

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07F//A61K

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de nuevos compuestos organometálicos de la fórmula general siguiente :



5. en la que

m y n representan, cada uno, un número comprendido entre 1 y 2, con la condici3n de que la suma de m y n es 3;

R<sub>1</sub> representa un grupo alquílico, y

10. R<sub>20</sub> representa un grupo alquílico conteniendo, por

- lo menos, 14 átomos de carbono, el grupo ciclopentílico, un grupo alquénico contenido, por lo menos 7 átomos de carbono, un grupo cicloalquénico, un grupo naftílico, un grupo alquenoílico conteniendo, por lo menos, 5 átomos de carbono, un grupo naftoílico, un grupo alquílico substituído por cicloalquilo, opcionalmente cicloalquénico substituído por alquilo, arilo, alquil- y/o alcoxi-substituído, cicloalcoxilo, cicloalquéniloxilo y/o ariloxilo, un grupo de alquénico, alcanilo o alquenoilo substituído por cicloalquilo, opcionalmente cicloalquénico alquil-substituído, opcionalmente arilo alquil- y/o alcoxi-substituído, alcoxilo, cicloalcoxilo, cicloalquéniloxilo y/o ariloxilo, o un grupo de cicloalquilo, cicloalquénico arilo o aroilo substituído por alcoxilo y/o arilo y también, opcionalmente, por alquilo y en donde también dos grupos de alquilo y/o alcoxilo adyacentes presentes en un grupo fenílico designados con  $R_{20}$  pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo saturado pentagonal o hexagonal; o bien
25.  $R_{20}$  - cuando  $R_1$  representa un grupo alquílico  $R_{10}$  conteniendo, por lo menos, 10 átomos de carbono, m representa 2 y n representa 1 - puede representar también un grupo de la fórmula

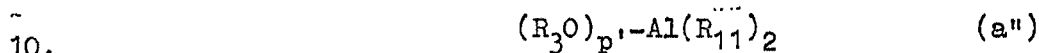


en la que

$\text{R}_{10}$  tiene el significado antes indicado ;

o

5.  $\text{R}_{20}$  -cuando  $\text{R}_1$  representa un grupo alquílico  $\text{R}_{11}$  conteniendo por lo menos, 2 átomos de carbono, m representa 1 y n representa 1 - puede representar también un grupo de la fórmula



en la que

$\text{R}_{11}$  tiene el significado antes indicado ,

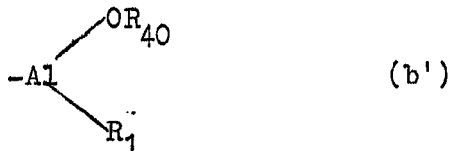
$\text{R}_3$  representa un grupo alquilénico de cadena lineal conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono

15. y

$p'$  representa 1 ó 2 ;

o bien

20. - cuando m representa 1 y n representa 2 - uno de los símbolos  $\text{R}_{20}$  puede representar un grupo alquílico  $\text{R}_{40}$  conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono y el otro puede representar un grupo de la fórmula



en la que

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_{40}$  tienen el significado antes indicado, y en donde más de un substituyente  $\text{R}_{20}$  que puede estar presente puede tener un significado igual o diferente.

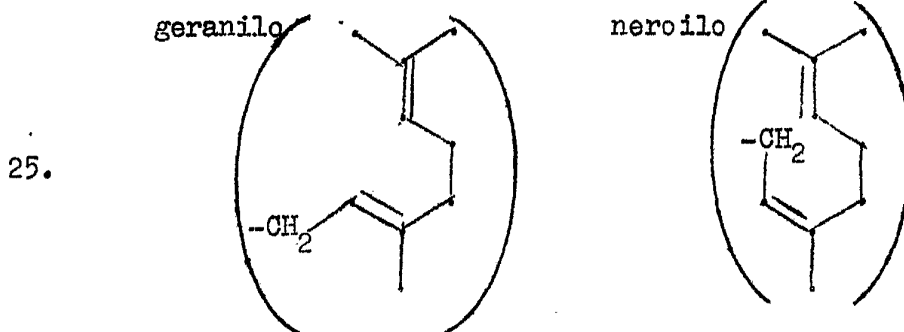
Los nuevos compuestos organometálicos proporcio-

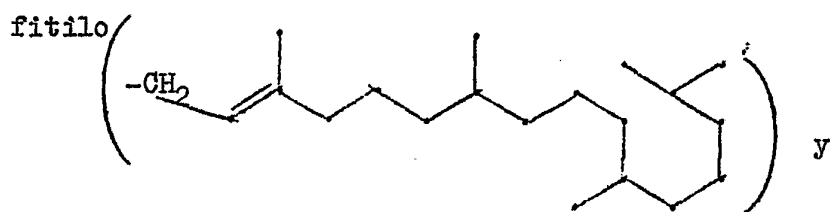
5. cionados por el presente invento en asociación con vehículos cosméticos compatibles forman composiciones antitranspirantes/desodorantes que tienen la ventaja de estar dotadas de una gran capacidad de absorción del sudor sin irritar al propio tiempo la piel ni perjudicar las prendas de vestir. Esta ventaja se deriva, fundamentalmente, de que en contacto con el sudor los ingredientes activos esenciales antes citados no dan lugar a una formación de ácido como sucede con los agentes antitranspirantes usuales de bases de aluminio (por ejemplo cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, hidroxiclорuro de aluminio, etc.)

10. En la exposición anterior relativa a los radicales presentes en la fórmula I, la ejemplificación debe
15. apreciarse sobre la base de las definiciones expuestas en la fórmula I anterior. Es pues evidente, por ejemplo, que los ejemplos ofrecidos para alquilo con menos de 14 átomos de carbono no es aplicable a  $R_{20}$  como alquilo substituido, (puesto que  $R_{20}$ , cuando representa alquilo insubstituido, contiene, por lo menos, 14 átomos de carbono). Ejemplos
20. de alquilo con menos de 14 átomos de carbono pueden aplicarse a  $R_1$  o, alternativamente al radical alquílico de  $R_{20}$  cuando este último representa un grupo de alquilo substituido, en cuyo caso el radical alquílico no tiene
25. limitación inferior con respecto al número de átomos de carbono. Consideraciones análogas son aplicables para la ejemplificación de los substituyentes restantes que aparecen en la fórmula I.

Los grupos de alquilo, alcoxilo, alquenilo y

- alquenoilo presentes en los compuestos organo-metálicos de la fórmula I pueden ser de cadena recta o ramificada y contener, de preferencia, hasta 30 átomos de carbono, especialmente hasta 20 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los grupos de alquilo, alcoxilo, alquenilo, alcanilo y alquenoilo que contienen hasta 8 átomos de carbono (sujeto a las previsiones de la fórmula I). Los grupos de alquilo presente como  $R_1$  tienen un significado análogo al de los grupos alquílico presentes como  $R_2$ , pero
5. contienen, de preferencia, 2 átomos de carbono a lo sumo, ya que los compuestos de metilo correspondientes se encuentran con menos facilidad en el comercio. Ejemplos de grupos de alquilo (sujetos a las previsiones de la fórmula I) son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo,
10. butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo y n-triacontilo. Los grupos alcoxílicos tienen un significado análogo. Ejemplos de grupos alquenílicos (sujetos a las
15. previsiones de la fórmula I) son vinilo, alilo, but-2-enilo, penta-2,4-dienilo,
- 20.





5.

