

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
	(21) 445535	
	(22) 25.2.76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
24550/75	28.2.75	japonesa.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOHOLES ALIFATICOS.

(71) SOLICITANTE (S)
KAO SOAP Co. LTD.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1. 1-chome, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-Ku TOKYO (Japón).-

(72) INVENTOR (ES)
NORIOKI MIYAMOTO Y ATSUSHI SUZUKI, de nacionalidad japonesa.

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

RESUMEN DE LA INVENCION

Los alcoholes alifáticos de fórmulas (I) y (II):



donde R es alquilo o alqueniilo de 1 a 20 átomos de carbono, se preparan por reacción de un mercaptano de fórmula

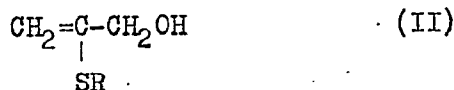
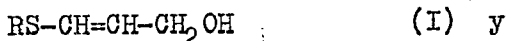


donde R es el definido anteriormente, con alcohol propargílico ($HC\equiv C-CH_2OH$), en presencia de un catalizador básico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

Esta invención se refiere a alcoholes alifáticos y a un procedimiento para la preparación de los mismos. Más especialmente, esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos de fórmulas (I) y (II):



donde R es alquilo o alqueniilo de 1 a 20 átomos de carbono.

Descripción de la técnica anterior

Los catalizadores de radicales o catalizadores básicos han sido empleados antes de ahora en general en las reacciones de adición de mercaptanos a compuestos acetilénicos.

Cuando se utilizan catalizadores de radicales, pueden obtenerse aductos 1:2 de compuestos acetilénicos y mercaptanos pero no se obtienen en absoluto los aductos 1:1. Se sabe como adicionar los mercaptanos al alcohol propargílico empleando catalizadores de radicales como 2,2'-azo-bis(isobutironitri-

1 lo), 2,2'-azo-bis(ciclohexilnitrilo), acetato mercúrico, hi-
droperóxido de terc-butilo y peróxido de benzoilo o utilizan-
do la foto-reacción y se ha informado que se obtienen por
5 estos procedimientos aductos 1:2 de alcohol propargílico y
mercaptanos [véase T. Tanaka, Chemical Abstracts, 55, 17.475
(1961); W. Reppe y F. Nicolai, patente estadounidense
nº 2.156.095 y Chemical Abstracts, 33, 5874 (1939) y A.T.
Blomquist y J. Wolinsky, J. Org. Chem., 23, 551 (1958)].

10 Un objeto principal de esta invención es proporcionar
un procedimiento para la preparación de aductos 1:1 de alco-
hol propargílico y mercaptanos y los correspondientes produc-
tos de reacción.

Compendio de la invención

15 Hemos descubierto que cuando se hace reaccionar alco-
hol propargílico con un mercaptano, en presencia de un alcó-
xido (alcoholato) en un alcohol o de un hidróxido de metal
alcalino en una solución acuosa, puede formarse fácilmente
un aducto 1:1. Basándose en este descubrimiento, hemos com-
pletado ahora la presente invención.

20 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la preparación de nuevos alcoholes alifáti-
cos que responden a las fórmulas (I) y (II) anteriores, que
consiste en hacer reaccionar un mercaptano de fórmula



25 donde R es alquilo o alqueniilo de 1 a 20 átomos de carbono,
con alcohol propargílico ($HC\equiv C-CH_2OH$), en presencia de un
catalizador básico.

30 En la práctica del procedimiento de esta invención, se
prefiere que la relación molar del mercaptano al alcohol pro-
pargílico sea tal que el alcohol propargílico se utilice en

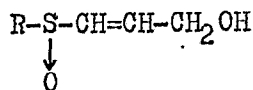
1 una proporción de alrededor de 1 a 2 moles por mol del mercaptano. Si la proporción molar de alcohol propargílico es inferior al límite anterior, no se obtienen buenos resultados porque queda mercaptano sin reaccionar. Cuando el alcohol propargílico se emplea en una proporción superior al límite anterior, no puede esperarse ningún aumento del rendimiento del producto deseado. En general, la reacción se lleva a cabo entre 0 y 80°C, preferiblemente entre 40 y 80°C.

5 Cuando se emplea como catalizador un alcóxido de metal alcalino, la reacción se lleva a cabo en un disolvente alcohólico. Por ejemplo, se emplea metanol como disolvente cuando se utiliza metóxido sódico (NaOMe), se emplea etanol cuando se utiliza etóxido sódico (NaOEt) como catalizador y se emplea terc-butanol cuando se utiliza como catalizador terc-butóxido potásico (t-BuOK). El alcoholato se prepara a partir de un alcanol de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando se utiliza como catalizador un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido sódico o hidróxido potásico, la reacción se lleva a cabo en agua. El catalizador se emplea en una cantidad catalíticamente efectiva, preferiblemente de 0,3 a 1,5 moles por mol del mercaptano.

