

386539



386539

SECCION TERCERA
CLASIFICACION
CLASE <u>CO8</u>
SUBCLAS. <u>G</u>

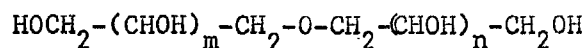
P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en calle Serrano, 150 Madrid. (Inventores: D. Pablo Ariño Maestrojuan, D. Francisco Camps Díez y D. Félix Serratosa Palet), por un "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION POR SINTESIS DE ETERES POLIOLICOS SUPERIORES", según la siguiente

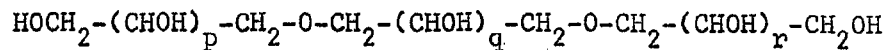
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis mejorado para la obtención de éteres poliólicos superiores de fórmula general:



5

y



donde m-r pueden adoptar cualquier valor entero comprendido dentro del intervalo 0-10, pudiendo ser los valores adoptados iguales o distintos entre sí.

10

La total miscibilidad de este tipo de productos con agua permite su aplicación como lubricantes solubles en agua, anti

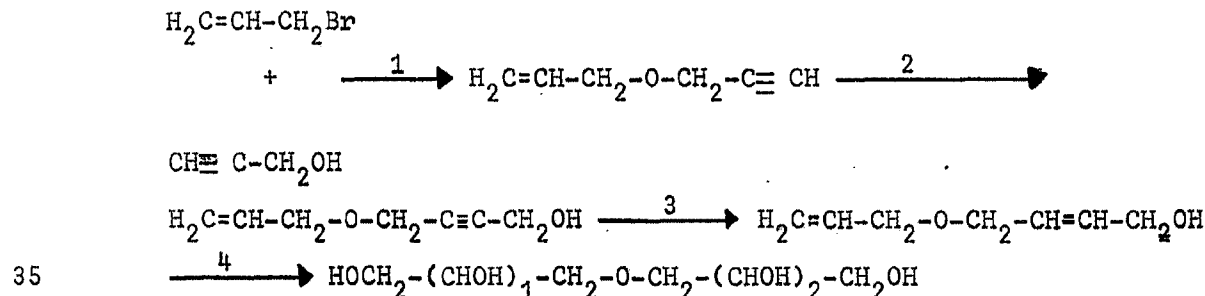
386539



congelantes, humectantes, en el secado de gases, como agentes suavizantes en la industria textil, en formulaciones cosméticas, etc.

15 La elevada viscosidad y punto de ebullición de estos productos, que pueden controlarse a voluntad por el método de la presente invención variando los valores de m-r, permite su uso como fluidos de frenos hidráulicos, plastificantes, dispersantes en composiciones plásticas, tintas, espesantes, 20 adhesivos especiales, disolventes de alto punto de ebullición, como componentes en dispersiones o emulsiones de alimentos congelados. Los grupos hidroxilo libres pueden esterificarse, si se desea, para obtener otra serie de disolventes.

25 El método de la presente invención consiste esencialmente en la condensación de haluros de alilo y propargilo con alcoholes apropiados en medio alcalino, dimerización oxidativa y/u homologación con formaldehído, seguido de hidrogenación selectiva de los triples enlaces a dobles enlaces e hidroxilación total de los dobles enlaces según el esquema adjunto:



40 La condensación 1 se efectúa en presencia de una base como un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente hidróxido potásico, en disolventes polares, como agua, o apolares, como dioxano, o en mezclas de ellos, o en presencia de bases no hidroxílicas, como hidruro sódico, en presencia de disolventes apolares anhidros, como el éter etílico. Un procedimiento original alternativo de la primera variante indicada consiste en hacer pasar la mezcla de reactivos a través de una columna de alúmina u otro absorbente impregnado de un hidróxido de metal alcalino, alcalinotérreo u 45 otro agente básico apropiado, preferentemente hidróxido potásico, con lo que se consigue un rendimiento cuantitativo de condensación sobre la base de álcali presente en contra de

386539



50 los rendimientos del orden del 60-65% obtenidos con los otros
métodos convencionales. La temperatura requerida para esta -
condensación oscila entre los 20°C y la de reflujo de los -
reactivos o disolventes empleados, siendo la preferida 20-
60°C. El tiempo requerido puede oscilar entre una o varias -
horas.