3,7-dimetil-octa-2,6-dien-1-ilo. Los radicales de alcanoi-  
lo de los grupos alcanolicos sustituidos, contienen, por  
lo menos, 2 átomos de carbono. Ejemplos de estos grupos de  
alcanoilo son, el acetilo, propionilo, n-butirilo, isobuti-  
rilo, pivaloilo, n-pentanoilo, n-hexanoilo, n-octanoilo,

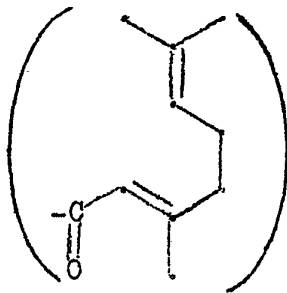
10.

n-decanoilo, n-undecanoilo, n-dodecanoilo, n-tetradecanoi-  
lo, n-hexadecanoilo, n-octadecanoilo, n-eicosanoilo, n-tria-  
contanoilo. Ejemplos de grupos alquenoílicos sujetos a las  
previsiones de la fórmula I son acríloilo, but-2-enoilo

15.

(crotonilo), penta-2,4-dienoilo, hexa-2,4-dienoilo (sorbi-  
lo), undec-10-enoilo,

20.



25.

octadec-9-enoilo (oleoilo), octadeca-9,12-dienoilo (li-  
nóilo), octadeca-9,12,15-trienoilo (linolenilo) y eicos-  
-5-enoilo.

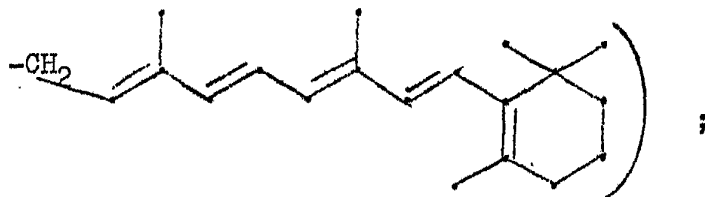
Los grupos de cicloalquilo y cicloalquenilo con-  
tienen, de preferencia, 5 ó 6 átomos de carbono (por ejem-  
plo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentenilo y ciclohe-  
xenilo).

- La expresión "arilo" denota un grupo hidrocarbúrico aromático mononuclear o polinuclear como, por ejemplo, fenilo, naftilo y fenatrilo. La expresión "ariloxilo" o "aroiilo" significa un grupo arilo O- o arilo-CO- respectivamente, en donde "arilo" tiene el significado antes indicado. Ejemplos de grupos de ariloxilo y aroiilo son fenoxilo, naftiloxilo y fenantriloxilo, y benzoilo, naftoilo y fenantroilo. Los grupos preferidos de arilo, ariloxilo y aroiilo son aquellos que tienen 1 o 2 nucleos aromáticos.

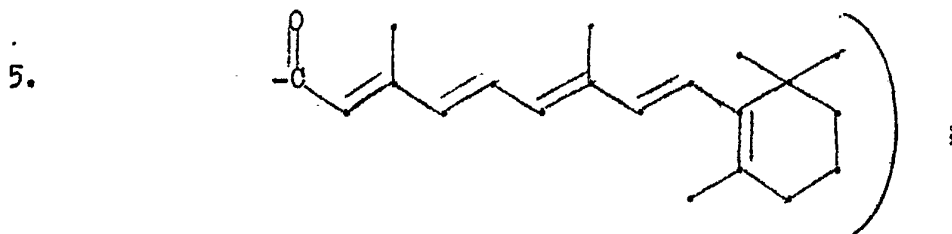
Los grupos  $R_{20}$  antes citados pueden comportar otros substituyentes. Ejemplos de estos grupos substituidos son los siguientes :

- cicloalquilo-alquilo, por ejemplo ciclohexilmetilo y ciclopentiletilo;
- cicloalquil-alquenoilo, por ejemplo ciclohexilalilo;
- cicloalquilo-alcanoilo, por ejemplo ciclopropil-acetilo y ciclohexilacetilo;
- cicloalquilo-alquenoilo, por ejemplo ciclohexil-hexa-2,4-dienoilo;
- alquenoilo substituido por cicloalquenil-alquil-substituido, por ejemplo retinilo (como todo-trans-retinilo :

25.



alquenoilo substituido por cicloalquenoilo al -  
quil-substituido, por ejemplo retinoilo (como todo-trans-  
retinoilo:

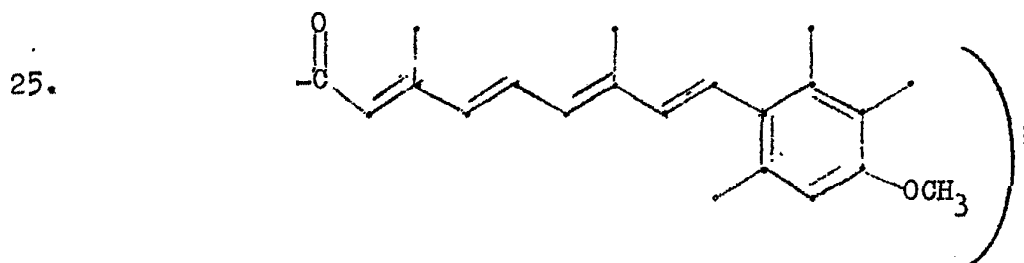


10. alquilo substituido por arilo alquil-y/o alcoxi-  
-substituido, por ejemplo, p-tolilmetilo, p-metoxifenileti  
lo y p-metoxi-o-metil-fenilmetilo;

alquenoilo substituido opcionalmente por arilo  
alquil- y/o alcoxi-substituido por ejemplo estirilo, cina-  
milo, p-metilestirilo y o-metoxi-p-metilcinamilo;

15. alcanoilo substituido opcionalmente por arilo  
alquil- y/o alcoxi-substituido, por ejemplo fenacetilo,  
tolilacetilo y p-metoxi-fenilacetilo;

20. alquenoilo substituido opcionalmente por arilo  
alquil- y/o alcoxi-substituido, por ejemplo cinamoilo,  
p-metoxicinamoilo y 9-(4-metoxi-2,3,6-trimetilfenil)-3,7-  
-dimetil-nona-2,4,6,8-tetraenoilo (por ejemplo la forma  
todo-trans:



alcoxi-alquenoilo, por ejemplo 1-metoxialilo y 7-metoxi-3,7-dimetil-octa-2-enilo;

alcoxi-alcanoilo, por ejemplo etoxiacetilo y 3-metoxipropionilo;

5. alcoxi-alquenoilo, por ejemplo 3-metoxi-acriloi lo y 6-metoxi-hexa-2,4-dienoilo (6-metoxisorbilo);

cicloalcoxi-alquilo, por ejemplo 2-ciclohexoxi- -etilo;

10. ariloxi-alquilo, por ejemplo 2-fenoxietilo y 6-fenoxi-n-hexilo;

ariloxi-alcanoilo, por ejemplo fenoxiacetilo;

alcoxi-arilo, por ejemplo, o-, m- y p-metoxi- fenilo (anisilo);

15. alcoxi-arilo por ejemplo, o-, m- y p-metoxi- benzoilo (anisoilo);

aril-arilo, por ejemplo 4-fenil-fenilo;

aril-arilo, por ejemplo 4-fenil-benzoilo.

20. Según se ha indicado anteriormente, en la fórmula I dos grupos alquílicos y/o alcoxílicos adyacentes presentes en un grupo fenílico designado con  $R_{20}$  pueden enlazarse también entre sí para formar un anillo saturado pentagonal o hexagonal. Esto proporciona compuestos organometálicos de la fórmula I en donde  $R_{20}$  representa un grupo de indanilo, benzofuranilo, 1,3-benzodioxolilo, 25. tetrahidronaftilo, cromanilo o 1,4-benzodioxanilo que puede estar substituído, opcionalmente, en el núcleo benecénico por alquilo y/o alcoxilo y/o en el núcleo saturado por alquilo. Un ejemplo de un grupo de este tipo es el grupo alfa-tocoferilo



$R_{40}$  representa un grupo de alquilo con, por lo menos, 3 átomos de carbono.

