g de dióxido de carbono. Considerando dos moléculas de dióxido de carbono por molécula de anhídrido el peso teórico de dióxido de carbono era de 0,5827 g (103,7 %). Esto demostró que la mitad estructural de -CO- estaba repetida dos veces en la molécula matriz.

25. Hidrólisis: Se hidrolizó bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico en una solución acuosa 0,1N de ácido clorhídrico tras reposar durante dos días a temperatura ambiente. El desprendimiento de dióxido de carbono quedó evi-
- 30.



- denciado por una lenta liberación de burbujas de gas de la solución. El agua y los productos volátiles de la hidrólisis fueron separados de la solución mediante evaporación, quedando un residuo cristalino. Por comparación directa, un espectro infrarrojo de este residuo cristalino resultó idéntico al espectro infrarrojo de ácido oxálico auténtico. Bandas a  $3003-2580\text{ cm}^{-1}$  (fuerte,  $-\text{CO}-\text{OH}$ );  $1770\text{ cm}^{-1}$  (fuerte,  $-\text{CO}-\text{OH}$ );  $1745\text{ cm}^{-1}$  (fuerte,  $-\text{CO}-\text{CO}-$ ). Se demostró así que la mitad estructural  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}$  se hallaba presente en el compuesto original.

- Formación de anilidas: Se añadió una solución de 3,0 g de anilina en 30 ml de benceno a 2,0 g de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico y se calentó la solución en un baño de vapor de agua durante dos minutos. La solución enfriada se lavó sucesivamente con 2 ml de agua, 5 ml de ácido clorhídrico al 5%, 5 ml de solución de hidróxido sódico al 5% y 2 ml de agua. Se evaporó el benceno y se recristalizó la anilida en etanol del 95%. Un espectro infrarrojo de este derivado, que fundió a  $48^{\circ}\text{C}$ , era idéntico por comparación directa a un espectro infrarrojo de carbamato N-fenil etílico (feniluretano), que fundió a  $51^{\circ}\text{C}$ . Bandas a  $3425\text{ cm}^{-1}$  (media,  $-\text{NH}-$ );  $1733\text{ cm}^{-1}$  (fuerte,  $-\text{O}-\text{Co}-\text{NH}-$ );  $1605\text{ cm}^{-1}$  (media,  $\text{C}_6\text{H}_5-$ );  $1480\text{ cm}^{-1}$  (débil,  $-\text{CH}_2-$ );  $1380\text{ cm}^{-1}$  (débil,  $-\text{CH}_3$ ). Se demostró así que la molécula anhídrido matriz contenía la mitad estructural de  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

- Espectro infrarrojo. - Se examinó el espectro infrarrojo de una solución al 2% de bis(etil-carbónico-anhídrido) oxálico contra una referencia de tetracloruro de carbono de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , mostrándose una porción



del espectro en el dibujo. La siguiente table enumera las bandas espectrales principales y la estructura correspondiente a las posiciones de estas bandas.

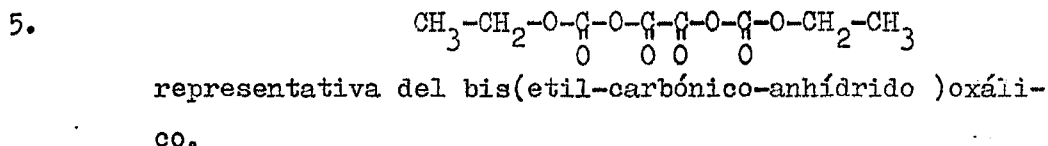
	<u>Bandas cm<sup>-1</sup></u>	<u>Asignaciones</u>
5.	2988	-CH <sub>3</sub>
	2945	-CH <sub>2</sub>
	1827 $\Delta$ (CO, 59 cm <sup>-1</sup> )	-CO-O-CO-
	1768	-CO-O-CO-
	1751 ( punto de inflexión)	-CO-CO-
10.	1470	-CH <sub>2</sub>
	1370	-CH <sub>3</sub>
	1163	-C-O-C
	1109	-CO-O-CO-

Espectro de masa: Se examinó un espectro de masa 70 e V de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico. No se observó ningún ion molecular original debido a la inestabilidad de los anhídridos bajo impacto electrónico. Los principales máximos iónicos fragmentarios se correlacionaron con grupos estructurales como sigue:

	<u>m/e</u>	<u>Iones productores de grupos estructurales</u>	
20.	28	CO	
	29	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	44	-CO <sub>2</sub>	
	25.	45	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		63	-O-CO-O-
		75	-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		91	-O-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
30.	119	-CO-O-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	147	-CO-CO-O-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	



Por los resultados de análisis de grupos funcionales e instrumentales, se determinó que el compuesto tenía la siguiente estructura



Propiedades antimicrobianas del bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico

10. Se efectuó un examen para determinar la acción del bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico sobre una mezcla de levaduras espontánea y cultivada. Se añadió a cerveza una mezcla de diez diferentes levaduras de cultivo y espontánea de formación natural en la cerveza, de 48 horas
15. de tiempo; primero se disolvió en etanol la cantidad calculada de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico y luego se agregó una cantidad alicuota conocida de esta solución a una serie de botellas de cerveza vacías antes de llenarlas con la cerveza infectada, para proporcionar, después
20. del llenado, unas concentraciones de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico de 50, 100 y 150 ppm, respectivamente. Se obtuvieron botellas de control sin tratar de la misma cerveza. Después de la adición del anhídrido, las botellas
25. fueron llenadas, tapadas inmediatamente e incubadas a temperatura ambiente durante una a dos semanas, respectivamente. Después de la incubación, se examinaron las muestras en cuanto a desarrollo microbiológico usando la técnica de filtración Millipore. Los resultados se
30. muestran en la siguiente tabla.



Concentración de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico, ppm)	Computos de microorganismos					
	Original (por 7 días por 100 ml)		14 días (por 100 ml)			
	Aerobico	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos
0	DNPC *	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
50	DNPC	DNPC	4	2	0	0
100	DNPC	DNPC	0	0	0	0
150	DNPC	DNPC	0	0	0	0

\* DNPC -Demasiado numerosos para computar .

Los anteriores resultados indican que el cómputo de microorganismos de la muestra de control, que no contenía bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico, no se redujo durante el periodo de incubación. Por otra parte, las muestras que contenían varias concentraciones del compuesto químico, de 50 a 150 ppm, redujeron el cómputo de microorganismos en todos los casos, de manera que después de dos semanas no se encontraba ningún microorganismo en las muestras.

Se examinaron las propiedades esterilizantes del bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico en jugo de frutas, medios microbiológicos y también en agua muestreada de un estero abierto que mostraban un alto grado de contaminación con varios tipos de microorganismos.



mos. Se preparó cada producto en cantidades de 100 ml y a cada porción se añadió 0,5 ml de mezcla de levaduras espontánea y cultivada, además de microorganismos de origen natural presentes en las muestras. Esto reflejó aproximadamente de 1.5 a 20 millones de microorganismos por ml de muestra. Primero se disolvió la cantidad calculada de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico en etanol y luego se añadió una parte alícuota de 0,5 ml a cada porción del producto para proporcionar concentraciones de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico de 50, 100, y 150 ppm. respectivamente. Además, se prepararon también muestras de control que no contenían los compuestos. Después de la adición, se incubaron las botellas a temperatura ambiente durante 7 y 14 días, respectivamente. Después de la incubación, se examinaron las muestras sin diluir para determinar el desarrollo de levadura y bacterias, usando una técnica de revestimiento. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Producto	Concentración de bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico, ppm)	Original		7 días		14 días	
		Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos
Juego de uvas	0	Aprox. 15.000.000		DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50			12000	13000	14000	11000
	100			500	600	900	950
	150			0	0	0	0
Cando nutriente	0	Aprox. 17,000,000		DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50			1352	1788	0	0
	100			790	760	0	0
	150			88	22	0	0
Solución de dextrosa al 2%	0	Aprox. 15,000,000		DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50			1000	2	0	0
	100			200	0	0	0
	150			0	0	0	0
Agua de es-tero	0	Aprox. 25,000,000		DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50			1200	1	0	0
	100			400	0	0	0
	150			10	0	0	0



- Los resultados expuestos en la anterior tabla indican que el bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico es extremadamente efectivo contra los microorganismos. En todas las soluciones se redujo el cómputo de ellos a cero en 14 días mediante la adición de 150 ppm del anhídrido.
- 5.

