



PATENTE DE INVENCION

Case 130-3520.

3700/RA/HP.

403362

403.362

Int. Cl.²: C07C, C07D // A01N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE (TIO)ESTERES INSATURADOS

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

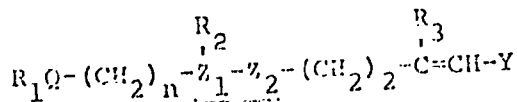
La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de (tio)ésteres no saturados.

La presente invención proporciona compuestos de fórmula I,

BAD ORIGINAL

405362

150-3920



I

en donde R₁ es alquilo de 1 a 10 átomos de carbono;

alqueno de 3 a 10 átomos de carbono;

alquínilo de 3 a 10 átomos de carbono;

cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono;

cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono

sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de

carbono; cicloalqueno de 5 a 7 átomos de carbono;

cicloalqueno de 5 a 7 átomos de carbono

sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

cicloalquil-(de 3 a 6 átomos de carbono)alqueno

(de 1 a 4 átomos de carbono); un anillo cicloalquil

(de 3 a 6 átomos de carbono)alqueno(de 1 a 4

átomos de carbono) sustituido por alquilo de 1 a 4

átomos de carbono; cicloalquénil (de 5 a 7 átomos

de carbono)alqueno(de 1 a 4 átomos de carbono);

o un anillo cicloalquénil(de 5 a 7 átomos de

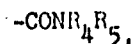
carbono)alqueno(de 1 a 4 átomos de carbono)

sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R₂ y R₃, que son iguales o diferentes, son, cada una,

hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

Y es ciano,



en donde R₄ y R₅, que son iguales o diferentes,

son, cada una, hidrógeno o alquilo de 1 a 4

átomos de carbono, o

403362



5

R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno constituyen un heterociclo de 5 ó 6 miembros que contiene o un átomo de nitrógeno en el anillo o un átomo de nitrógeno en el anillo y un átomo de oxígeno en el anillo, por ejemplo, pirrolidina, piperidina o morfolina;



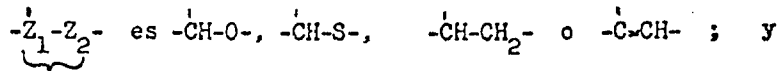
en donde R₆ es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;



10

en donde R₇ es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;

Q es oxígeno o azufre;



n es un número entero de 1, 2 o 3, siempre que cuando Y es -COOR₆, R₃ es alquilo.

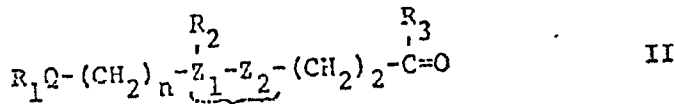
15

Cuando cualquiera de los símbolos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son grupos alifáticos de más de 2 átomos de carbono, éstos pueden ser de cadena recta o ramificada.

20

La presente invención proporciona asimismo procedimientos para la producción de un compuesto de fórmula I, caracterizados por el hecho de que:

se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,



en la que R₁, R₂, R₃, Q, $\overset{|}{-Z_1-Z_2-}$ y n son tales como arriba definidas,



con un reactivo de Wittig o de Wittig-Horner, por ejemplo,
con un compuesto de fórmula III,

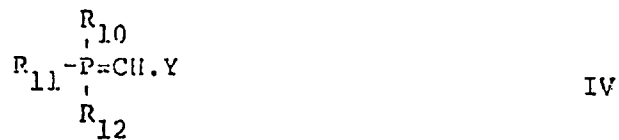


en la que Y es tal como arriba definida y

5 R_8 y R_9 , que son iguales o diferentes, son,
cada una, fenilo, alcoxi de 1 a 4 átomos de
carbono o ariloxi (por ejemplo feniloxi o
toluiloxi),

10 en presencia de una base fuerte (es decir, bajo condiciones de
Wittig-Horner - Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie,
Ed. E. Müller, tomo V/1c, página 603 [1970]), o

con un compuesto
de fórmula IV.



en la que Y es tal como arriba definida y

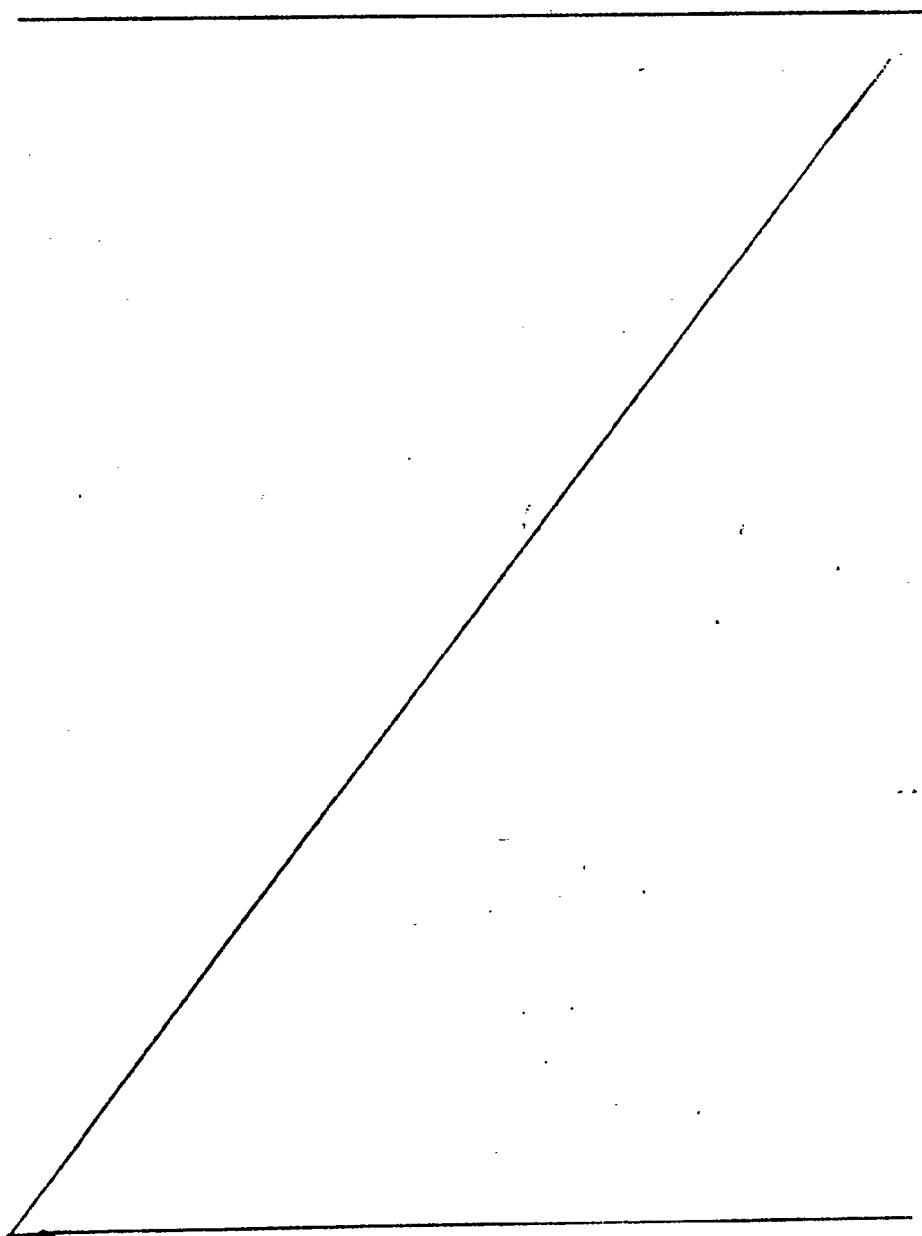
15 R_{10} , R_{11} y R_{12} son, cada una, arilo (por ejemplo
fenilo, alquilfenilo, tal como fenilo en la
posición meta sustituido por metilo, etilo,
n-propilo, o i-propilo, alcoxilfenilo tal como
fenilo en la posición para sustituido por
metoxi, etoxi, n-propoxi o i-propoxi, o fenilo