55 La reacción 2 consiste en la formación de un derivado -
organometálico del compuesto acetilénico resultante en el pa
so anterior, preferentemente el organomagnésico, por uno de
los métodos bien conocidos en la práctica de síntesis orgáni
ca, seguida de la reacción de este derivado con formaldehído.
60 De manera alternativa o secuencial puede incorporarse a este
paso una dimerización oxidativa del acetileno terminal en pre
sencia de oxígeno y sales metálicas, tales como haluros de co
bre, que actúan como catalizador y un agente capaz de dar com
plejos de tipo quelato con estos catalizadores tal como la -
65 tetrametilendiamina.

El paso 3 de reducción de los triples enlaces a dobles -
enlaces puede conseguirse por la acción de hidruros metáli
cos, tales como el alanato de litio en disolventes apróticos
como éter o dioxano a temperaturas que oscilan desde la tem
70 peratura ambiente a la de reflujo del disolvente utilizado y
por un tiempo de reacción que oscila entre una o varias horas,
preferentemente de 6 a 12 horas. De manera alternativa, la re
ducción de triples enlaces a dobles enlaces en este paso puede
lograrse por hidrogenación catalítica sobre catalizador de -
75 Lindlar.

Finalmente, el paso 4 consiste en la hidroxilación total
de los dobles enlaces presentes por cualquier método bien co
nocado en la práctica de síntesis orgánicas, preferentemente
H₂O₂ y ácido fórmico seguido de tratamiento con álcalis para
80 hidrolizar los esteres formados.

El orden de los pasos indicados no debe presuponer una li
mitación en la aplicación de la presente invención, pudiendo
dichos pasos invertirse, repetirse u omitirse, dentro de una
secuencia, el número de veces que sea necesario.

85 Las ventajas primordiales del presente procedimiento es
triban en la facilidad de obtención de éteres poliólicos "he
chos a medida" para una aplicación determinada mediante la -

386539



combinación o repetición de los pasos indicados dentro de una secuencia de síntesis.

90 Sin que ello presuponga una limitación en su aplicación vamos a considerar algunos ejemplos de aplicación de esta invención.

Ejemplo I

Eter glicérico

95 En un balón de 250 ml de capacidad se colocan 23 g. de KOH y 15,3 g. de agua. A la disolución formada se agregan 23 g. de alcohol alílico y se calienta la mezcla a 42-45°C durante 30 minutos. Se añaden gota a gota 43 g. de bromuro de alilo y, después de la completa adición (30 minutos), se continúa la agitación y la calefacción durante una hora y media. Se enfría la mezcla de reacción y se decanta la capa acuosa. La capa etérea se lava repetidas veces con agua, se seca sobre CaCl_2 y se destila. El rendimiento de éter es del 61%.

105 En un erlenmeyer se mezclan 5 g. de éter alílico, 12,6 ml de H_2O_2 del 30% y 28,1 ml de ácido fórmico del 80%. La mezcla de reacción se mantiene a 40°C durante unas 4 horas, se concentra entonces al vacío ordinario y el residuo se trata con una disolución metanólica de NaOH. La suspensión se filtra, se concentra al vacío y el residuo se trata nuevamente con disolución metanólica de NaOH. Después de repetir el tratamiento indicado se obtuvieron 9 g. de aceite viscoso (100%), cuyo espectro RMN (en acetona) indicaba la ausencia de protones etilénicos.