5. Por ejemplo,  $R_1$  puede representar isobutilo y  $R_4$  puede representar etilo o  $R_1$  y  $R_4$  pueden representar, ambos etilo.

10. En la fórmula I, cuando más de un sustituyente,  $R_{20}$  se halla presente, estos sustituyentes tienen, de preferencia, el mismo significado, tal como, por ejemplo, en el caso de isobutil-aluminio-di(2-fenoxietilato). Sin embargo, los sustituyentes  $R_2$  pueden tener también un significado distinto.

15. Los símbolos m y n pueden representar, cada uno, 1 o 2, pero también pueden representar, mientras  $R_{20}$  no represente un grupo de la fórmula (a'), (a'') o (b'), cualquier número comprendido entre 1 y 2. Este último ejemplo se refiere a la presencia de una mezcla de las fórmulas  $(R_1)_2AlOR_{20}$  y  $R_1Al(OR_{20})_2$ . Estas mezclas pueden obtenerse durante la preparación de los compuestos organometálicos de la fórmula I (véase más adelante).

20. Un grupo interesante de compuestos organometálicos de la fórmula I comprende aquellos en donde  $R_{20}$  representa un grupo de alquilo substituido por cicloalquilo, cicloalcoxilo o ariloxilo, un grupo de alquenoilo substituido por cicloalquenoilo alquil-substituido o alcoxilo,
25. un grupo de alquenoilo substituido por cicloalquenoilo alquil-substituido o arilo alquil- y/o alcoxi-substituido o un grupo de cromanilo alquil-substituido. Entre estos compuestos interesantes se prefieren, en especial, aquellos en donde  $R_1$  representa un grupo de alquilo que con-

tiene de 2 a 8 átomos de carbono y  $R_{20}$  representa un grupo de fenoxialquilo que contiene de 7 a 14 átomos de carbono.

5. Ejemplos de compuestos organometálicos abarcados por este grupo son :

diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato,  
di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato.

10. Los nuevos compuestos organometálicos de la fórmula I se preparan, de conformidad con el presente invento, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



15. en la que

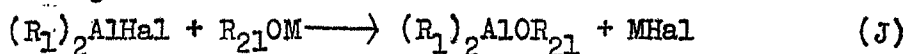
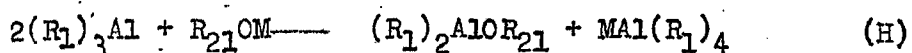
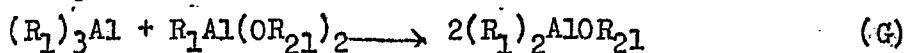
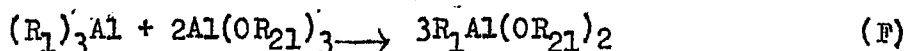
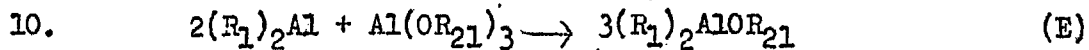
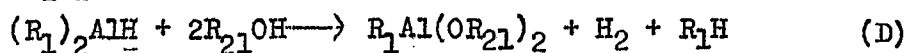
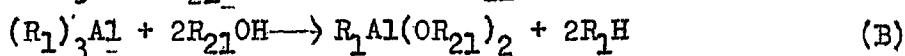
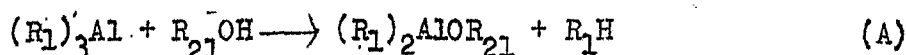
$R_1$  representa un grupo alquílico y  
 $R_5$  tiene el mismo significado que  $R_1$  o representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de la fórmula  $-OR_{21}$ , en donde  
20.  $R_{21}$  tiene el mismo significado que  $R_{20}$  antes expuesto pero no representa un grupo de la fórmula (a'), (a'') o (b'),

con un agente que proporciona el grupo  $-OR_{20}$ , en donde  $R_{20}$  tiene el significado antes indicado.

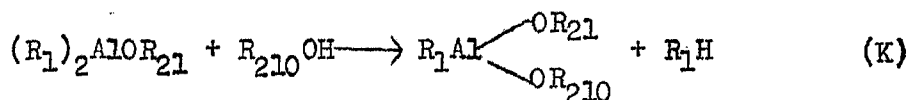
25. De conformidad con el procedimiento antes expuesto, se introduce un grupo  $-OR_{20}$  en el material de partida de la fórmula II. La reacción puede llevarse a cabo según métodos de por sí conocidos, por ejemplo, según uno de los procedimientos siguientes :

Los compuestos organometálicos de la fórmula I en donde  $R_{20}$  tiene un significado distinto a un grupo de la fórmula (a'), (a'') ó (b') pueden prepararse, por ejemplo, siguiendo uno de los procedimientos (A)-(L) siguientes :

5.



15.



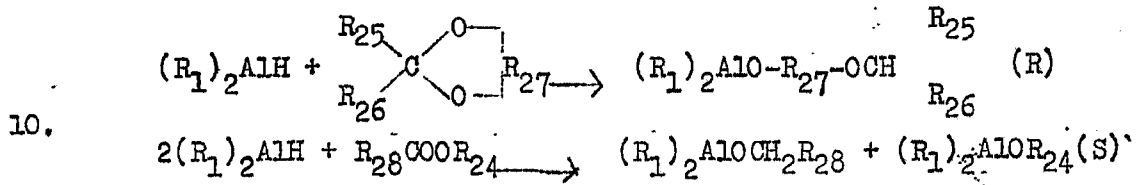
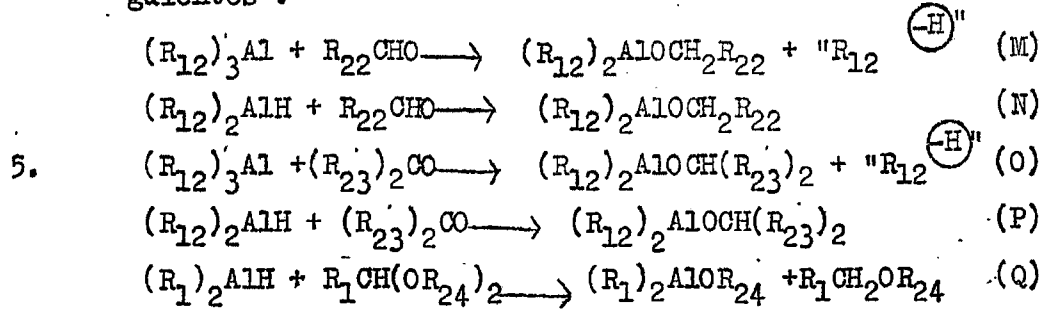
En los procedimientos (A)-(L),  $R_1$  tiene el significado antes indicado,  $R_{21}$  y  $R_{210}$  tiene el mismo significado que  $R_{20}$  pero no representa un grupo de la fórmula

20. (a'), (a'') ó (b'), Hal representa un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro, y M representa un átomo de metal alcalino, de preferencia un átomo de sodio o de potasio. Con fines simplificativos,  $R_{21}$  y  $R_{210}$  tienen, de preferencia, el mismo significado.

25.