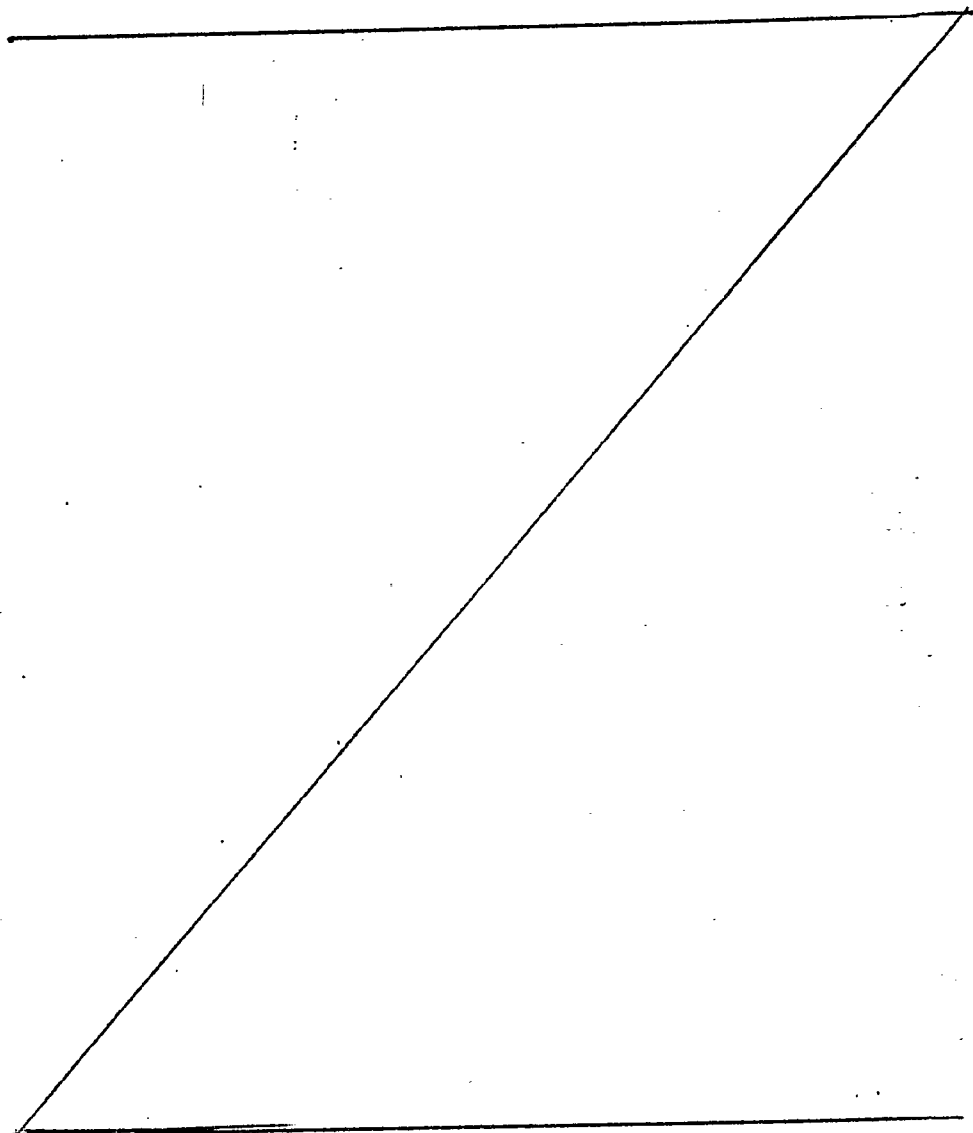
403362

130-3520



sustituido por cloro o bromo, tal como fenilo
en la posición para sustituido por cloro) o
dialquilamino de 2 a 8 átomos de carbono,





El procedimiento puede efectuarse, por ejemplo, tal como sigue:

A un compuesto de fórmula III se puede añadir, preferentemente con agitación y convenientemente a temperatura ambiente, una

403362



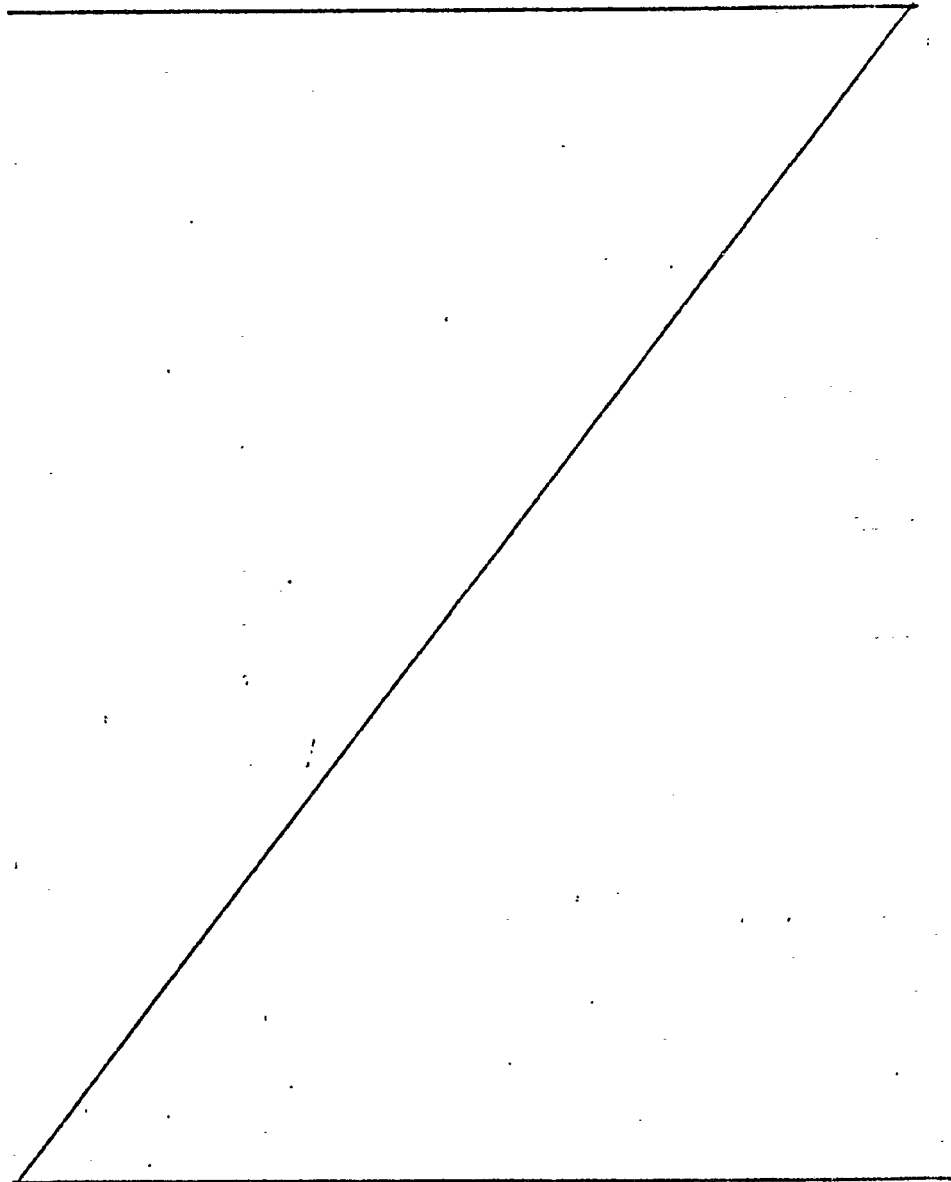
base fuerte, tal como hidruro de sodio, en; por ejemplo, un éter,
tal como 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, éter dietílico o
dioxano, o una amida, tal como dimetilformamida, en forma de un
disolvente o en forma de un medio de suspensión, o butóxido terc.
5 de potasio en, por ejemplo, benceno, tolueno o tetrahidrofurano como
un disolvente o un medio de suspensión, o un alcóholato de sodio en,
por ejemplo, dimetilformamida como un disolvente o un medio de sus-
pensión. Se puede agitar la mezcla en el transcurso de aproximada-
mente 8 horas y añadir luego un compuesto de fórmula II en un disol-
10 vente, convenientemente el cual usado para la base fuerte. Se puede
agitar la mezcla en el transcurso de aproximadamente 20 horas, con-
vientemente a temperatura ambiente; a continuación se puede añadir
con el enfriamiento. La elaboración ulterior puede efectuarse de
manera convencional, por ejemplo mediante extracción con benceno.

15 El procedimiento también puede efectuarse, por ejemplo,
tal como sigue:

Se puede reaccionar un compuesto de fórmula II, en un
disolvente, tal como un éter, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano,
con un compuesto de fórmula IV, preferentemente a una temperatura eleva-
da, por ejemplo a la temperatura de reflujo, convenientemente durante
20 un período prolongado, por ejemplo durante aprox. 24 horas. En algunas
circunstancias, se puede producir el compuesto de fórmula IV con-
venientemente in situ. La elaboración ulterior puede efectuarse de
manera usual.