10
15
20
25 Cuando la reacción se lleva a cabo en las condiciones anteriores, se obtiene una mezcla de alcoholes de fórmulas (I) y (II), en una relación molar de 1:1 aproximadamente. Estos alcoholes (I) y (II) pueden ser fácilmente separados uno de otro, por ejemplo mediante una columna de gel de sílice.

30 Como se observa en la ilustración anterior, de acuerdo con el procedimiento de esta invención empleando un catalizador básico, pueden prepararse nuevos alcoholes alifáticos

1 con altos rendimientos. El alcohol I es útil como agente antiviral tal como está. El alcohol III de fórmula



5 que se obtiene por oxidación del alcohol I presenta propiedades antivirales mejoradas en comparación con el alcohol I y además es útil como agente anticorrosivo para los aceites cortantes.

EJEMPLO 1

10 Se disuelven 5,0 átomos-gramo de sodio metálico en 4 litros de etanol y se añaden gota a gota 5,0 moles de laurilmercaptano a esta solución a la temperatura ambiente. Después, enfriando con hielo, se agregan a la mezcla 6,5 moles de alcohol propargílico. La mezcla de reacción se calienta
15 a 70°C, se agita durante 1 hora a esta última temperatura y después se vierte en agua y se extrae con benceno. Como resultado de ello, se obtiene una mezcla del alcohol I (3-laurilmercapto-2-propenol) y del alcohol II (2-laurilmercapto-2-propenol) con un rendimiento de aislamiento del 84 % (basado
20 en el mercaptano de partida). La relación molar de los alcoholes I y II formados es de 1:0,86. Los alcoholes I y II se separan uno de otro mediante una columna de gel de sílice.

25 Alcohol I (R = dodecilo):

Punto de fusión: 50-51°C (de hexano).

Espectro IR (KBr): 3300 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹.

Espectro RMN (CCl₄, TMS, 60 MHz), δ: 4,05 (d, 2H, metileno en la posición alílica), 5,38-5,95 ppm (m, 2H, olefina).

30

1

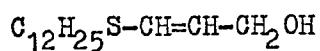
Análisis elemental:

Encontrado : C, 69,8; H, 11,7 %

Calculado : C, 69,7; H, 11,7 %

5

Los resultados del análisis anterior confirman que los cristales así obtenidos tienen la siguiente estructura:



Alcohol II (R = dodecilo):

Punto de fusión: 42-43°C (de hexano).

Espectro IR (KBr): 3300 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹.

10

Espectro RMN (CCl₄, TMS, 60 MHz) δ: 4.08 (s ancho, 2H, metileno en la posición alílica), 5,38-5,95 ppm (m, 2H, olefina).

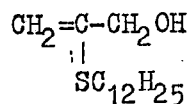
Análisis elemental:

Encontrado: C, 69,9; H, 11,6 %

15

Calculado : C, 69,7; H, 11,7 %

Los resultados del análisis anterior confirman que los cristales citados tienen la siguiente estructura:



20

EJEMPLO 2

25

A la temperatura ambiente se añaden gota a gota 5,0 moles de laurilmercaptano a 4 litros de agua conteniendo 5,0 moles de hidróxido sódico y, enfriando con hielo, se agregan a la mezcla anterior 6,5 moles de alcohol propargílico. Después la mezcla de reacción se calienta a 80°C y se agita durante 2 horas a esta última temperatura y a continuación se extrae con benceno. Se recupera una mezcla de alcoholes I y II con un rendimiento de aislamiento del 80 % (calculado sobre el mercaptano de partida). En la mezcla, la relación molar de alcoholes I y II es de 1:0,9.

30

EJEMPLO 3

Se disuelven 5,0 átomos-gramo de sodio metálico en 4 litros de metanol y se añaden gota a gota 5,0 moles de laurilmercaptano a la solución a la temperatura ambiente. Después, enfriando con hielo, se agregan a la mezcla 6,5 moles de alcohol propargílico. La mezcla de reacción se calienta a 60°C, se agita durante 1 hora, se vierte en agua y después se extrae con benceno para obtener una mezcla de alcoholes I y II con un rendimiento de aislamiento del 86 % (basado sobre el mercaptano de partida).

EJEMPLOS 4 a 6

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones de los Ejemplos 1 a 3, a excepción de que se utilizan butilmercaptano, octilmercaptano y miristilmercaptano en lugar de laurilmercaptano. Los rendimientos globales de las mezclas de alcoholes de fórmulas (I) y (II) están indicados en la Tabla I.