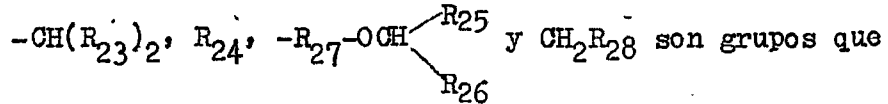
Los compuestos organometálicos de la fórmula I, en donde  $R_{20}$  tiene un significado distinto a un grupo de la fórmula (a'), (a'') o (b') o un grupo enlazado con el átomo de oxígeno a través de carbonilo pueden prepararse,

por ejemplo, según uno de los procedimientos (M)-(S) siguientes :



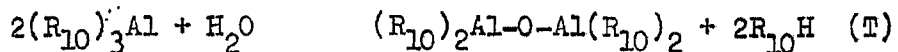
En los procedimientos (M)-(S),  $R_1$  tiene el significado antes indicado,  $R_{12}$  representa un grupo de alquilo que contiene, por lo menos, 2 átomos de carbono " $R_{12} \text{ } \textcircled{-H}$ "

15. representa un alqueno resultante como un subproducto que se obtiene de  $R_{12}$  mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno. Los grupos  $-CH_2R_{22}$ ,



20. quedan comprendidos dentro de la definición de  $R_{20}$  pero que no pueden representar un grupo de la fórmula (a'), (a'') o (b') o un grupo enlazado con el átomo de oxígeno a través de carbonilo.

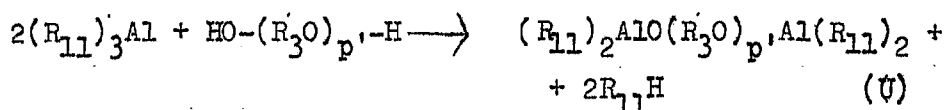
25. Los compuestos organometálicos de la fórmula I, en donde m representa 2, n representa 1 y  $R_{20}$  representa un grupo de la fórmula (a') pueden prepararse, por ejemplo según el procedimiento (T) siguiente :



En el procedimiento (T),  $R_{10}$  tiene el signifi-

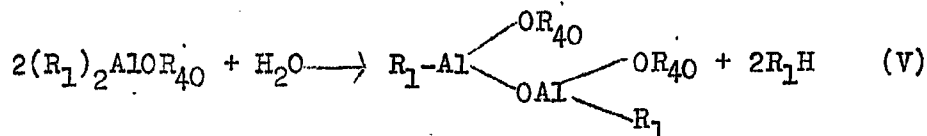
cado antes indicado, o sea, un grupo de alquilo conteniendo, por lo menos 10 átomos de carbono.

5. Los compuestos organometálicos de la fórmula I, en donde m representa 2, n representa 1 y R<sub>20</sub> representa un grupo de la fórmula (a'') pueden prepararse, por ejemplo según el procedimiento (U) siguiente :



10. En el procedimiento (U) R<sub>11</sub> y p' tienen el significado indicado antes, o sea R<sub>11</sub> representa un grupo de alquilo conteniendo, por lo menos, 2 átomos de carbono y p' tiene un valor de 1 o 2.

15. Los compuestos organometálicos de la fórmula I, en donde m representa 1, n representa 2 y uno de los símbolos R<sub>20</sub> representan un grupo alquílico R<sub>40</sub> y el otro representa un grupo de la fórmula (b'), pueden prepararse, por ejemplo, según el procedimiento (V) siguiente :



20. En el procedimiento (V), R<sub>1</sub> y R<sub>40</sub> tienen el significado antes indicado, o sea, representan grupos alquílicos (conteniendo R<sub>40</sub>, por lo menos, 3 átomos de carbono).

25. La reacción de un material de partida de la fórmula II con un agente que proporcione el grupo -OR<sub>20</sub> [o sea, que incluya los procedimientos (A)-(V) antes indicados] se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, de forma casi cuantitativa, debido a la elevada reactividad de los materiales de partida de la fórmula II. La relación cuanti-

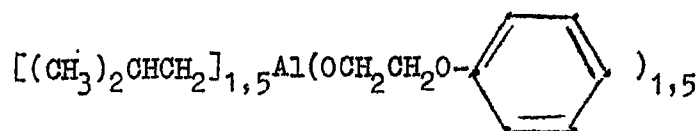
- tativa entre los materiales de partida no es crítica en los procedimientos (F)-(J) y (L)-(S). En los procedimientos (A)-(E), (K) y (T)-(V), el empleo de un exceso del segundo material de partida sobre la relación molar estequiométrica da por resultado la introducción de un grupo alquílico adicional ( $R_1$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ) en el producto reaccional. Por consiguiente, los mejores rendimientos de los productos obtenidos según los procedimientos (A)-(E), (K) y (T)-(V) se obtienen manteniendo relaciones sustancialmente estequiométricas entre los compuestos de la reacción. Sin embargo, variando las relaciones cuantitativas de los componentes de la reacción sobre las relaciones estequiométricas, pueden prepararse mezclas de productos que quedan comprendidas dentro de la fórmula I. Por ejemplo, haciendo reaccionar  $(R_1)_3Al$  o  $(R_1)_2AlH$  con  $R_{21}OH$  o  $Al(OR_{21})_3$  mientras que se mantiene una relación molar de los materiales de partida comprendida entre la de los procedimientos (A) y (B) o (C) y (D) o (E) y (F), se obtiene una mezcla de productos de las fórmulas  $(R_1)_2AlOR_{21}$  y  $R_1Al(OR_{21})_2$  que pueden representarse por la fórmula general
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.



en la que

- $R_1$  y  $R_{21}$  tienen el significado antes indicado y  
 $m'$  y  $n'$  representan, cada uno, un número que es superior a 1 pero menos que 2, siendo la suma de  $m'$  y  $n'$  3.
- 25.

Un ejemplo de un producto de la fórmula Ic es



5.

Quando la cantidad del segundo material de partida supera la relación molar estequiométrica dada en los procedimientos (B), (D), (K) y (T)-(V), se obtienen subproductos indeseados junto con los productos deseados. Por

10. ejemplo, cuando 1 mol de  $(\text{R}_1)_3\text{Al}$  o  $(\text{R}_1)_2\text{AlH}$  se hace reaccionar con 2 a 3 moles de  $\text{R}_{21}\text{OH}$  se obtiene el producto deseado  $\text{R}_1\text{Al}(\text{OR}_{21})_2$  en mezcla con el subproducto  $\text{Al}(\text{OR}_{21})_3$ . El subproducto  $\text{Al}(\text{OR}_{21})_3$  puede separarse del producto deseado con los métodos usuales de separación (por ejemplo, destilación fraccionada).
- 15.

De cuanto antecede se apreciará que no es necesario mantener de forma precisa las relaciones cuantitativas estequiométricas de los componentes de partida para obtener un producto que esté comprendido en la fórmula I. Por el contrario, las relaciones cuantitativas pueden variar dentro de una amplia gama.

20. Los materiales de partida de la fórmula II, en donde  $\text{R}_5$  representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico tienen una potente actividad reductora. Por consiguiente, en la reacción de estos materiales de partida con compuesto fácilmente reducibles, especialmente con ácidos, ésteres, aldehídos o cetonas, el compuesto reducible se halla presente, de preferencia, inicialmente, en exceso, lo cual se logra, convenientemente,
- 25.

tratando lentamente el compuesto reducible con el material de partida antes indicado (y no viceversa). De este modo se evita sustancialmente una reducción indeseada.