115 5 g. de este producto hidroxilado crudo se acetilan con 16 g. de anhídrido acético y 30 ml de piridina, calentando a reflujo durante 16 horas. Después del tratamiento usual se aislan 5,1 g. de aceite oscuro (45-50%), que se destila en un horno de bolas. P. eb. (temp. horno) 54-55°C/0,01 mm; IR, ν_{max} (CCl_4) 2962, 1755, 1480, 1225 y 1050 cm^{-1} ; RMN, τ (CCl_4) 4,82 ($-\text{OCH}_2-\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}-$, quintuplete, J = 6 Hz, 2-H), 5,75 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$, absorción poco definida, 4-H), 6,35 ($\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-$, doblete, J = 6 Hz, 4-H) y 7,95 ($\text{CH}_3-\text{COO}-$, sin-

120



386539

glete, 12-H).

125

Análisis.- Calculado para $C_{14}H_{22}O_9$: C, 50,30; H, 6,63.
Encontrado: C, 50,15; H, 6,72.

Ejemplo II

2,3,4-Trihidroxi-1-(1'-gliceril)-butano

130

En un balón de 500 ml de capacidad se colocan 1,25 moles de KOH disueltos en 300 ml de agua, y se agrega una mezcla de 1,25 moles de alcohol propargílico y 1 mol de bromuro de alilo, calentándose la mezcla a 65°C durante 4 horas. Se separa la capa acuosa, se extrae con éter y los extractos etéreos se combinan con la capa orgánica, se lava con agua repetidas veces y se seca sobre $CaCl_2$. Se destila el éter, obteniéndose 62,1 g de éter alil propargílico (64% rendimiento).

135

140

En un matraz de tres bocas de fondo redondo, de 1000 ml de capacidad, provisto de agitador magnético y atmósfera de nitrógeno, se prepara bromuro de etilmagnesio a partir de 12,5 g (0,5 at. g) de torneaduras de magnesio y 71,4 g (0,6 moles) de bromuro de etilo, en 200 ml de THF anhidro. Se adicionan entonces lentamente 48 g (0,5 moles) de éter alil propargílico en 100 ml de THF a temperatura ambiente, observándose desprendimiento de etano. Después de la total adición se continúa la agitación durante 2 horas más. Se añade entonces, lentamente, una suspensión de 18 g. de trioxano en 100 ml de THF. Después de la adición se calienta la mezcla de reacción a 40°C durante 12 horas, se hidroliza con solución acuosa de cloruro amónico, se filtra y se concentra parcialmente para eliminar totalmente el THF. La emulsión resultante se extrae repetidas veces con éter, los extractos etéreos combinados se secan (Na_2SO_4) y se evaporan al vacío, dando 42,8 g. de un aceite ligeramente coloreado que se destila: p. eb. 62°C/0,3 mm., resultando 38 g. (61%) de alil 4-hidroxi-but-2-inil éter; IR $\nu_{max}(CCl_4)$ 3665, 3450, 3105, 2880, 1665, 1455, 1440, 1365, 1130, 1095, 1025 y 930 cm^{-1} ; RMN, $\tau(CCl_4)$ 3,7-4,3 (conjunto de 9 bandas, 1H), 4,55-4,9 (3 bandas con pequeñas escisiones de 1-2 Hz, 2-H) (estos dos grupos de bandas con característicos de los protones etilénicos del radical alilo) 5,8 (-O- \underline{CH}_2 -C=C-, singlete

145

150

155

160

386539



ancho, 4-H), 5,92 (-O-CH₂-CH=, doblete, J = 5 Hz, 2-H) y 6,12 (-O-H, singlete, posición variable, 1-H).

165 Análisis.- Calculado para C₇H₁₀O₂: C, 66,65; H, 7,99.
Encontrado: C, 66,61; H, 8,28.

170 A una suspensión de 2,79 g (0,73 moles) de alanato de litio en 100 ml de éter absoluto se le añade gota a gota una disolución de 5,44 g (0,043 moles) de alil 4-hidroxi-but-2-inil éter en 100 ml de éter, y la mezcla se calienta a reflujo durante 14 horas en atmósfera inerte. La mezcla de reacción se hidroliza cuidadosamente con agua, se filtra y el filtrado se seca (Na₂SO₄) y evapora a presión reducida. El residuo aceitoso resultante se destila p. eb. 52°C/0,3 mm, dando 4,4 g (80%) de alil 4-hidroxi-but-2-enil éter; IR ν_{\max} (CCl₄) 3620, 3400, 3080, 3010, 2920, 2860, 1645, 1450, 1420, 1360, 1095, 1060, 1005, 970 y -- 925 cm⁻¹; RMN, τ (CCl₄) 3,7-4,4 (9 bandas, la más importante a 4,16, 3-H), 4,5-4,9 (3 bandas con pequeñas escisiones de 1-2 Hz, 2-H), 5,98 (-O-CH₂-CH=, doblete, J = 5 Hz, 6-H) y 6,4 (-O-H, absorción poco definida y de posición variable, 1-H).