- 8 -
403362

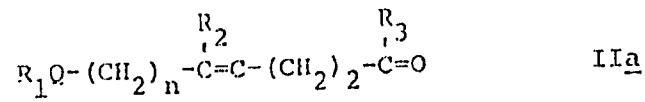
130-3520



El compuesto de fórmula II, empleado como material inicial en el procedimiento arriba indicados, puede producirse tal como sigue:



a') Los compuestos de fórmula IIa,

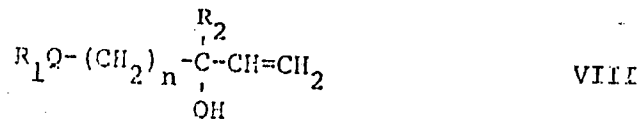


en la que R_1, R_2, R_3, Q y n son tales como arriba definidas,

pueden producirse mediante reacción de un compuesto de fórmula

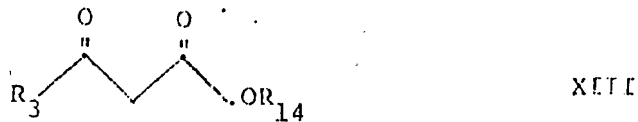
5

VIII,



en la que R_1, R_2, Q y n son tales como arriba definidas,

con un compuesto de fórmula XIII,



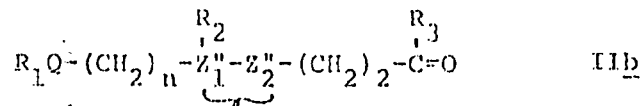
en la que R_3 es tal como arriba definida y

R_{14} es metilo o etilo,

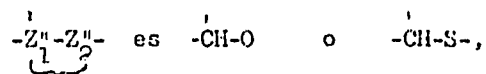
10

de manera de por sí conocida.

b') Los compuestos de fórmula IIb,



en la que R_1, R_2, R_3, Q y n son tales como arriba definidas y

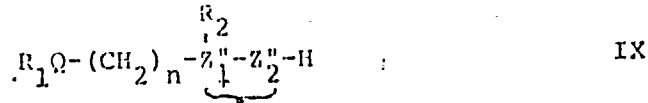


403362

130-5528



pueden producirse mediante eterificación de un compuesto de fórmula IX,



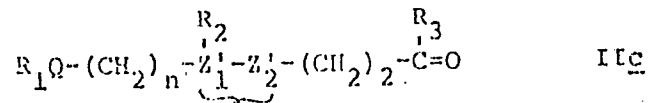
en la que $R_1, R_2, Q, \underbrace{Z_1''-Z_2''}_{|}$ y n son tales como arriba definidas,

5 con un compuesto de fórmula X,



en la que R_3 es tal como arriba definida, de manera de por sí conocida.

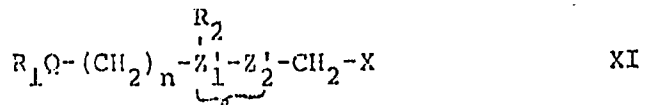
c') Los compuestos de fórmula IIc,



en la que $R_1, R_2, R_3, Q, \underbrace{Z_1'-Z_2'}_{|}$ y n son tales como arriba definidas,

10

pueden producirse mediante reacción de un compuesto de fórmula XI,



en la que $R_1, R_2, Q, \underbrace{Z_1'-Z_2'}_{|}$, n y X son tales como arriba definidas,

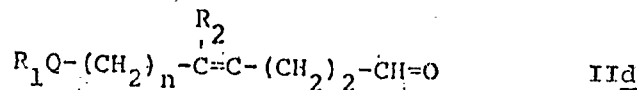
15

con un compuesto de fórmula XIII con subsiguiente hidrólisis y descarboxilación de manera de por sí conocida.

403362

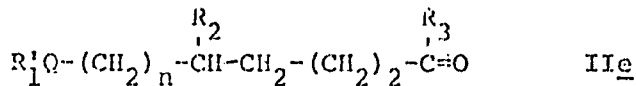


d') Los compuestos de fórmula IIId,



5 en la que R₁, R₂, Q y n son tales como arriba definidas, pueden producirse mediante reacción de un compuesto de fórmula VIII, con un éter alquilvinílico de 3 a 7 átomos de carbono, en presencia de un acetato mercúrico. La reacción puede efectuarse a una temperatura elevada y en el transcurso de un período pro-
longado, por ejemplo 4 días, con redistribución subsiguiente, con calentamiento a una temperatura de, por ejemplo, 160-190°, en el transcurso de, por ejemplo, 1 a 2 horas.

10 e') Los compuestos de fórmula IIe,

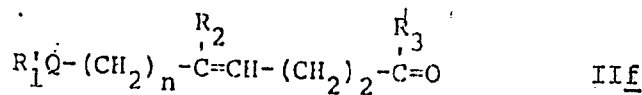


15 en la que R₁ es alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; cicloalquil(de 3 a 6 átomos de carbono) alquileno(de 1 a 4 átomos de carbono); o un anillo cicloalquil(de 3 a 6 átomos de carbono)alquileno(de 1 a 4 átomos de carbono) sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de car-



hono; y

R_2 , R_3 , Q y n son tales como arriba definidas, pueden producirse mediante hidrogenación catalítica de un compuesto de fórmula IIf,



5 en la que R_1^1 , R_2 , R_3 , Q y n son tales como arriba definidas, de manera usual.

Los compuestos de fórmula VIII pueden producirse, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto de fórmula XII,



10 en la que R_1 , R_2 , Q y n son tales como arriba definidas, con cloruro o bromuro de magnesio vinílico.

Los compuestos de las fórmulas III, IV, V, VI, VII, IX, X, XI, XII y XIII son conocidos o pueden producirse de manera análoga a la descrita en el procedimiento para la producción de los compuestos conocidos.

15 Los compuestos de fórmula I son aceites incoloros. Pueden caracterizarse y purificarse de manera normal, por ejemplo purificación mediante destilación o cromatografía.

403362



Los compuestos de fórmula I ejercen un efecto inhibitor sobre el desarrollo de los insectos

Dysdercus Fasciatus (chinche rojo del algodón) y Prodenia littura (oruga defoliante del algodón)

5 de un estado de desarrollo de los mismos al siguiente. Dicho efecto puede causar la muerte, reducir la ovogénesis o inhibir la copulación, tal como lo indican los Tests siguientes:

Test 1: Acción insecticida sobre larvas de Dysdercus fasciatus (chinche rojo del algodón)

10 Se impregna papel-filtro con una solución de un compuesto de fórmula I:

a) [9-butoxi sec.-3,7-dimetil]2,6-nonadienoato de metilo,

b) 9-butoxi sec.-3,7-dimetil-2,6-nonadien-1-nitrilo,

y

15 c) [9-isopropoxi-3,7-dimetil]2,6-nonadienoato de metilo,

a una concentración de 0,1 mg/cm².

20 Se forra una caja de poliestirol (200 x 100 x 85 mm) con el papel-filtro tratado de esta manera. En dicha caja se introduce un papel-filtro plegado, impregnado asimismo, en el que se han colocado aproximadamente 30 larvas de Dysdercus fasciatus en la cuarta fase de larvas. Como alimento se administran semillas de algodón y un recipiente con bebida. Al cabo de 10 días se indica la mortalidad. Una acción insecticida queda mostrada.

403362



Test 2: Efecto sobre el desarrollo de larvas de *Prodenia-littura*
(oruga defoliante del algodón) en adultos.

Se impregna papel-filtro con una solución de un compuesto de fórmula I, por ejemplo:

- 5 a) [9-butoxi sec.-3,7-dimetil]2,6-dienoato de metilo y
b) [9-isopropoxi-3,7-dimetil]2,6-nonadienoato de metilo,
? en una concentración de 0,1 mg/cm. Con el papel-filtro así tratado se forran divisiones de un tamaño de 5,5 x 5,5 cm de una caja de plástico. En cada una de estas divisiones se coloca un gorgojo de
10 *Prodenia littura* en la tercera o cuarta fase de larvas, alimentándolas con un alimento artificial. Se conservan los insectos a una temperatura de 25°. Se indica el número de adultos que se han desarrollado normalmente después de 21 días. Se encuentra que la velocidad del desarrollo ha de ser sustancialmente controlada.

15 Además, los compuestos de fórmula I tienen una toxicidad leve en animales de sangre caliente.

Por lo tanto, los compuestos de fórmula I están indicados para usarse como insecticidas, por ejemplo en la protección de plantas.

20 Se ha de entender que el término "insecto" tal como se lo usa aquí, está empleado en un sentido amplio y puede incluir clases de organismos relacionados con la clase de los insectos, como los nemátodos, o similares a éstos. El término "insecticida", tal como se usa en esta Memoria, debería entenderse en este sentido.

403362



Para el uso arriba mencionado, la cantidad aplicada a un lugar que ha de ser tratado variará, naturalmente, dependiendo del compuesto empleado, del modo de aplicación, de las condiciones del ambiente, así como de los insectos que han de ser combatidos. Con respecto a la protección de plantas, sin embargo, la cantidad de un compuesto de fórmula I indicada para la aplicación a un lugar plantado es entre 1 y 4 kilogramos/hectárea.