Preparación de bis(n-propil-carbónico-anhídrido)  
oxálico

- Se suspendieron 31,5 g (0,25 moles) de ácido oxálico dihidratado y 50,5 g (0,5 moles) de trietilamina en 250 ml de éter dietílico. Se enfrió la suspensión a 0°C y se trató a gotas con 56,1 ml (0,5 moles) de cloroformato n-propílico bajo vigorosa agitación en unos 30 minutos. La mezcla resultante fué agitada durante toda la noche, dejándose llegar a la temperatura ambiente. El hidrocloreuro de trietilamina que se formó en la reacción fué separado por filtración en vacío y lavado con 200 ml de éter. Se lavó el filtrado etéreo una vez en 100 ml de bicarbonato sódico al 5% y otra vez con 100 ml de agua. Después de secar la fase de éter producto sobre cloruro cálcico anhídrido, se destiló el éter dietílico bajo presión reducida. El producto puro, bis(n-propil-carbónico-anhídrido)oxálico, se obtuvo luego por destilación en vacío. Producción: 24,0 g (36,6 %). Punto de ebullición: 78° C/3,5 mm.
- 10.
- 15.
- 20.

Propiedades esterilizantes del bis(n-propil-carbónico-anhídrido)oxálico usando cerveza contaminada

25.

- Se determinaron las propiedades esterilizantes del bis(n-propil-carbónico-anhídrido) oxálico de la manera expuesta en relación con el bis(etil-carbónico-anhídrido) oxálico. Se añadieron concentraciones de 50,100 y 150 ppm, respectivamente, de bis(n-propil-carbónico-anhídrido) oxálico.
- 30.



co a una serie de botellas de cerveza vacías antes de su llenado con la cerveza infectada. Se obtuvieron botellas de control sin tratar de la misma cerveza. Después de la adición del anhídrido, se llenaron las botellas, se taparon inmediatamente y se incubaron a temperatura ambiente durante 1 y 2 semanas, respectivamente. Después de la incubación, las muestras fueron examinadas para determinar el desarrollo microbiológico, mostrándose los resultados en la siguiente tabla.

Concentración de bis(n-propil-carbónico-anhídrido ppm.	Cómputo de microorganismos					
	Original		7 días por 100 ml		14 días por 100 ml	
	Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos
0	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
50	DNPC	DNPC	17	208	0	100
100	DNPC	DNPC	1	0	0	0
150	DNPC	DNPC	1	0	0	0

Los resultados expuestos en la anterior tabla indican que el bis(n-propil-carbónico-anhídrido)oxálico es extremadamente eficaz en la eliminación del desarrollo de microorganismos.

15. Preparación de bis(n-pentil-carbónico-anhídrido oxálico)

Se suspendieron 22,5 g (0,25 moles) de ácido oxálico y 50,5 g (0,5 moles) de trietilamina en 500 ml de éter dietílico y se enfrió a 5° C. Durante una hora se añadieron a gotas y con vigorosa agitación 75,3 g (0,5 moles) de cloroformato n-pentílico. Bajo continuada agitación, se dejó llegar la mezcla de reacción a la temperatura ambiente en hora y media. Se separó el hidrocloreuro de trietila-



1 ENE. 1969

mina mediante filtración en vacío y se lavó con 200 ml de éter. El filtrado etéreo fué lavado con 200 ml de bicarbonato sódico al 5% y luego con 200 ml de agua. La fase resultante de éter producto fué minuciosamente secada sobre cloruro cálcico anhidro. Después de separar el agente secador mediante filtración por gravedad, se destiló el éter en un evaporador giratorio al vacío, de película delgada. El residuo líquido era bis(n-pentil-carbonico-anhídrido) oxálico. Producción: 54,9 g (69,0%).

10. Propiedades esterilizantes del bis(n-pentil-carbonico-anhídrido)oxálico usando cerveza contaminada

Se determinaron las propiedades esterilizantes del bis(n-pentil-carbonico-anhídrido)oxálico de la manera descrita respecto al bis(etil-carbonico-anhídrido)oxálico.

15. Se introdujeron concentraciones de 50,100 y 150 ppm de bis(n-pentil-carbonico-anhídrido)oxálico en botellas antes de llenarlas de cerveza infectada. Se obtuvieron botellas de control sin tratar de la misma cerveza. Después de la adición del anhídrido, se llenaron dichas botellas, se taparon e incubaron a temperatura ambiente durante una y dos semanas, respectivamente. Después de la incubación, se examinaron las muestras para determinar el desarrollo microbiológico, mostrándose los resultados en la siguiente tabla.

25.