175 Análisis. Calculado para C₇H₁₂O₂: C, 65,60; H, 9,44.
Encontrado: C, 65,66; H, 9,41.

185 1,08 g de alil 4-hidroxi-but-2 enil éter se hidroxilan con 3 ml de H₂O₂ y 6 ml de ácido fórmico, tal como se describió anteriormente. Después del tratamiento usual, se comprobó la desaparición de las bandas etilénicas en el espectro de RMN, observándose, no obstante, bandas de formiato a τ 1,7 que indicaban que la hidrólisis del formiato intermedio en al hidroxilación había sido parcial. El producto se somete a hidrólisis ácida, refluendo una solución metanólica del producto conteniendo un 5% de cloruro de acetilo (equivalente a hidrólisis con HCl anhidro).
190 Después del tratamiento usual se aísla 1 g de aceite viscoso que se disuelve en 10 ml de piridina anhidra y se calienta a reflujo con 2,6 ml de anhídrido acético durante 24 horas. De esta mezcla de reacción se aíslan 0,8 g de un aceite negruzco, que se purifica por cromatografía sobre sílica gel (80 g de SiO₂Merck de 0,05-0,2 mm), elu--



- 200 yendo con una mezcla 4:1 de benceno-éter. Se separan una serie de fracciones homogéneas que dan una sola mancha - en la cromatografía en capa fina, que se reúnen dando - 0,3 g de producto del que, por destilación, se aísla el pentaacetato de 2,3,4-trihidroxi-1-(1'-gliceril)-butano.
- 205 P. eb. 100-105°C/0,01 mm (temp. horno); IR, ν_{\max} (CCl₄) - 2960, 1755, 1450, 1370, 1220 y 1050 cm⁻¹; RMN, τ (CCl₄) 4,78 y 5,25 (-CH-CH₂-O-, multipletes, 3-H), 5,75 y 6,32 (-CH-CH₂-O-, dobletes, 8-H) y 7,93 (CH₃-COO-, singlete, 15-H).
- 210 Análisis. - Calculado para C₁₇H₂₆O₁₁: C, 50,24; H, 6,64. Encontrado: C, 50,35; H, 6,54.

Ejemplo III

Eter 2,3,4-trihidroxibutílico

- 215 En un balón de 250 ml de capacidad se colocan 28 g de KOH disueltos en agua suficiente para dar una solución al 60%. Esta solución se calienta a 60°C y se agrega una mezcla de 28 g de alcohol propargílico y 47,6 g de bromuro de propargilo, en el transcurso de unos 30 minutos. Después de la total adición se deja la mezcla de reacción durante 20 minutos más. Se enfría, se decanta la capa acuosa, - se extrae con éter, y los extractos combinados se lavan con agua repetidas veces, se secan sobre CaCl₂ y se destila a 145 mm, pasando a 74,5-75°C el éter propargílico (63% rendimiento).
- 220
- 225 Se prepara bromuro de etilmagnesio a partir de 8,2 g de magnesio (0,32 at. g) y 45,15 g de bromuro de etilo (0,35 moles) en 100 ml de THF anhidro. Se añade entonces una disolución de 12,53 g (0,153 moles) de éter propargílico en 100 ml de THF anhidro, y el reactivo de Grignard acetilénico formado se hace reaccionar con 10,5 g de trioxano en 100 ml de THF. Después del tratamiento usual se aíslan 18,9 g de 4-hidroxi-2-anil éter crudo, que debe emplearse directamente sin purificar ya que se descompone explosivamente al intentar destilarlo a 115-120°C y a un vacío de 0,3 mm. 7,2 g de 4-hidroxi-but-2-inil éter crudo se tratan con 3,9 g de alanato de litio en 200 ml de
- 230
- 235