5. La reacción de un material de partida de la fórmula II con un agente que proporcione el grupo  $-OR_{20}$  se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente orgánico inerte. En calidad de disolvente se utiliza, en particular, un hidrocarburo alifático o aromático inferior, opcionalmente halogenado, tal como n-hexano, n-heptano, cloruro de metileno, benceno, tolueno o clorobenceno o un éter tal como éter dietílico, tetrahydrofurano o dioxano. La temperatura de la reacción no es crítica, pero la reacción se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre alrededor de  $-50^{\circ}C$  y  $+100^{\circ}C$ .
10. Según se ha indicado anteriormente, la reacción de un material de partida de la fórmula II con un agente que proporcione el grupo  $-OR_{20}$  se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, casi cuantitativamente. Cuando se utilizan materiales de partida puros el producto deseado (mientras que no resulten los subproductos antes citados debido a, por ejemplo, el empleo de un exceso de la relación molar estequiométrica) se obtiene en forma prácticamente pura. La purificación es frecuentemente innecesaria, principalmente cuando no se producen subproductos [procedimientos (E)-(G), (L), (N), (P), (R) y (S)] o cuando el subproducto es un gas [procedimiento (C) y cuando  $R_1$  representa un grupo de alquilo inferior, también en los procedimientos (A), (B), (D), (K), (M), (O), (T)-(V)]. Cuando se desea una purificación del producto ésta puede llevarse a
- 15.
- 20.
- 25.

cabo de forma normal; por ejemplo, mediante destilación.

Los compuestos organometálicos de la fórmula I son sustancias líquidas o sólidas altamente higroscópicas, la mayoría de las cuales tienen un bajo punto de fusión.

5. Estas sustancias son frecuentemente muy viscosas o vítreas. La mayoría presentan una buena solubilidad en disolventes orgánicos inertes como son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (por ejemplo n-hexano, n-heptano, benceno y tolueno), éteres (por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano, 6-acetoxi-2,4-dimetil-1,3-dioxano, etc.) y ésteres (por ejemplo acetato de etilo y miristato de isopropilo).
- 10.

- Para demostrar la actividad antitranspirante de los compuestos organometálicos de la fórmula I se probaron compuestos representativos en voluntarios humanos bajo condiciones térmicas elevadas (prueba de sauna). Por cada compuesto se utilizaron 3-5 voluntarios.
- 15.

- Se aplican 0,5 cc de una solución al 3% del compuesto a una porción de piel circular de la espalda, limpia y bien definida (área de unos 5 cm<sup>2</sup>). Se inicia ahora la transpiración por medio de estímulo térmico (70°-80° C; humedad relativa del aire alrededor del 10% aproximadamente). Al cabo de 10-20 minutos, se aplica sobre la porción de piel bajo prueba un papel de filtro impregnado con azul de bromofenol y se comprime suavemente durante 10 segundos.
- 20.
25. El papel, en presencia de humedad, toma un color azul más o menos intenso.

Para poder determinar cuantitativamente la cantidad respectiva de sudor segregado se preparan primero

- intensidades normalizadas: se adiciona, en cantidades apropiadas y mediante una pipeta, 5-40 mg de agua a trozos de papel de lija (2 x 2 cm) previamente pesados. Las gotas se distribuyen finamente por medio de una varilla de vidrio y,
5. a continuación, se vuelven a pesar los trozos de papel de lija. Uno de los papeles impregnados con azul de bromofenol se dispone, inmediatamente, sobre el papel de lija pesado y se comprime durante 10 segundos. Se obtienen normas típicas de decoloración azul para cada cantidad de agua elegida y éstas normas se comparan con el color producido por el compuesto probado.
- 10.

RESULTADO:

- (I) - Se segregan 5-10 mg de sudor por 5 cm<sup>2</sup> después de la aplicación de los compuestos organometálicos siguientes:
15. Di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato  
Diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato  
Dietil-aluminio-2-fenoxietilato  
Diisobutil-aluminio-pitilato  
Diisobutil-aluminio-geranilato
20. Diisobutil-aluminio-undec-10-enoato  
Diisobutil-aluminio-ciclopentilato  
Diisobutil-aluminio-ciclohexilmetilato
- II) - Se segregan 10-15 mg de sudor por 5 cm<sup>2</sup> después de la aplicación de los compuestos organometálicos siguientes:
25. Diisobutil-aluminio-n-hexadecilato  
Diisobutil-aluminio-d,l-alfa-tocoferilato/diisobutil-aluminio-etilato (relación molar 1:1)  
Isobutil-aluminio-digeranilato  
Etil-aluminio-di(undec-10-enoato)

- Dietil-aluminio-undec-10-enoato  
Etil-aluminio-di(2-fenoxietilato)  
Dietil-aluminio-4-fenilfenilato  
Bis(diisobutil-aluminio)-dietilenglicolato  
5. Bis(dietil-aluminio)-dietilenglicolato  
Diisobutil-aluminio-ciclopentilato  
Dietil-aluminio-cinamilato  
Diisobutil-aluminio-7-metoxi-3,7-dimetil-  
-octa-2-enilato.
10. III) - Las áreas de piel sin tratar (placebo) segregan 40. -  
50 mg de sudor.
- Así pues, los compuestos organometálicos que se exponen bajo los encabezamientos I y II muestran una intensa actividad antitranspirante.
15. Ejemplos de vehículos presentes en las composi -  
ciones antitranspirantes o desodorantes proporcionadas por el presente invento incluyen los vehículos corrientes utilizados en cosmética para los antitranspirantes (por ejemplo en polvo, en barritas, cremas, soluciones, aerosoles,  
20. etc.). En calidad de disolventes pueden utilizarse los disolventes anhidros antes citados que pueden combinarse con los aditivos cosméticos usuales; por ejemplo, aditivos para aumentar el metabolismo de la piel y/o la elasticidad de la piel como el pantenol o uno de sus éteres de alquilo  
25. inferior (por ejemplo, el éter etílico), sustancias bactericidas (por ejemplo sales amónicas cuaternarias) y/o perfumes. Estas composiciones se utilizan, de preferencia, en forma de aerosoles que contienen los propulsores comunmente utilizados como, por ejemplo, alcanos de bajo punto de

ebullición, licuados, opcionalmente halo-sustituídos y especialmente clorados y fluorados (por ejemplo n-propano, n-butano, isobutano, n-hexano, diclorodifluorometano y diclorotetrafluoroetano) así como sus mezclas.

5. Una mezcla de propulsor muy apropiada consiste en porciones aproximadamente iguales de diclorodifluorometano y diclorotetrafluoroetano. Las composiciones antitranspirantes o desodorantes proporcionadas por el presente invento contienen, de preferencia, entre alrededor de 1 y 30% en peso, especialmente entre alrededor de 2 a 5 % en peso de ingrediente activo esencial. Aparte de los aditivos antes indicados, las composiciones del presente invento pueden contener también otras sustancias valiosas en cosmética como, por ejemplo, otros compuestos inhibidores del sudor o desodorantes.
- 10.
- 15.

En los ejemplos que siguen los productos se han caracterizado mediante microanálisis (determinación del contenido de carbono, hidrógeno, y aluminio; límite de error 1-2%).

20.

EJEMPLO 1

- Se disuelven 28,2 g (0,1 mol) de tri(n-hexil)aluminio en 180 cc de n-heptano. Se enfría la solución a 0°C. Durante 20 minutos se instila, con vigorosa agitación, una solución de 13,8 g (0,1 mol) de 2-fenoxietanol en 100 cc de n-heptano. Se agita la mezcla durante 1 hora a la temperatura del ambiente y durante otra hora a 30°C. A continuación se separa el disolvente bajo presión reducida, eliminándose también los últimos vestigios de n-heptano, calentando el residuo durante 4 horas a 30°C/0,01
- 25.

Torr. Como residuo se obtiene di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato en forma pura según un líquido incoloro. Este líquido solidifica en cristales incoloros de punto de fusión 46°C.