Los compuestos pueden emplearse al lugar mediante los equipos de aplicación y métodos convencionales, por ejemplo, mediante rocío, pulverización o espolvoreo,

Las composiciones pueden contener un compuesto de fórmula I en mezcla con soportes insecticidas, diluyentes insecticidas y/o adyuvantes insecticidas en forma sólida o líquida, por ejemplo, en la forma de polvos para pulverización y espolvoreo, granulados, líquidos para pulverización y aerosoles.

Las formas sólidas pueden contener diluyentes y soportes tales como tierra de diatomeas, bentonita y piedra pómez. Los polvos húmedos aplicados como suspensión en agua, también pueden contener adyuvantes, por ejemplo agentes tensioactivos tales como agentes humectantes y agentes dispersibles y agentes de adhesión, por ejemplo, derivados de celulosa. Los granulados se producen revistiendo o impregnando materiales de soporte granulados tales como piedra pómez, cal, atapulgita y caolinita con los compuestos.



Las formas líquidas pueden contener los diluyentes y soportes no fitotóxicos, tales como alcoholes, éteres glicólicos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo xileno, alquilnaftalenos y otros destilados de petróleo. Los concentrados emulsionables pueden contener adyuvantes, tales como agentes tensioactivos, por ejemplo humectantes y emulsificantes tales como éteres poliglicólicos formados por reacción de óxido de alquileo con alquifenoles, mercaptanos o alcoholes de alto peso molecular. Se pueden incluir como disolventes auxiliares también disolventes orgánicos apropiados, por ejemplo cetonas, hidrocarburos aromáticos, facultativamente halogenados, y aceites minerales.

Aparte de los soportes, diluyentes y adyuvantes arriba mencionados, se pueden incluir también otros adyuvantes tales como estabilizadores ultravioletas, agentes de desactivación (destinados para preparaciones sólidas en soportes tensioactivos), agentes para mejorar las propiedades de adhesión en superficies tratadas, agentes anticorrosivos, agentes antiespumosos y pigmentos.

Las formulaciones (preparaciones concentradas) contienen, por lo general, entre el 2 y el 50%, preferentemente entre el 5 y el 50% en peso de la sustancia activa.

Las formas de aplicación (caldos listos para empleo) contienen generalmente por lo menos el 0,01% y preferentemente entre el 0,1 y el 20% en peso de la sustancia activa.

403362



130-3529

Ejemplos de preparaciones concentradas que contienen las sustancias activas se describen más adelante.

a) Formulación emulsionable

5 Se mezclan 25 partes en peso de un compuesto de fórmula I junto con 25 partes en peso de éter isooctilfenildecaglicólico y 50 partes en peso de xileno, con lo cual se obtiene una solución clara que puede emulsionarse fácilmente en agua. Se puede diluir el concentrado en agua hasta obtener la concentración deseada.

10 b) Formulación emulsionable

Se mezclan 25 partes en peso de un compuesto de fórmula I junto con 30 partes en peso de éter isooctilfeniloctaglicólico y 45 partes en peso de una fracción de petróleo con un P.E. de 210-280° ($D_{20} : 0,92$). El concentrado puede diluirse en agua hasta obtener la concentración deseada.

c) Formulación emulsionable

20 Se mezclan 50 partes en peso de un compuesto de fórmula I junto con 50 partes en peso de éter isooctilfeniloctaglicólico. Se obtiene un concentrado claro que puede emulsionarse fácilmente y diluirse en agua hasta proporcionar la concentración deseada.



Los compuestos de fórmula I preferidos son, por lo general, tales compuestos, en donde

R_1 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono,

R_2 y R_3 , que son iguales o diferentes, son, cada una,

5 hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

Q es oxígeno,

Z_1-Z_2 es $-CH-O-$, $-CH-CH_2-$ o $-C=CH-$,

Y es ciano; $COOR_6$, en donde R_6 es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; o COR_7 , en donde R_7 es alquilo de 1 a 5

10 átomos de carbono y

n es un número entero de 1, 2 ó 3.

Compuestos específicos preferidos son

[9-butoxi sec.-3,7-dimetil]2,6-nonadienoato de metilo,

9-butoxi sec.-3,7-dimetil-2,6-nonadien-1-nitrilo y

15 [9-isopropoxi-3,7-dimetil]2,6-nonadienoato de metilo.

Los Ejemplos siguientes ilustran la producción de los compuestos de fórmula I, sin limitar de modo alguno el alcance de la invención. Las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Allí donde se indica la concentración en %, esto quiere decir porcentaje

20 en peso. Allí donde se indica la presión en mm, esto quiere decir mm/Hg.



EJEMPLO 1: [9-Butoxi sec.-3,7-dimetil]-2,6-nonadienoato de metilo

1.31 g (0,03 molécula-gramo) de una emulsión de hidruro de sodio al 55% en aceite mineral se lavan con hexano y se suspenden en 45 cc de 1,2-dimetoxi etano en una atmósfera de nitrógeno. Se añaden a una temperatura de 20-25° durante 1 hora y con agitación 6,3 g (0,03 molécula-gramo) de (0,0-dietil-fosfono)acetato de metilo. Después de 8 horas se añaden por gotas 4,24 g (0,02 molécula-gramo) de 8-butoxi sec.-6-metil-5-octen-2-ona en 6 cc de 1,2-dimetoxi etano y la mezcla se agita a una temperatura de 20-25° durante 20 horas. La elaboración se efectúa mediante la adición por gotas de 100 cc de agua con enfriamiento. La fase orgánica se extrae con benceno; el extracto de benceno se concentra mediante evaporación hasta 60 cc, se lo filtra a través de 30 g de óxido de aluminio (actividad II) y el filtrado se evapora. El residuo puede purificarse sobre gel de sílice mediante cromatografía [eluyente hexano/ester acético (9:1)], con lo cual se obtiene una mezcla de isómeros cis/trans de [9-butoxi sec.-3,7-dimetil]-2,6-nonadienoato de metilo.

$n_D^{20} = 1,4678$

Análisis:	$C_{16}H_{28}O_3$	Peso molecular:	268,4
Calculado:	C 71,6 %	H 10,5 %	O 17,9 %
Hallado:	71,9 %	10,2 %	18,3 %

403362



lugar de 8-butoxi sec.-6-metil-5-octen-2-ona y (0,0-dietil-fosfono)-acetato de etilo en lugar de (0,0-dietil-fosfono)-acetato de metilo.

$n_D^{20} = 1,4527$

Análisis: $C_{16}H_{30}O_3$

Peso molecular: 270,4

5	<u>Calculado</u>	C 71,1 %	H 11,2 %	O 17,7 %
	Hallado	71,6 %	11,2 %	17,7 %

EJEMPLO 5: [5-(1-butoxi sec.-3-pentiloxi)-3-metil]-2-pentenoato de metilo

El compuesto arriba indicado se sintetiza de manera

10 análoga a la descrita en el Ejemplo 1. La 4-(1-butoxi sec.-3-pentiloxi)-2-butanona, usada como material inicial en lugar de 8-butoxi sec.-6-metil-5-octen-2-ona, se produce de acuerdo con el Ejemplo 14.

$n_D^{20} = 1,4527$

Análisis: $C_{16}H_{30}O_4$

Peso molecular: 286,4

15	<u>Calculado</u>	C 67,1 %	H 10,6 %
	Hallado	68,0 %	10,7 %

EJEMPLO 6: [9-Isopropoxi-3,7-dimetil]-2-nonenoato de etilo

20 El compuesto arriba indicado se produce de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1 pero usando (0,0-dietil-fosfono)-acetato de etilo en lugar de (0,0-dietil-fosfono)-acetato de metilo y 8-Isopropoxi-6-metil-2-octanona en lugar de 8-butoxi sec.-6-metil-5-octen-2-ona.



403362

$n_D^{20} = 1,4552$

Análisis: $C_{16}H_{30}O_3$

Peso molecular: 270,4

<u>Calculado</u>	C	71,1 %	H	11,2 %	O	17,7 %
------------------	---	--------	---	--------	---	--------

Hallado		70,7 %		10,8 %		18,4 %
---------	--	--------	--	--------	--	--------

5 EJEMPLO 7: 10-Isopropoxi-8-metil-3,7-decadien-2-ona

1,84 g (0,01 molécula-gramo) de 7-isopropoxi-5-metil-4-heptenal y 3,18 g (0,01 molécula-gramo) de trifenil-acetil metileno fosforano (P.F. 199,5-201,5°), producidos de acuerdo con D.B. Denney y S.T. Ross, J.Org. Chem. 27, 998 [1962], se hierven conjuntos bajo

10 reflujo durante 24 horas en 30 cc de tetrahidrofurano. El tetrahidrofurano se evapora luego, el residuo se recoge en hexano y se lo separa mediante filtración de la parte insoluble y el hexano se evapora. El residuo aceitoso puede purificarse mediante cromatografía sobre gel de sílice con benceno/metanol 96:4. Se obtiene 10-isopropoxi-8-metil-3,7-

15 decadien-2-ona pura.