386539



- 240 éter absoluto. Después del tratamiento usual se aislan 6,5 g de un aceite viscoso rojizo que, por destilación dan 2,3 g de 4-hidroxi-but-2-enil éter, p. eb. 133°C/0,22 mm; NMR τ (DCCl₃) 4-4,2 (-CH₂-CH=CH-CH₂-aparente - quintuplete con escisiones de 2Hz, 4-H), 5,8-5,95 (-O-CH₂-CH=, conjunto formado por un doble doblete escindido a su vez en 1-2 Hz, 8-H) y 6,3 (-O-H, banda poco definida y de posición variable, 2-H).
- 245 1,5 g de 4-hidroxi-but-2-enil éter se hidroxilan en la forma habitual, controlándose la desaparición de los protones etilénicos y las bandas de formiato por RMN. Se obtienen 2,1 g de un aceite ligeramente coloreado - que se caracteriza como éter 2,3,4-trihidroxibutílico y se acetila refluyendo con 4,6 g de anhídrido acético en 15 ml de piridina anhidra. Después del tratamiento usual se obtienen 2,3 g del hexaacetato crudo del 2,3,4-trihidroxibutil éter, que se purifica por cromatografía en columna de sílica gel (93 g de SiO₂ Merck). Eluyendo con - benceno-éter (9:1) se obtienen 0,4 g de producto cristalino que recristalizado de CCl₄ da el hexaacetato puro - de p.f. 79-80°C; IR, ν_{\max} (KBr) 1740, 1455, 1380, 1250, 1210, 1065, 1020, 930 y 845 cm⁻¹; RMN, τ (CCl₄) 4,67 (-CH₂-CH-OAc-CH₂-, absorción compleja, 4-H), 5,65 (-CH-CH₂-O-, dobletes acumulados, 8-H) y 7,9 (CH₃-COO-, singlete, 18-H).
- 255
- 260 Análisis.- Calculado para C₂₀H₃₀O₁₃: C, 50,20; H, 6,32. Encontrado: C, 50,40; H, 6,12.

Ejemplo IV

2,3,4,5-Tetrahidroxi-1,6-di-(1'-gliceril)-hexano

- 265 Se hace burbujear oxígeno a través de una disolución de 4,95 g (0,0495 moles) de cloruro cuproso y 5,94 g - (0,0495 moles) de tetrametilendiamina en 400 ml de acetona agitando vigorosamente. Después de 15 minutos se añaden, gota a gota, 56 g (1 mol) de alcohol propargílico -
- 270 en 260 ml de acetona aumentando la temperatura hasta unos 42°C. Después de finalizar la adición se mantiene la mezcla de reacción en las mismas condiciones durante 30 minutos más, se evapora entonces la acetona y se hidroliza



275 con una disolución de 45 ml de HCl conc. en 120 ml de
 agua. Se extrae la mezcla repetidas veces con éter; los
 extractos etéreos reunidos se lavan con agua, se secan
 (CaCl₂) y evaporan al vacío ordinario dando 50,92 g de
 un producto sólido que contiene sales de cobre ocluí--
 280 das y que se purifica disolviéndolo en éter y cromato-
 grafiándolo a través de 30 g de sílica. Se aislan así,
 49 g de 1,6-dihidroxi-hexa-2,4-diino, p.f. 110°C.

285 A una disolución de 3,6 g del producto anterior en
 50 ml de THF anhidro se le añade una suspensión de 3,10
 g de alanato de litio en 100 ml de THF, y la mezcla de
 reacción se calienta a reflujo durante 18 horas. Después
 del tratamiento usual se aislan 3,2 g de un sólido li-
 geramente amarillo, de p. f. 105°C, que da una sola man-
 cha en la cromatografía en capa fina y que se caracteri-
 za como 1,6-dihidroxi-hexa-2,4-dieno.