5. De modo análogo pueden prepararse los compuestos organometálicos siguientes :
- dietil-aluminio-n-hexadecilato(líquido incoloro),
  - diisobutil-aluminio-fitilato (líquido viscoso ligeramente amarillento),
10. diisobutil-aluminio-ciclohexilmetilato (líquido incoloro),
- dietil-aluminio-cinamilato (líquido viscoso incoloro),
  - diisobutil-aluminio-ciclopentilato (masa semi - cristalina blanca),
15. dietil-aluminio-4-fenilfenilato (cristales blancos),
- diisobutil-aluminio-todo-trans-retinilato (material resinoso rojo anaranjado),
20. dietil-aluminio-2-fenoxietilato (finas agujas blancas).

#### EJEMPLO 2

- Se enfrían a -30°C 30 g (0,1 mol) de ácido de todo-trans-vitamina A en 300 cc de éter absoluto. Se instila con agitación intensificada y durante 1 hora una solución de
25. 19,8 g (0,1 mol) de triisobutil-aluminio en 150 cc de éter absoluto. Se lleva lentamente la solución a 20°C y se agita a esta temperatura durante unas 12 horas. A continuación se separa el disolvente bajo presión reducida. En calidad

de residuo se obtiene diisobutil-aluminio-1-todo-trans-retinoato en forma de cristales de color oro-amarillo con punto de fusión de 200°-203° C (descomposición).

5. De modo análogo pueden prepararse los compuestos organometálicos siguientes:

diisobutil-aluminio-sorbato (líquido como miel ligeramente amarillento),

10. diisobutil-aluminio-9-(4-metoxi-2,3,6-trimetil-fenil)-3,7-dimetil-todo-trans-nona-2,4,6,8-tetraenoato [cristales rojo anaranjados de punto de fusión 148°-153° C (descomposición)].

diisobutil-aluminio-geranoato (masa como miel amarilla).

EJEMPLO 3

15. Se enfrían a -30°C 36,8 g (0,2 mol) de ácido undec-10-enoico en 300 cc de éter absoluto. Se instila, con agitación intensiva y durante 1 hora, una solución, de 19,8 g (0,1 mol) de triisobutil-aluminio en 150 cc de éter absoluto. A continuación se lleva lentamente la mezcla a 20° C
20. y se agita a esta temperatura durante 5 horas. Se separa el disolvente y se elimina del residuo el disolvente residual a 30°C/0,01 Torr. durante 4 horas. Se obtiene isobutil-aluminio-di(undec-10-enoato) en forma de una masa semicristalina incolora.

25. De modo análogo pueden prepararse los compuestos organometálicos siguientes :

isobutil-aluminio-di(1-todo-trans-retinoato)  
(cristales amarillo parduzcos),

isobutil-aluminio-disorbato (cristales ligeramen-

te amarillentos).

isobutil-aluminio-di[9-(4-metoxi-2,3,6-trimetil-fenil)-3,7-dimetil-todo-trans-nona-2,4,6,8-tetraenoato] (cristales amarillo parduzcos),

5 isobutil-aluminio-dicinnamoato [polvo blanco de punto de fusión 205°-208°C (descomposición)]

#### EJEMPLO 4

Se enfrían a 0°C 14,2 g (0,1 mol) de hidruro de diisobutil-aluminio en 100 cc de n-heptano absoluto. Se ing  
10. tila, mientras se agita, una solución de 43,0 g (0,1 mol) de d,1-alfa-tocoferol en 100 cc de n-heptano. Se agita la mezcla durante 10 horas a la temperatura del ambiente y luego durante 2 horas a 40° C. Se separa el disolvente mediante destilación bajo presión reducida. Se obtiene diiso  
15. butil-aluminio-d,1-alfa-tocoferilato en forma de una masa siruposa como miel amarilla que tiene buena solubilidad en hidrocarburos, éteres y ésteres.

#### EJEMPLO 5

De modo análogo al descrito en el ejemplo 4 se  
20. hacen reaccionar entre sí 14,2 g (0,1 mol) de hidruro de diisobutil-aluminio y 27,6 g (0,2 mol) de 2-fenoxietanol. Debido a que el 2-fenoxietanol es inmisible con n-heptano, éste se emulsiona con el n-heptano mediante agitación magnética en un embudo de goteo, instilándose esta emulsión en  
25. el hidruro de diisobutil-aluminio.

El isobutil-aluminio-di(2-fenoxietilato) resultante es una masa resinosa incolora.

#### EJEMPLO 6

Se tratan a gotas, durante media hora y a 0°C

- 19,8 g (0,1 mol) de triisobutil-aluminio en 300 cc de n-hexano absoluto con una solución de 15,2 g (0,1 mol) de citral en 200 cc de n-hexano absoluto. Se deja reposar la mezcla durante 1 hora a 20°C y a continuación durante 1 hora a 60°C. Luego se separa el disolvente a 30°C /0,01 Torr durante 4 horas. Se obtiene diisobutil-aluminio-3,7-dimetil-octa-2,6-dienilato en forma de un líquido viscoso de color ligeramente amarillento.

EJEMPLO 7

10. De modo análogo al descrito en el ejemplo 6 se hacen reaccionar entre sí cantidades equimolares de hidruro de diisobutil-aluminio y 7-metoxi-3,7-dimetil-octa-2-en-1-ol. El diisobutil-aluminio-7-metoxi-3,7-dimetil-octa-2-enilato resultante es un líquido viscoso ligeramente amarillento y es una mezcla de los isómeros geométricos (7-metoxi-geranilato/7-metoxi-nercilato).

EJEMPLO 8

20. Se mantienen a 80°C, durante 12 horas, 14,2 g (0,1 mol) de hidruro de diisobutil-aluminio y 14,2 g (0,1 mol) de ciclohexanona-etilen cetal en 100 cc de tolueno absoluto. Se separa por destilación el disolvente bajo presión reducida a 25°C/0,01 Torr durante 4 horas. Se obtiene diisobutil-aluminio-2-ciclohexiloxietilato en forma de un líquido viscoso incoloro.

EJEMPLO 9

25. Se tratan a gotas, durante 1 hora y a 0°C, 10,6 g (0,1 mol) de dietilenglicol en 250 cc de n-hexano absoluto con una solución de 39,6 g (0,2 mol) de triisobutil-aluminio en 200 cc de n-hexano absoluto. Se agita la mez-

cla durante 1 hora a la temperatura del ambiente y luego durante 1 hora a 40°C. Se separa el disolvente a 30°C/0,01 Torr durante 4 horas. El bis(diisobutil-aluminio)-dietilenglicolato resultante es un líquido muy viscoso e incoloro.

5. De modo análogo pueden prepararse los compuestos organometálicos siguientes:

bis(dietil-aluminio)-dietilenglicolato (masa como miel, semicristalina e incolora),

10. bis(diisobutil-aluminio)etilenglicolato (masa como miel/cerosa e incolora).

#### EJEMPLO 10

Se tratan a gotas, mientras se agita 27,8 g (0,1 mol) de diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato en 100 cc de n-hexano absoluto con una emulsión de 13,8 g (0,1 mol) de fenoxietanol en 50 cc de n-hexano absoluto. Se agita la mezcla durante 1 hora a la temperatura del ambiente y durante 1 hora bajo condiciones de reflujo. A continuación se separa el disolvente y se mantiene el residuo a 30°C/0,01 Torr durante 4 horas. Se obtiene isobutil-aluminio-di(2-fenoxietilato) en forma de una masa resinosa incolora.

15.

20.