Concentración de bis(n-pentil-carbonico-anhídrido)	Cómputo de microorganismos					
	Originales (por ml)		7 días por 100 ml		14 días (por 100 ml)	
	Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos	Aerobicos	Anaerobicos
0	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
50	DNPC	DNPC	221	5	5	0
100	DNPC	DNPC	63	0	0	0
150	DNPC	DNPC	0	0	0	0



01 ENE 1969

5. Los resultados mostrados en la anterior tabla indica que el bis(n-pentil-carbónico-anhídrido)oxálico es extremadamente efectivo contra el desarrollo de microorganismos. El cómputo de éstos en la cerveza se redujo al cabo de 7 y 14 días de incubación a cero, usando una concentración de 150 ppm del anhídrido.

10. Se efectuaron también ensayos para comparar las propiedades esterilizantes del anhídrido mezclado de la invención con un agente esterilizante conocido, pirocarbonato dietílico, como se describe en la patente nº 2.910.400 y con el anhídrido mezclado, bis(etil-carbónico-anhídrido) malónico. En la realización de estos ensayos, se añadió a la cerveza una mezcla de diez levaduras de cultivo y  
15. espontánea de formación natural en la cerveza, antes del tratamiento con los agentes esterilizantes. Se obtuvieron botellas de control de la misma cerveza y se añadieron los agentes esterilizantes en las proporciones de 50, 100 y  
20. 150 ppm a la cerveza terminada. Primero se disolvió la cantidad calculada del agente esterilizante objeto de investigación en un disolvente y luego se añadió una parte alícuota conocida de solución a la botella vacía antes de llenarla con la cerveza infectada. Después de la adición de los agentes esterilizantes, las botellas fueron  
25. llenadas y tapadas inmediatamente. La cerveza fué incubada a temperatura ambiente y se examinaron las botellas al cabo de una y dos semanas de incubación para determinar el desarrollo de la levadura, usando la técnica de filtración Millipore. Los resultados de estos experimentos se  
30. muestran en la siguiente tabla:



1969

Cómputo de microorganismos por 100 ml							
Agente esterilizante	Concentración ppm	Original		7 días		14 días	
		Aerobios	Anaerobios	Aerobios	Anaerobios	Aerobios	Anaerobios
Pirocarbonato dietílico	0	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50	DNPC	DNPC	7	7	15	2
	100	DNPC	DNPC	0	0	0	0
	150	DNPC	DNPC	0	0	0	0
Bis (etil carbónico-anhídrico)	0	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50	DNPC	DNPC	283	223	267	290
	100	DNPC	DNPC	20	16	10	19
	150	DNPC	DNPC	0	0	0	3
Bis (etil-carbónico-anhídrido) oxálico	0	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC	DNPC
	50	DNPC	DNPC	4	2	0	0
	100	DNPC	DNPC	0	0	0	0
	150	DNPC	DNPC	0	0	0	0

Los resultados expuestos en la anterior tabla indican que el anhídrido mezclado de la invención, bis(etil-carbónico-anhídrido)oxálico, era marcadamente más efectivo como agente esterilizante que el pirocarbonato dietílico o el bis(etil-carbónico-anhídrido)malónico.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud patente, presentada en Norteamérica con el número Ser No. 597.155 de 25 de noviembre de 1966, acogiéndose por lo



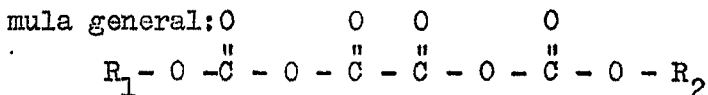
ENE. 1969

tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:

5. " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ANHIDRIDO MEZCLADO", caracterizandose por lo siguiente:

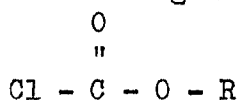
1ª.- Procedimiento para la preparación de un anhídrido mezclado, susceptible de empleo en la esterilización de materiales perecederos y para la eliminación de la actividad de microorganismos, de fórmula general:

10.



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se eligen del grupo consistente en hidrógeno y radicales que contengan carbono, caracterizado porque se hace reaccionar ácido oxálico con un cloroformato de fórmula general

15.



en la que R tiene el mismo significado que los indicados para R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> anteriormente, en presencia de una amina, y a continuación se separa de la mezcla de reacción el anhídrido mezclado resultante.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono preferentemente grupos etilos.

25.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los citados radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> que contienen carbono, poseen de 1 a 24 átomos de carbono y se eligen del grupo consistente en alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino.