290 A una suspensión de 1,92 g de NaOH(0,08 moles) en -
 100 ml de éter absoluto se le adiciona lentamente 3,2 -
 g (0,03 moles) de 1,6-dihidroxi-hexa-2,4-dieno en 100 -
 ml de éter absoluto, y la mezcla se calienta a reflujo,
 en atmósfera de nitrógeno, durante 10 horas. Se añade -
 295 entonces una disolución de 12,1 g de bromuro de alilo -
 en 50 ml de éter absoluto. Después de calentar a reflujo
 durante 36 horas, se separan las sales por filtración, -
 se lava el precipitado repetidas veces con éter, y los
 extractos etéreos combinados se secan (Na₂SO₄) y se eva-
 300 poran a presión reducida, quedando 1,4 g (19%) de un acei-
 te que se destila para dar el 1,6-dialiloxi-hexa-2,4-
 dieno, p. eb. 57°C/0,02 mm; λ_{max}(EtOH) 232 nm (ε = 13.000);
 IR, ν_{max}(CCl₄) 3100, 2940, 2865, 1650, 1458, 1425, 1355,
 1100, 990 y 930 cm⁻¹; RMN, τ (CCl₄) 3,6-5 (absorción com-
 305 plexa, protones etilénicos, 10-H) y 6,05 (-O-CH₂-CH=, do-
 blete, J = 5 Hz, a su vez con escisiones de 1-2 Hz, 8-H).

Análisis.- Calculado para C₁₂H₁₈O₂: C, 74,19; H, 9,34.
 Encontrado: C, 74,54; H, 9,07.

310 7,4 g de 1,6-dialiloxi-hexa-2,4-dieno se hidroxilan
 con 18,6 g de H₂O₂ del 30% y 41,4 ml de ácido fórmico -
 del 80%, aislándose, después del tratamiento usual, 12,4 g

386539



de 2,3,4,5-tetrahidroxi-1,6-di-(1'-gliceril)-hexano cru-
do (67%). Tratamiento de este producto con 60 g de anhí-
drido acético y 100 ml de piridina dan 13 g de acetato.

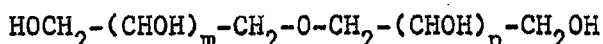
315 Una muestra de 1,8 g de acetato se purifica por cro-
matografía en columna de sílica gel (90 g de SiO₂ Merck),
eluyendo con benceno-éter (9:1) y controlándose la pure-
za de las distintas fracciones por cromatografía en ca-
pa fina. Las fracciones homogéneas se reúnen y evaporan,
320 dando 0,32 g de un aceite que se filtra en un horno de
bolas, obteniéndose el octaacetato de 2,3,4,5-tetrahidro-
xi-1,6(1'-gliceril)-hexano, p. eb. 95-100°C (tem. horno)
/0,01 mm; IR, ν_{max}(CCl₄) 2950, 1755, 1440, 1370, 1220, y
1050 cm⁻¹; RMN, τ(CCl₄) 4-4, 8 (-CH-O, multiplete, 6-H),
325 5,7-5,85(-O-CH₂-CH, dobletes acumulados, 12-H) y 7,95
(CH₃-COO-, singlete, 24-H).

Análisis.- Calculado para C₂₈H₄₂O₁₈: C, 50,44; H, 6,35.
Encontrado: C, 50,48; H, 6,54.

REIVINDICACIONES

330 Se reivindica como nueva y de la propia invención la
propiedad y explotación exclusiva de:

1) "Procedimiento para la preparación por síntesis -
de éteres poliolicos superiores", de fórmula general:



335 y



donde m-r pueden adoptar cualquier valor entero comprendido
dentro del intervalo 0-10, pudiendo ser los valores adopta-
dos iguales o distintos entre sí, y que consiste esencial-
mente en la condensación de haluros de alilo y propargilo con
alcoholes apropiados en medio alcalino, dimerización oxida-
tiva de los acetilenos terminales formados y/u homologación
con formaldehído, seguido de hidrogenación selectiva de los
triples enlaces a dobles enlaces e hidroxilación final to-
tal de los dobles enlaces, pudiendo dichos pasos menciona-
dos invertirse, repetirse u omitirse alguno de ellos dentro
de una secuencia de síntesis determinada.