$n_D^{20} = 1,4716$

Análisis: $C_{14}H_{24}O_2$

Peso molecular: 224,3

<u>Calculado</u>	C	75.0 %	H	10,8 %
------------------	---	--------	---	--------

Hallado		75.1 %		10,9 %
---------	--	--------	--	--------



403362

EJEMPLO 8: 9-Butoxi sec.-3,7-dimetil-2,6-nonadien-1-nitrilo

A una suspensión de 0,48 g (0,01 molécula-gramo) de una dispersión de hidruro de sodio al 50% en 25 cc de 1,2-dimetoxi etano absoluto se añaden por gotas a una temperatura de 25°, 1,77 g (0,01 molécula-gramo) de 0,0-dietilciano metilo fosfonato. Después de 5 agitar la mezcla a 25° durante 2 horas se le añaden 2,12 g (0,01 molécula-gramo) de 8-butoxi-sec.-6-metil-5-octen-2-ona y a continuación se agita la mezcla durante el transcurso de 18 horas a 25°. 50 cc de éter y 150 cc de agua se añaden luego y la fase acuosa se extrae con 10 éter. El extracto de éter se lava con una solución saturada de cloruro sódico, se lo seca con sulfato sódico y se lo evapora. El residuo se cromatografía sobre gel de sílice con cloroformo como eluyente, con lo cual se obtiene el 9-butoxi sec.-3,7-dimetil-2,6-nonadien-1-nitrilo en forma de un aceite incoloro que consiste de partes aproximadamente 15 iguales de los isómeros cis y trans.

$n_D^{20} = 1,4720$

Análisis: $C_{15}H_{25}NO$

Peso molecular: 255,4

Calculado C 76,5 %

H 10,7 %

N 6,0 %

Hallado 77,0 %

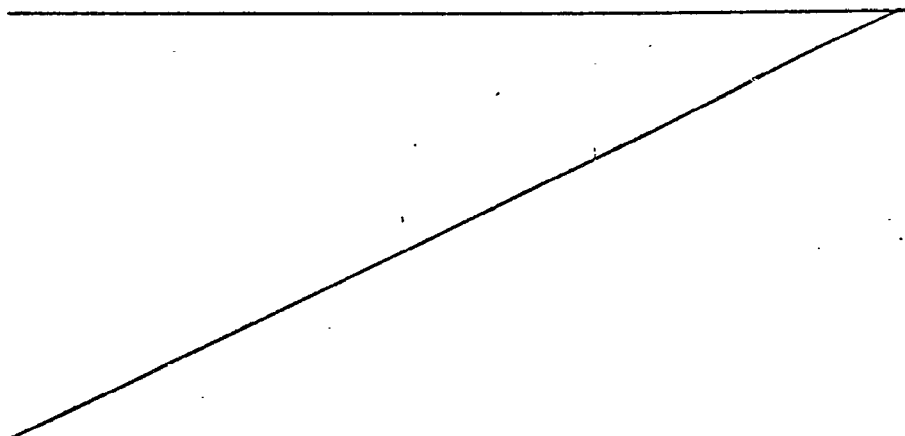
10,9 %

5,6 %

20 EJEMPLO 9: 10-Isopropoxi-4,8-dimetil-3,7-decadien-2-ona

El compuesto del título puede producirse mediante un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1.

403362



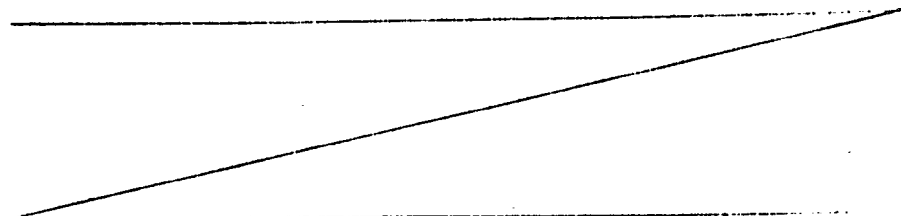
Una vez finalizada la cromatografía del residuo sobre 200 g de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente, se obtiene 10-isopropoxi-4,8-dimetil-3,7-decadien-2-ona en forma de un aceite incoloro.

$n_D^{20} = 1,4726$

5	Análisis:	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	Peso molecular:	238,4
	Calculado	C 75,5 %	H 10,9 %	
	Hallado	74,6 %	10,9 %	

EJEMPLO 10: N,N-dietil amida del ácido [9-isopropoxi-3,7-dimetil]-2-nonenóico

10 El compuesto del título puede producirse mediante un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1.



403362

130-3520



Finalizada la cromatografía sobre una columna de gel de sílice con hexano/éster del ácido acético (9:1) como eluyente, se obtiene la N,N-dietil amida del ácido [9-isopropoxi-3,7-dimetil]-2-nonenóico en forma de un aceite incoloro.

5	Análisis:	$C_{18}H_{35}NO_2$	Peso molecular:	297,4
	<u>Calculado</u>	C 72,7 %	H 11,8 %	N 4,7 %
	Hallado	72,1 %	11,5 %	4,4 %

Los compuestos siguientes de fórmula I pueden producirse mediante un procedimiento análogo al descrito en los Ejemplos precedentes. Los significados de R_1 , R_2 , R_3 , Q, $\overset{1}{-Z_1-Z_2-}$, Y y n, y el Ejemplo precedente, según el cual los compuestos pueden producirse, están descritos más abajo:

403362

403362



R ₁	R ₂	R ₃	Z ₁ -Z ₂	Y	n	Ejemplo
n-decilo	n-butilo	metilo	-CH-S-	n-pentoxi-carbonilo	1	1
etilo	metilo	butilo sec.	-C=CH-	n-pentil-carbonilo	1	9
9-decenilo	metilo	metilo	-C=CH-	amino-carbonilo	1	1
propargilo	metilo	metilo	-CH-C-	di-n-butil-amino-carbonilo	1	1
9-decinilo	metilo	metilo	-CH-S-	pirroli-dinocarbo-nilo	1	1
ciclopropanilo	metilo	metilo	-CH-S-	piperidi-nocarbonilo	1	1
2-metilciclopropanilo	metilo	metilo	-CH-S-	morfolino-carbonilo	1	1
2-butilciclopropanilo terc.	metilo	metilo	-CH-O-	pirrolidino-carbonilo	2	1

403362

R ₁	R ₂	R ₃	Z ₁
n-decilo	n-butilo	metilo	-CH-
etilo	metilo	butilo sec.	-C(
9-decenilo	metilo	metilo	-C(
propargilo	metilo	metilo	-CH-
9-decinilo	metilo	metilo	-CH-
ciclopropanilo	metilo	metilo	-CH-
2-metilciclopropanilo	metilo	metilo	-CH-
2-butilciclopropanilo terc.	metilo	metilo	-CH-

403362



	$\begin{matrix} -Z & -Z & - \\ 1 & 2 & \end{matrix}$	Y	n	Ejemplo
S	$\begin{matrix} \\ -CH-S- \end{matrix}$	n-pentoxi-carbonilo	1	1
se	$\begin{matrix} \\ -C=CH- \end{matrix}$	n-pentil-carbonilo	1	9
)	$\begin{matrix} \\ -C=CH- \end{matrix}$	aminocarbo-nilo	1	1
)	$\begin{matrix} \\ -CH-C- \end{matrix}$	di-n-butil-aminocarbo-nilo	1	1
)	$\begin{matrix} \\ -CH-S- \end{matrix}$	pirroli-dinocarbo-nilo	1	1
)	$\begin{matrix} \\ -CH-S- \end{matrix}$	piperidi-nocarbo-nilo	1	1
)	$\begin{matrix} \\ -CH-S- \end{matrix}$	morfolino-carbonilo	1	1
)	$\begin{matrix} \\ -CH-O- \end{matrix}$	pirrolidino-carbonilo	2	1

403362

403362



R ₁	R ₂	R ₃	U	-Z- 1 2	Y	n	Ejemplo
4(2-butilciclopropil terc.)-n-butilo	metilo	metilo	0	-CH-O	pirrolidino- carbonilo	2	1
ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-CH-O	piperidino- carbonilo	2	1
ciclohexilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
4-metilciclohexilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
4-n-butilciclohexilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
4(4-n-butilciclohexil)- n-butilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
2-ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
4-metil-3-ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
4-n-butil-3-ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1
4(4-n-butil-3-ciclohexil)- n-butilo	metilo	metilo	0	-C-O	metoxi- carbonilo	2	1