De modo análogo pueden prepararse los compuestos organometálicos siguientes:

isobutil-aluminio-difitilato (masa como miel de color naranja),

25. isobutil-aluminio-digeranilato (líquido amarillo rojizo),

etil-aluminio-di(2-fenoxietilato) (cristales blancos).

#### EJEMPLO 11

Se tratan a gotas y a 0°C 19,8 g (0,1 mol) de triisobutil-aluminio en 250 cc de n-hexano absoluto con una suspensión de 27,6 g (0,2 mol) de fenoxietanol en 150 cc de n-hexano absoluto mientras se agita. Se agita la mezcla durante 12 horas a 20°C y durante 1 hora a 40°C. A continuación se separa el disolvente y se mantiene el residuo a 30°C/0,01 Torr durante 4 horas. Se obtiene isobutil-aluminio-di(2-fenoxietilato).

10. De modo análogo pueden prepararse los compuestos organometálicos siguientes:

isobutil-aluminio-difitilato (masa como miel de color naranja),

isobutil-aluminio-digeranilato (líquido amarillo rojizo),

15. etil-aluminio-di(2-fenoxietilato) (cristales blancos).

#### EJEMPLO 12

Se tratan a gotas, a 0°C y mientras se agita, 11,4 g (0,1 mol) de trietil-aluminio en 100 cc de n-heptano absoluto, primero con una solución de 12,8 g (0,1 mol) de 2-ciclohexil-etanol en 50 cc de n-heptano y a continuación con una solución de 13,8 g (0,1 mol) de 2-fenoxietanol en 50 cc de n-heptano. Se agita la mezcla durante 10 horas a la temperatura del ambiente y a continuación durante 2 horas a 40°C. Se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se obtiene etil-aluminio-2-ciclohexil-etilato-2-fenoxietilato.

#### EJEMPLO 13

De modo análogo al descrito en el Ejemplo 6 se

hacen reaccionar entre si cantidades equimolares de triisobutil-aluminio y ciclopentanona. Se obtiene diisobutil-aluminio-ciclopentilato en forma de un líquido incoloro.

EJEMPLO 14

5. De modo análogo al descrito en el Ejemplo 6, haciendo reaccionar cantidades equimolares de hidruro de diisobutilaluminio y ciclopentanona, se obtiene diisobutil-aluminio-ciclopentilato en forma de un líquido incoloro.

EJEMPLO 15

10. De modo análogo al descrito en el Ejemplo 6 se hacen reaccionar 28,4 g (0,2 mol) de hidruro de diisobutil-aluminio con 16,6 g (0,1 mol) de éster metílico del ácido 3-fenoxiacético. Se obtiene una mezcla de diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato y diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato y diisobutil-aluminiometilato en una proporción de 1:1.

EJEMPLO 16

20. Se calientan conjuntamente a 90°C y durante 3 horas 36,6 g (0,1 mol) de aluminio-triciclohexilmetilato y 22,8 g (0,2 mol) de trietil-aluminio. Se obtiene dietil-aluminio-ciclohexilmetilato.

EJEMPLO 17

25. De modo análogo al descrito en el Ejemplo 16 a partir de 73,2 g (0,2 mol) de aluminio-triciclohexilmetilato y 11,4 g (0,1 mol) de trietil-aluminio, se obtiene etil-aluminio-diciclohexilmetilato.

EJEMPLO 18

De modo análogo al descrito en el Ejemplo 16, a partir de 18,8 g (0,1 mol) de dietil-aluminio-ciclohexilmetilato y 36,6 g (0,1 mol) de aluminio-triciclohexilmeti-

lato, se obtiene etil-aluminio-ditriciclohexil-metilato.

EJEMPLO 19

- Se trata a gotas, durante 30 minutos y mientras se agita, una suspensión de 63,9 g (0,31 mol) de undec-10-enoato sódico anhidro en 100 cc de pentano con 49,5 g (0,28 mol) de cloruro de diisobutil-aluminio. Se deja reposar la mezcla durante 6 horas y luego se separa por centrifugación el cloruro sódico formado. Después de evaporar el disolvente bajo presión atmosférica y luego a unos 15 Torr, se obtiene diisobutil-aluminio-undec-10-enoato.

EJEMPLO 20

- Se tratan a gotas, en atmósfera de nitrógeno, 36,5 g (46,5 mmol) de trioctadecil-aluminio con 0,36 g (14,5 mmol) de agua. Después de 18 horas a -40°C se calienta la mezcla a la temperatura del ambiente. Se obtiene tetra-(n-octadecil)-dialuminio-oxano.

EJEMPLO 21

- Se sumerge en nitrógeno líquido un recipiente cerrado (equipado con un tubo lateral) conteniendo 12 mmol de diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato en 100 cc de benceno, así como (en el tubo lateral) 6 mmol de agua. Se dispone el recipiente bajo presión reducida y se calienta lentamente hasta la temperatura del ambiente. Se mantiene la solución bencénica a unos 5°C mientras que se calienta lentamente el tubo lateral, con lo que el agua fluye en la solución bencénica. Después de la absorción del agua se separa el disolvente. En calidad de residuo se obtiene bis(isobutil-2-fenoxietoxi-aluminio)-oxano.

EJEMPLO 22

Se instilan, mientras se agita y a 10°-20°C, 50,2 g de hidruro de diisobutil-aluminio en 100 g de d,l-alfa-tocoferol en 500 cc de pentano. Después que ha cesado la evolución de gas se agita la mezcla durante 3 horas más a la temperatura del ambiente y se separa el pentano bajo presión reducida. Se obtiene diisobutil-aluminio-d,l-alfa-tocoferilato en forma de un residuo amarillo viscoso.

EJEMPLO 23

Sustituyendo el d,l-alfa-tocoferol del ejemplo 22 por d,l-alfa-tocoferil-acetato, se obtiene una mezcla de diisobutil-aluminio-d,l-alfa-toferilato y diisobutil-aluminio-etilato con una relación molar de 1:1.

EJEMPLO 24

Se adicionan, bajo atmósfera de gas inerte, 19,8 g (0,1 mol) de triisobutil-aluminio a 35,8 g (0,1 mol) de isobutil-aluminio-di(2-fenoxietilato). Se calienta la mezcla resultante a 95°-100°C durante 4 horas mientras se agita. Después del enfriamiento solidifica la masa obtenida. El diisobutil-aluminio-2-fenoxi-etilato incoloro así obtenido funde a 68°-70°C.

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de las composiciones antitranspirantes o desodorantes proporcionadas por este invento en forma de soluciones o aerosoles. En calidad de mezcla de gas propulsor para los aerosoles se utiliza una mezcla de diclorodifluorometano al 40% y diclorotetrafluoroetano al 60%.

a) Diisobutil-aluminio-geranilato 3,0 g  
n-hexano 7,0 g  
Isopar Cosmetic<sup>(R)</sup> (Esso:hidrocarburo 0,2 g

alifático conteniendo principalmente 7 átomos de carbono, utilizado como disolvente).

		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
5.	b)	Diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato	0,8 g
		Diisobutil-aluminio-etilato	1,2 g
		Isobutil-aluminio-dietilato	1,0 g
		n-hexano	7,0 g
		Perfume	0,3 g
10.		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	c)	Di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato	1,0 g
		Dietil-aluminio-ciclohexilato	2,0 g
		n-hexano	7,0 g
15.		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	d)	Di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato	0,8 g
		Diisobutil-aluminio-etilato	1,2 g
		Dietil-aluminio-tercibutilato	1,0 g
		n-hexano	7,0 g
20.		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	e)	Diisobutil-aluminio-2-fenoxietilato	3,0 g
		n-hexano	7,0 g
		Perfume	0,3 g
25.		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	f)	Di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato	3,0 g
		n-hexano	7,0 g
		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g

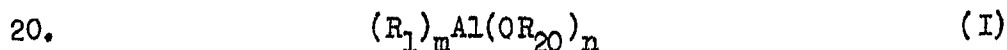
El ingrediente activo esencial o los ingredientes activos esenciales se disuelve o disuelven en el disolvente y se introducen en un envase de aerosol apropiado mientras se gasca con nitrógeno. Se adicionan los aditivos restantes y el envase se somete de nuevo a flujo de nitrógeno. A continuación se completa la mezcla hasta 100 g con la mezcla de gas propulsor.