340

345

386539



350 2) "Procedimiento para la preparación por síntesis -
de éteres poliolicos superiores", según la reivindicación
1, caracterizado además, porque la mencionada condensa-
ción entre haluros de alilo y propargilo con alcoholes -
apropiados se efectúa en presencia de una base como un -
hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, preferente
mente hidróxido potásico, en disolventes polares como -
355 agua o apolares como dioxano, o en mezclas de ellos.

360 3) "Procedimiento para la preparación por síntesis -
de éteres poliolicos superiores", según reivindicación -
anterior y caracterizado además porque la mencionada con-
densación entre haluros de alilo o propargilo con los al-
coholes apropiados se efectúa en presencia de bases no -
hidroxílicas tales como hidruro sódico en presencia de -
disolventes apolares tales como éter etílico.

365 4) "Procedimiento para la preparación por síntesis -
de éteres poliolicos superiores", según reivindicaciones
anteriores y caracterizado además porque la mencionada -
condensación entre haluros de alilo o propargilo con al-
coholes apropiados, se efectúa haciendo pesar la mezcla
de reactivos a través de una columna de alúmina u otro -
absorbente impregnado de un hidróxido de metal alcalino,
370 alcalinotérreo y otro agente básico apropiado preferente
mente hidróxido potásico.

375 5) "Procedimiento para la preparación por síntesis -
de éteres poliolicos superiores", según reivindicaciones
anteriores y caracterizado además porque la mencionada -
dimerización oxidativa de los grupos acetileno terminales,
se efectúa en presencia de oxígeno y sales metálicas, ta-
les como haluros de cobre, que actúan como catalizador, y
un agente capaz de dar complejos de tipo quelato con es-
tos catalizadores, tal como tetremetilendiamina, en pre-
sencia de disolventes polares, como la acetona.

380
385 6) "Procedimiento para la preparación por síntesis -
de éteres poliolicos superiores", según reivindicaciones
anteriores caracterizado además porque la mencionada homo-
logación con formaldehido, se efectúa mediante la forma-
ción previa de un derivado organometálico de un grupo -

386539



acetileno terminal, preferentemente el organomagnésico, seguida de la reacción de este derivado con formaldehído, en un disolvente aprótico tipo éter.

390 7) "Procedimiento para la preparación por síntesis de éteres poliolicos superiores", según reivindicaciones anteriores caracterizado además porque la mencionada hidrogenación selectiva de los triples enlaces a dobles enlaces, se efectúa por la acción de hidruros metálicos, como el alanato de litio, en disolventes apróticos, tales como éter o dioxano, a temperaturas que oscilan desde la ambiente, a la de reflujo del disolvente utilizado y por un tiempo de reacción que oscila entre unas y varias horas, preferentemente de 6 a 12 horas.

400 8) "Procedimiento para la preparación por síntesis de éteres poliolicos superiores", según las reivindicaciones anteriores, y caracterizado además porque la mencionada hidrogenación selectiva de triples enlaces a dobles enlaces se efectúa por hidrogenación catalítica sobre catalizadores tipo Lindlar.

405 9) "Procedimiento para la preparación por síntesis de éteres poliolicos superiores", según reivindicaciones anteriores caracterizado además porque la hidroxilación total de los dobles enlaces se logra por cualquier método conocido en la práctica de síntesis orgánica, preferentemente con H_2O_2 y ácido fórmico seguido de hidrólisis alcalina o ácida de los ésteres intermedios formados.

410 10) "Procedimiento para la preparación por síntesis de éteres poliolicos superiores", tal y como se describe en el cuerpo de esta Memoria, que consta de trece pá

415



386539



ginas escritas por una sola cara.

Madrid, 17 de diciembre de 1.970.