403362

R 1	R 2	R 3	0	-
4(2-butilciclopropánil terc.)- <u>n</u> -butilo	metilo	metilo	0	-
ciclopentenilo	metilo	metilo	0	-
ciclohexilo	metilo	metilo	0	-
4-metilciclohexilo	metilo	metilo	0	-
4- <u>n</u> -butilciclohexilo	metilo	metilo	0	-
4(4- <u>n</u> -butilciclohexil)- <u>n</u> -butilo	metilo	metilo	0	-
2-ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-
4-metil-3-ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-
4- <u>n</u> -butil-3-ciclohexenilo	metilo	metilo	0	-
4(4- <u>n</u> -butil-3-ciclohexil)- <u>n</u> -butilo	metilo	metilo	0	-



Materiales iniciales:

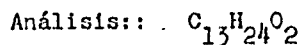
Compuestos de fórmula II Los siguientes Ejemplos 11 a 20 representan los procedimientos para la producción de los compuestos de fórmula II, usados como materiales iniciales en el procedimiento.

5 EJEMPLO 11: 8-Butoxi sec.-6-metil-5-octen-2-ona

8,60 g (0,05 molécula-gramo) de 5-butoxi sec.-3-metil-1-penten-3-ol y 11,6 g (0,1 molécula-gramo) de ester de ácido acético metilo se calientan hasta 135° en un matraz de fondo redondo con una columna de fraccionamiento y en una atmósfera de nitrógeno. El alcohol metílico que se liberta durante la reacción destila en el receptor. Después de una hora la temperatura de la reacción se eleva hasta 182-185°; se mantiene la mezcla de la reacción a esta temperatura durante 5 horas. Finalizado el enfriamiento, se destila la mezcla de la reacción fraccionalmente a presión reducida. Se obtiene una mezcla cis/trans de 8-butoxi sec.-6-metil-5-octen-2-ona. P.E. 105-109°/0,8 mm.

15

$n_D^{20} = 1,4534$



Peso molecular: 212,3

Calculado C 75,5 % H 11,4 %

Hallado 73,4 % 10,9 %

20 EJEMPLO 12: 8-Isopropoxi-6-metil-5-octen-2-ona

El compuesto se produce de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 11 pero usando 5-isopropoxi-3-metil-1-penten-3-ol en lugar de 5-butoxi sec.-3-metil-1-penten-3-ol. P.E. 117-119°/8 mm.

403362



$n_D^{20} = 1,4473$

Análisis: $C_{12}H_{22}O_2$

Peso molecular: 198,3

Calculado C 72,7 %

H 11,2 %

Hallado 72,4 %

11,0 %

5 EJEMPLO 13: 8-Isopropiltio-6-metil-5-octen-2-ona

El compuesto arriba indicado se produce de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 11, excepto que se usa 5-isopropiltio-3-metil-1-penten-3-ol en lugar de 5-butoxi sec.-5-metil-1-penten-3-ol y que la mezcla de la reacción se purifica por cromatografía sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente y no mediante destilación.

10

$n_D^{20} = 1,4883$

Análisis: $C_{12}H_{22}OS$

Peso molecular: 214,4

Calculado C 67,3 %

H 10,2 %

S 15,0 %

15

Hallado 66,4 %

9,7 %

15,0 %

EJEMPLO 14: 4-(4-Isopropoxi-2-butilloxi)-2-butanona

Se añaden 10 g (0,26 molécula-gramo) de borohidruro de sodio a una temperatura de 20-25° durante el transcurso de 2 horas a 20 g (0,154 molécula-gramo) de 4-isopropoxi-2-butanona, disuelta en 200 cc de etanol. Después de 2 horas más, se concentra la mezcla de la reacción mediante evaporación hasta 50 cc a presión reducida, se la vierte en 400 cc de agua y el producto se extrae con éter. La solu-

20

403362



ción etérica se seca con sulfato de sodio y se la evapora. El residuo se destila a 35 mm, con lo cual se obtiene 4-isopropoxi-2-butanol que tiene un P.E. de 88°/35 mm.

5 Se añade, por gotas, a una temperatura de 20-30°, durante el transcurso de 30 minutos, una mezcla de 9,9 g (0,075 molécula-gramo) de 4-isopropoxi-2-butanol y 7,0 g (0,1 molécula-gramo) de metilvinilo a 3,3 g (0,025 molécula-gramo) de 4-isopropoxi-2-butanol y 0,4 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de agitar durante 24 horas a 20-25°, se añaden 0,7 g de carbonato potásico y 0,1 g de agua.

10 La mezcla de la reacción se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante el transcurso de 3 horas, se la filtra y destila. La 4-(4-isopropoxi-2-butiloxi)-2-butanona obtenida tiene un P.E. de 75-76°/1,0 mm.

$$n_D^{20} = 1,4268$$

15	Análisis:	$C_{11}H_{22}O_3$	Peso molecular:	202,5
	Calculado	C 65,3 %	H 11,0 %	
	Hallado	65,0 %	11,0 %	

EJEMPLO 15: 4-(1-Butoxi sec.-3-pentiloxi)-2-butanona

20 El compuesto arriba indicado se produce de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 14 pero usando 1-isopropoxi-3-pentanona en lugar de 4-isopropoxi-2-butanona. P.E. 95-97°/1,2 mm.

$$n_D^{20} = 1,4306$$

403362



10-3520

solución 4,1 g (0,015 molécula-gramo) de 3-carbetoxi-9-isopropoxi-2
 nonanona y se calienta la mezcla hasta la temperatura de ebullición.
 Después de una hora bajo reflujo, se enfría la mezcla de la reacción
 hasta 50°, se la neutraliza con ácido sulfúrico al 50%, después de
 5 10 minutos se la enfría hasta temperatura ambiente y se le añaden 50 cc
 de agua. Se extrae el producto de la mezcla heterógena con éter, el
 extracto de éter se lava con una solución de cloruro sódico saturada, se
 seca con sulfato de sodio y se lo evapora. Se cromatografía el re-
 siduo sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo 9:1. Se obtiene
 10 9-isopropoxi-2-nonanona pura en forma de un aceite incoloro.

$$n_D^{20} = 1,4309$$

Análisis:	$C_{12}H_{24}O_2$	Peso molecular:	200,3
<u>Calculado</u>	C 72,0 %	H 12,1 %	O 16,0 %
Hallado	71,7 %	11,9 %	16,2 %

15 EJEMPLO 18: 8-Isopropoxi-6-metil-2-octanona

El compuesto se produce de manera análoga a la descrita
 en el Ejemplo 17 pero usando 3-carbetoxi-8-isopropoxi-6-metil-2-
 octanona en lugar de 3-carbetoxi-9-isopropoxi-2-nonanona.
 P.E. 127-129°/15 mm.

20 Análisis:	$C_{12}H_{24}O_2$	Peso molecular:	200,3
<u>Calculado</u>	C 72,0 %	H 12,1 %	O 16,0 %
Hallado	71,3 %	11,8 %	17,5 %

403362



130-3520

EJEMPLO 19: 3-Carboxi-9-Isopropoxi-2-nonanona

Se añade a una temperatura de 20° 0,69 g (0,03 molécula-gramo) de sodio a 20 cc de etanol absoluto. Una vez finalizada la reacción completa, se añaden por gotas a 25°, 5,9 g (0,03 molécula-gramo) de ester acetoacético, a la solución. La solución clara se calienta luego hasta 80°, y durante el transcurso de 1 hora, se añaden por gotas a la temperatura de reflujo 6,7 g (0,03 molécula-gramo) de 1-bromo-6-isopropoxi-hexano. Se hierve la mezcla turbia bajo reflujo durante 16 horas y a continuación se la enfría hasta 20° y se la neutraliza con ácido clorhídrico alcohólico. Después de añadir 20 cc de éter, la mezcla de la reacción se filtra y el filtrado se evapora. Se destila el residuo, con lo cual, según cromatografía de gas, se obtiene 3-carboxi-9-isopropoxi-2-nonanona pura con un P.E. de 125-130°/0,8 mm.

15	Análisis:	$C_{15}H_{28}O_4$	Peso molecular:	272,4
	<u>Calculado</u>	C 66,1 %	H 10,4 %	O 23,5 %
	Hallado	65,8 %	10,4 %	24,1 %

EJEMPLO 20: 3-Carboxi-8-isopropoxi-6-metil-2-octanona

El compuesto del título puede producirse de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 19 pero usando 1-bromo-5-isopropoxi-3-metil-pentano en lugar de 1-bromo-6-isopropoxi-hexano. P.E. 92-94°/10⁻⁴ mm.