En las composiciones que preceden los ingredientes activos esenciales citados pueden sustituirse por otros ingredientes activos esenciales descritos en los ejemplos 1 a 24 que se han expuesto anteriormente.

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 2538/74 del 22 de febrero de 1974 y nº 16014/74 del 3 de diciembre de 1974.

1.- Un procedimiento para la preparación de compuestos organometálicos de la fórmula general



en la que

m y n representan, cada uno, un número comprendido entre 1 y 2 con la condición de que la suma de m y n es 3;

25.  $R_1$  representa un grupo alquílico, y  
 $R_{20}$  representa un grupo alquílico conteniendo, por lo menos, 14 átomos de carbono, el grupo ciclo-pentílico, un grupo alquénílico conteniendo, por lo menos, 7 átomos de carbono, un grupo

5. cicloalquenílico, un grupo naftílico, un grupo alquenoílico conteniendo, por lo menos, 5 átomos de carbono, un grupo naftoílico, un grupo alquílico substituído por cicloalquilo, opcionalmente cicloalquenilo substituído por alquilo, arilo alquil- y/o alcoxi-substituído, cicloalcoxilo, cicloalqueniloxilo y/o ariloxilo, un grupo de alquenilo, alcanoilo o alquenilo substituído por cicloalquilo, opcionalmente cicloalquenilo alquil-substituído, opcionalmente arilo alquil- y/o alcoxi-substituído, alcoxilo, cicloalcoxilo, cicloalqueniloxilo y/o ariloxilo, o un grupo de cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo o arilo substituído
10. por alcoxilo y/o arilo y también, opcionalmente, por alquilo y en donde también dos grupos de alquilo y/o alcoxilo adyacentes presentes en un grupo fenílico designados con  $R_{20}$  pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo saturado pentagonal o hexagonal; o bien

$R_{20}$  - cuando  $R_1$  representa un grupo alquílico  $R_{10}$  conteniendo, por lo menos, 10 átomos de carbono, m representa 2 y n representa 1 - puede representar también un grupo de la fórmula



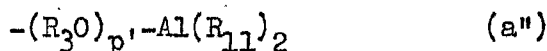
en la que

$R_{10}$  tiene el significado antes indicado en

25.

esta reivindicación; o

$R_{20}$  - cuando  $R_1$  representa un grupo alquílico  $R_{11}$  conteniendo por lo menos, 2 átomos de carbono, m representa 2 y n representa 1 - puede representar también un grupo de la fórmula



en la que

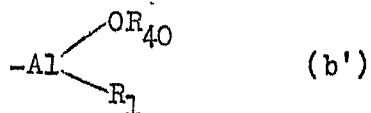
$R_{11}$  tiene el significado antes indicado en esta reivindicación,

10.  $R_3$  representa un grupo alquilénico de cadena lineal conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono y

$p'$  representa 1 o 2; o bien

- cuando m representa 1 y n representa 2 -

15. uno de los símbolos  $R_{20}$  puede representar un grupo alquílico  $R_{40}$  conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono y el otro puede representar un grupo de la fórmula



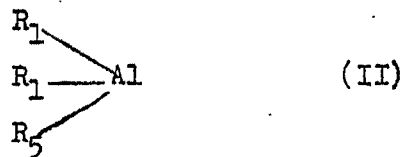
20.

en la que

$R_1$  y  $R_{40}$  tienen el significado antes indicado, en esta reivindicación, y en donde más de un substituyente

25.  $R_{20}$  que puede estar presente puede tener un significado igual o

diferente, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general



en la que

5.  $R_1$  representa un grupo alquílico y  $R_5$  tiene el mismo significado que  $R_1$  o representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de la fórmula  $-OR_{21}$ , en donde  $R_{21}$  tiene el mismo significado que  $R_{20}$  antes expuesto en esta reivindicación, pero no representa un grupo de la fórmula (a'), (a'') o (b'), con un agente que proporcione el grupo  $-OR_{20}$ , en donde  $R_{20}$  tiene el significado antes indicado en esta reivindicación.
- 10.
15. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, para la preparación de un compuesto organometálico de la fórmula I, en la que  $R_{20}$  representa un grupo alquílico substituído por cicloalquilo, cicloalcoxilo o ariloxilo, un grupo alquénico substituído por cicloalquénilo alquil-substituído o alcoxilo, un grupo alquenoílico substituído por cicloalquenoílico alquil-substituído o arilo alquil- y/o alcoxi-substituído o un grupo cromonílico alquil-substituído, caracterizado porque se utiliza un agente que proporciona el grupo  $-OR_{20}$ , en donde  $R_{20}$  tiene el significado antes indicado en esta reivindicación.
- 20.
25. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, para la preparación de un compuesto organometálico de la fórmula I, en la que  $R_1$  representa un grupo alquílico conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono y

- $R_{20}$  representa un grupo fenoxialquílico conteniendo de 7 a 14 átomos de carbono, caracterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula II, en donde  $R_1$  tiene el significado antes indicado en esta reivindicación, y un agente que
5. proporciona el grupo  $-OR_{20}$ , en donde  $R_{20}$  tiene el significado antes indicado en esta reivindicación.
- 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, para la preparación de diisobutil-aluminio-2-fenoxi-etilato, caracterizado porque se utiliza un
10. compuesto de la fórmula II, en donde  $R_1$  representa el grupo isobutilico y un agente que proporciona el grupo  $-OR_{20}$ , en donde  $R_{20}$  representa el grupo 2-fenoxietílico.
- 5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, para la preparación de di(n-hexil)-aluminio-2-fenoxietilato, caracterizado porque se utiliza un
15. compuesto de la fórmula II, en donde  $R_1$  representa el grupo n-hexílico y un agente que proporciona el grupo  $-OR_{20}$ , en donde  $R_{20}$  representa el grupo 2-fenoxietílico.
- 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 inclusives, caracterizado porque se utiliza, en calidad de material de partida de la fórmula II, un compuesto de trialquilaluminio.
- 20.
- 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-6 inclusives, caracterizado porque se utiliza, en calidad de agente que proporciona el grupo  $-OR_{20}$ , un compuesto de la fórmula  $R_{21}OH$ , en donde  $R_{21}$  tiene el mismo significado que  $R_{20}$ , pero no representa un grupo de la fórmula (a'), (a'') o (b').
- 25.
- 8.- Un procedimiento, de conformidad con cual-

quiera de las reivindicaciones 1-7 inclusivos, caracteri -  
zado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente  
orgánico inerte a una temperatura comprendida entre alre -  
dedor de  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ .

5.

9.- Un procedimiento para la preparación de los  
compuestos organometálicos sustancialmente tal como se ha  
descrito en cuanto antecede con referencia a uno cualquie-  
ra de los ejemplos 1 a 24.

10.

10.- Un procedimiento para la preparación de  
compuestos organometálicos.

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 JUL. 1975

P.A.

JAIME ISERN

P.P.

Firmado: JOSE F. NIETO