30.



alquinilo, arilo y alquil-arilo mezc-ado.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque los citados radicales incluyen un sustituyente que se elige del grupo consistente en acetamido, acetoxilo, acetilo, alcoxilo, amino, benzoi-  
lo, bromo, cloro, ciano, epoxilo, fluor, hidroxilo, yo-  
do, ceto, nitro, nitroso, fenoxilo, sulfonilo, tio y  
tionilo.

10. 5ª.- " Procedimiento para la preparación de un anhídrido mezclado", tal y como queda sustancial-  
mente descrito en la presente Memoria, y en los dibu-  
jos adjuntos.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escri-  
tas a máquina por una sola cara.

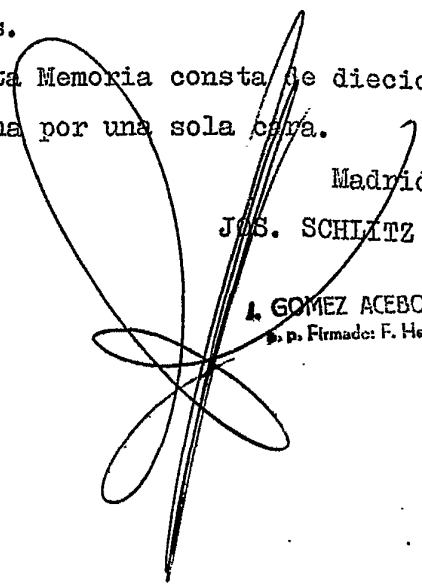
Madrid, 8 .

1969

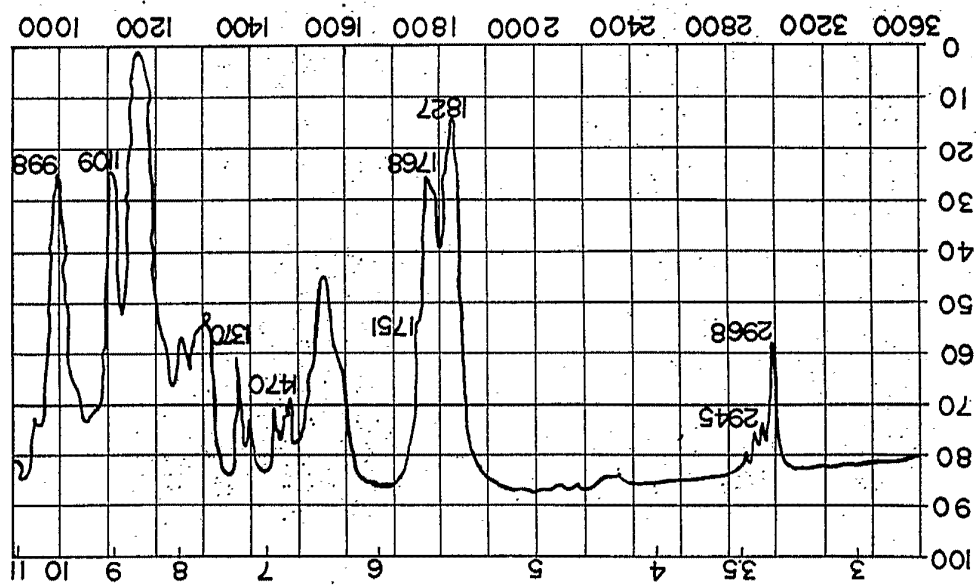
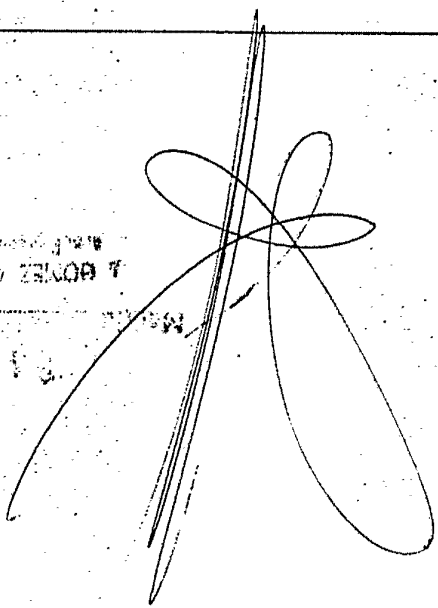
JOS. SCHLITZ BREWING COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

P. B. Firmado: F. Hernández Rot-



LABORATORY  
J. GONZALEZ ALVARO  
MEXICO



377623

MEXICO

JOS. SCHLITZ BREWING COMPANY