25	Análisis:	$C_{15}H_{28}O_4$	Peso molecular:	272,4
	<u>Calculado</u>	C 66,1 %	H 10,4 %	O 23,5 %
	Hallado	66,1 %	10,0 %	23,9 %

403362



Compuestos de fórmula XI Los siguientes Ejemplos 20 y 21 representan el procedimiento para la producción de compuestos de fórmula XI:

EJEMPLO 21: 1-Bromo-6-isopropoxi-hexano

5 Se añade 1,15 g (0,05 molécula-gramo) de sodio finamente cortado a 30 g (0,5 molécula-gramo) de isopropanolo absoluto en una atmósfera de nitrógeno; se agita la mezcla a 60° durante 16 horas con el fin de disolver el sodio completamente. Después de enfriar a 20°, 12,2 g (0,05 molécula-gramo) de 1,6-

10 dibromo-hexano se añaden y se agita la mezcla a la temperatura de reflujo durante 18 horas. El bromuro de sodio precipitado se separa mediante filtración, se separa el exceso de isopropanolo y se destila el filtrado en un vacío. La fracción principal (6,0 g), teniendo un

15 P.E. de 96-98°/15 mm, se cromatografía sobre 300 g de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (99:1), con lo cual se obtiene 1-bromo-6-isopropoxi-hexano en forma de un aceite incoloro.

Análisis:	$C_9H_{19}BrO$	Peso molecular:	225,2
<u>Calculado</u>	C 48,4 %	H 8,5 %	Br 35,8 % O 7,2 %
Hallado	48,7 %	8,4 %	35,9 % 7,6 %

20 EJEMPLO 22: 1-Bromo-5-isopropoxi-3-metil-pentano

A 10,9 g (0,04 molécula-gramo) de tribromuro de fósforo se añade por gotas a 0° una mezcla de 16 g (0,1 molécula-gramo) de 5-isopropoxi-3-metil-1-pentanol y 2 g (0,25 molécula-gramo) de piridina.



A continuación se agita la mezcla a 25° durante 2 horas y luego se la destila a una temperatura de baño de 100°/12 mm en un receptor que contiene una solución saturada de bicarbonato de sodio. (P.E. 100-110°/12mm).

El contenido del receptor se recoge con éter y se lo lava luego con una solución saturada de bicarbonato de sodio, ácido sulfúrico 2 normal y una solución de cloruro sódico saturada y se lo seca con sulfato de sodio. Se evapora el éter y se purifica el 1-bromo-5-isopropoxi-3-metil-pentano restante mediante destilación.
P.E. 90-91°/12 mm.

10	Análisis:	$C_9H_{19}BrO$	Peso molecular:	225,2	
	Calculado	C 48,4 %	H 8,6 %	Br 35,8 %	O 7,2 %
	Hallado	48,4 %	7,9 %	35,6 %	7,7 %

Los alcoholes, usados para la producción de los compuestos de fórmula XI, pueden producirse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo tal como queda descrito en el Ejemplo siguiente:

EJEMPLO 23: 5-Isopropoxi-3-metil-pentanol

A 28,4 g (0,105 molécula-gramo) de tribromuro de fósforo se añaden por gotas a 0°, durante el transcurso de 15 minutos, con agitación, una mezcla de 34,4 g (0,261 molécula-gramo) de 4-isopropoxi-2-butanol y 2,07 g (0,064 molécula-gramo) de piridina absoluta. Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente, la mezcla de la reacción se destila rápidamente en un vacío P.E. 55-60°/12 mm. El destilado se lo recoge en éter, se lo lava a continuación con una solución



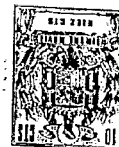
diluida de bicarbonato de sodio frio como el hielo, agua, ácido sulfúrico 2 normal frio como el hielo, agua y luego con una solución de cloruro sódico saturada, y se seca el destilado sobre sulfato de sodio y se lo separa del éter mediante destilación fraccionaria.

Se destila el residuo fraccionariamente y se obtiene 2-bromo-4-isopropoxi-butano, que tiene un P.E. de 69-70°/24 mm.

A una solución de etanolato y de sodio etanólico, producida a partir de 9,45 g de sodio y 200 cc de etanol absoluto, se añaden en una atmósfera de nitrógeno a 50°C, en el transcurso de 15 minutos, con agitación, 67,7 g (0,423 molécula-gramo) de dietilmalonato, y luego se añaden 80,0 g (0,410 molécula-gramo) de 2-bromo-4-isopropoxi-butano durante otros 15 minutos más. Se hierve la mezcla bajo reflujo durante 24 horas, luego se la neutraliza con ácido acético glacial y se la separa a partir de la cantidad principal de etanol mediante destilación.

Se trata el residuo con agua de hielo, y se lo extrae con éter. El extracto de éter se lava con agua y solución de cloruro sódico saturada, se lo seca sobre sulfato de sodio y se separa el éter mediante evaporación en un vacío. El resultante [2-carboxi-5-isopropoxi-3-metil]-n-pentanoato de etilo crudo puede reaccionarse sin purificación adicional.

Se añaden por gotas durante un período de 15 minutos y con agitación, 110 g de ester crudo a 180 g de KOH al 50% (1,60 moléculas-gramo) y se hierve la mezcla bajo reflujo durante 2 horas.



Después de añadir 100 cc de agua, el etanol, producido mediante hidrólisis, se lo separa mediante destilación a una presión normal. El residuo, acidificado con 250 cc de ácido sulfúrico 6 normal a 10°C con agitación, se lo extrae con éter, el extracto de éter se lava con una pequeña cantidad de agua y solución de cloruro de sodio saturada, se lo seca sobre sulfato de sodio y se lo evapora. Se descarboxila el restante ácido dicarbónico crudo mediante agitación a 190°C durante 1 hora y el producto se destila a continuación en un vacío. Se obtiene ácido 5-isopropoxi-3-metil-n-pentanoico, que tiene un P.E. de 89-91°C/0,1 mm.

Análisis:	$C_9H_{18}O_3$	Peso molecular:	174,2
<u>Calculado</u>	C 62,0 %	H 10,4 %	O 27,5 %
Hallado	62,0 %	10,4 %	27,6 %

Se añade por gotas, en el transcurso de 1 hora, una solución de 19,8 g (0,114 molécula-gramo) de ácido 5-isopropoxi-3-metil-n-pentanoico en 120 cc de benceno absoluto a 96 cc (0,542 molécula-gramo) de sodio-bis-(2-metoxi-etoxi)-aluminio dihidruro al 70% en 220 cc de benceno absoluto. Se hierve la mezcla bajo reflujo durante 2 horas, se la enfría a 10°, se la acidifica con ácido sulfúrico 2 normal, con agitación, y se extrae la mezcla con éter. El extracto de éter se lava con una pequeña cantidad de agua y una solución saturada de cloruro sódico, se lo seca sobre sulfato de sodio y se separa el éter mediante evaporación.

Se cromatografía el residuo con hexano : acetato de etilo (9:1)

403362



de cetona de metilo vinílico y 36 g (0,6 molécula-gramo) de isopropanol se añade por gotas a temperatura ambiente en el transcurso de 1 hora y con agitación, la temperatura no superando 30°. Después de 24 horas se añaden a temperatura ambiente 1,6 g de carbonato potásico y 2 gotas de agua, se agita la mezcla vigorosamente durante 2 horas, se la filtra y el filtrado claro neutro se fracciona a 36 mm. El exceso de isopropanol se separa primero mediante destilación y a continuación la 4-Isopropoxi-2-butanona destila a 73-76°/36 mm.

EJEMPLO 26: 4-Isopropoxi-2-butanona

10 El compuesto arriba indicado se produce de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 24, pero usando mercaptano isopropílico en lugar de isopropanol. P.E. 94-96°/17 mm.

Compuestos de fórmula VIII Los siguientes Ejemplos representan el procedimiento para la producción de los alcoholes de fórmula VIII.

15 EJEMPLO 27: 5-Isopropoxi-3-metil-1-penten-3-ol

En un matraz, provisto de agitador y de un condensador de reflujo, se colocan 12 g (0,5 molécula-gramo) de virutas de magnesio, y éstas se cubren, en una atmósfera de nitrógeno, con 60 cc de tetrahidrofurano absoluto, y se las calientan hasta 40°-45°. De un embudo de goteo se añaden, por gotas, 5 cc de una solución de 53,5 g (0,5 molécula-gramo) de bromuro vinílico en 100 cc de tetrahidrofurano absoluto, después de lo cual comienza una reacción exotérmica. El resto de la solución de bromuro vinílico se añade, por gotas, con una velocidad tal,

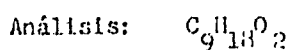
20

403362



que la temperatura de la mezcla de la reacción quede mantenida entre 45-50° (aprox. 1 hora a 1 hora y media). A continuación se agita la mezcla a 50° durante 1 hora y luego se la enfría a 0°. A la mezcla se añaden, por gotas, en el transcurso de 45 minutos, agitando vigorosamente, 52 g (0,4 molécula-gramo) de 4-isopropoxi-2-butanona en 100 cc de tetrahidrofurano absoluto; luego se agita la mezcla de la reacción a temperatura ambiente durante 16 horas. Al cabo de este tiempo se añaden en el transcurso de 15 minutos 250 cc de una solución de cloruro de amonio al 20% a la mezcla de la reacción que se enfría a 5-10°. Se agita la mezcla durante 15 minutos y se la extrae con éter. El extracto de éter se lava con agua en un embudo de separación, se lo seca con sulfato de sodio y se lo evapora. Se fracciona el residuo a una presión de 1,5 mm, con lo cual destila el 5-isopropoxi-3-metil-1-penten-3-ol a 72-75°.

15 $n_D^{20} = 1,4297$



Peso molecular: 158,2

Calculado C 68,5 % H 11,5 %

Hallado 68,1 % 11,4 %

EJEMPLO 28: 5-Isopropiltio-3-metil-1-penten-3-ol

20 El compuesto arriba indicado se produce de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 27, pero usando 4-isopropiltio-2-butanona en lugar de 4-isopropoxi-2-butanona. P.E. 79-80°/1,2 mm.

403362



$$n_D^{20} = 1,4813$$

Análisis: $C_9H_{18}OS$

Peso molecular: 174,5

Calculado C 62,0 %

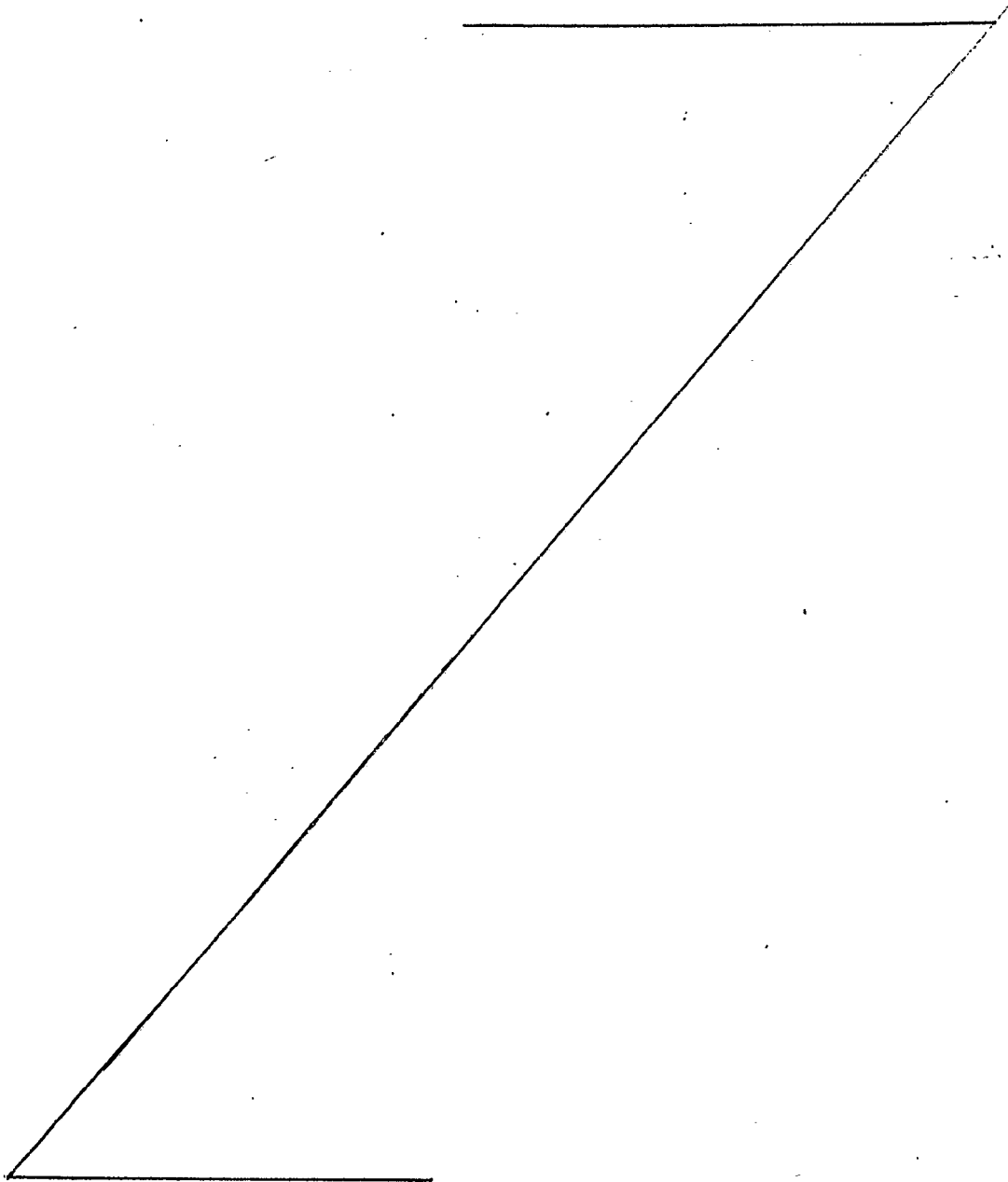
H 10,4 %

S 18,4 %

Hallado 61,5 %

10,4 %

18,9 %

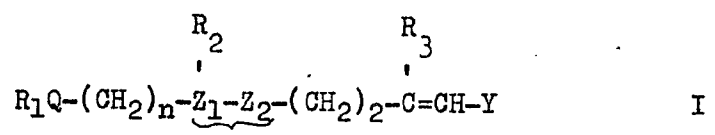




N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 de Patente presentada en Suiza con el nº 8036/71 de 2 de junio de 1.971; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE (TIO)ESTERES INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la obtención de (tio)ésteres insaturados, de fórmula I,



en donde R₁ es alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; alquenido de 3 a 10 átomos de carbono; alquínido de 3 a 10 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; cicloalquenido de 5 a 7 átomos de carbo-

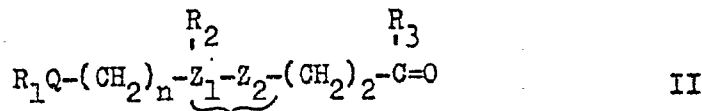
m/e

403362



no; cicloalquenilo de 5 a 7 átomos de carbono sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; cicloalquil-(de 3 a 6 átomos de carbono) alquileno (de 1 a 4 átomos de carbono); un anillo cicloalquil (de 3 a 6 átomos de carbono) alquileno (de 1 a 4 átomos de carbono) sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; cicloalquenil (de 5 a 7 átomos de carbono) alquileno (de 1 a 4 átomos de carbono); o un anillo cicloalquenil (de 5 a 7 átomos de carbono) alquileno (de 1 a 4 átomos de carbono) sustituido por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; R_2 y R_3 , que son iguales o diferentes, son cada una, hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, Y es ciano, $-CONR_4R_5$, en donde R_4 y R_5 , que son iguales o diferentes, son cada una, hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o R_4 y R_5 junto con el átomo de nitrógeno constituyen un heterociclo de 5 ó 6 miembros que contiene o un átomo de nitrógeno en el anillo o un átomo de nitrógeno en el anillo y un átomo de oxígeno en el anillo; $-COOR_6$ en donde R_6 es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; o COR_7 en donde R_7 es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; Q es oxígeno o azufre;

$\overset{1}{-Z_1-Z_2-}$ es $\overset{1}{-CH-O-}$, $\overset{1}{-CH-S-}$, $\overset{1}{-CH-CH_2-}$ ó $\overset{1}{-C=CH-}$; y n es un número entero de 1, 2 ó 3, siempre que cuando Y es $-COOR_6$, R_3 es alquilo, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,



en la que R_1 , R_2 , R_3 , Q, $\overset{1}{-Z_1-Z_2-}$ y n son tales como arriba definidas, con un reactivo de Wittig o de Wittig-Horner.

M/G

403362

- 45 -



2.- Procedimiento para la obtención de (tio)ésteres insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 45 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

16 OCT. 1974

Madrid,

SANDOZ A.G.
A. GARCÍA ACEDO Y LÓPEZ
P.P. Firmado: L. García Fernández

amle