TABLA I

Rendimientos globales de alcoholes (I) y (II) basado sobre el mercaptano

Ej. nº	Mercaptano	Sistema catalizador		
		EtONa/EtOH	NaOH/H ₂ O	MeONa/MeOH
4	butilmercaptano	88 %	76 %	83 %
5	octilmercaptano	85 %	74 %	80 %
6	miristilmercaptano	88 %	83 %	90 %

EJEMPLO 7

Se estudian los alcoholes de esta invención para determinar el efecto de prevención del crecimiento de bacterias. Los alcoholes se someten a un método de ensayo en un

1
5
10
15
20
25
30

medio de cultivo de agar. En este método, se determina la concentración mínima a la que se evita el crecimiento de diversas bacterias. En una placa Petri se coloca 1 ml de una solución del agente (alcohol) con una concentración determinada y posteriormente se agregan 19 ml de un medio de cultivo en agar convencional. Después de agitar uniformemente, se deja que la mezcla se enfríe y solidifique. Sobre la superficie de la misma se aplica una "asa" (sustancia destructora) de bacterias, que después se cultiva en un termostato mantenido a 30°C durante 48 horas. Después se observa el estado de crecimiento de las bacterias y se determina la concentración mínima a la cual se evita el crecimiento de las mismas. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla II, donde el símbolo "+" indica que las bacterias crecen de manera que no puede observarse un efecto de prevención del agente; el símbolo "+" indica que las bacterias crecen sólo ligeramente de manera que se observa dicho efecto y el símbolo "-" indica que el crecimiento de las bacterias es completamente impedido, de manera que se observa el efecto.

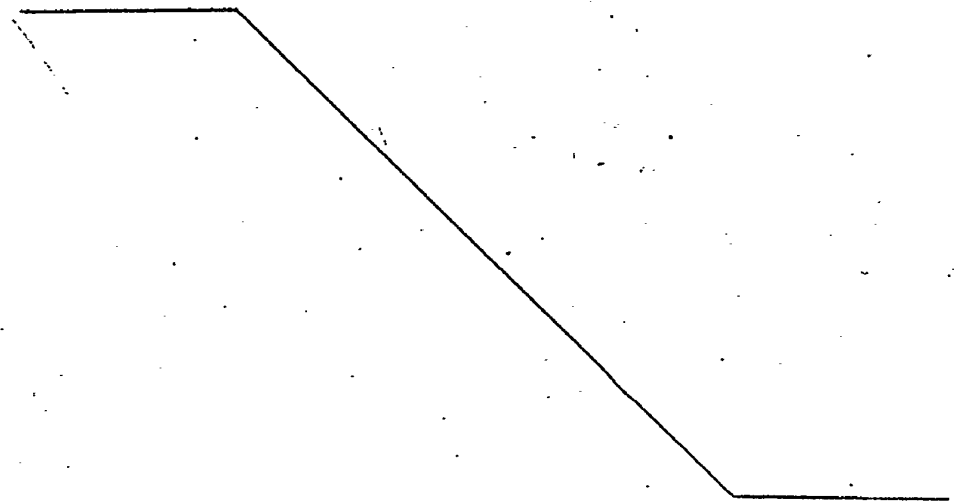
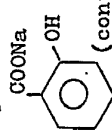


TABLA II

Efecto preventivo de los alcoholes (I) y (III) contra el crecimiento de las bacterias

Agente	St. aureus			B. subtilis			E. coli			Pr. vulgaris			Ps. aeruginosa		
	1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100
n-C ₄ H ₉ SCH=CHCH ₂ OH	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+
n-C ₄ H ₉ SCH=CHCH ₂ OH	-	-	-	-	-	-	-	±	+	-	-	+	-	+	+
n-C ₈ H ₁₇ SCH=CHCH ₂ OH	-	-	-	-	±	+	-	±	+	+	+	+	+	+	+
n-C ₁₀ H ₂₁ SCH=CHCH ₂ OH	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
n-C ₁₂ H ₂₅ SCH=CHCH ₂ OH	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+
n-C ₁₄ H ₂₉ SCH=CHCH ₂ OH	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
 (control)	-	+	+	-	+	+	±	+	+	±	+	+	+	+	+

1

5

10

15

20

25

30

EJEMPLO 8

1 Con un líquido en el que un aceite cortante del tipo
en emulsión típico, constituido por 90 partes de parafina
líquida, 8 partes de dodecylbencenosulfonato sódico y 2 par-
5 tes de sal sódica de ácidos alifáticos estando diluido has-
ta 20 veces su volumen con agua corriente, se mezcla un al-
cohol de esta invención a una concentración de 0,2 % o un
agente anticorrosivo convencional a una concentración de
1,0 %. Después se inocula una mezcla líquida obtenida a par-
10 tir de *Ps. aeruginosa* y *E. Coli* que contiene 10^8 bacterias
por ml. Se cultivan con vibración en un termostato mantenido
a 30°C. Después de un periodo de tiempo determinado, se ob-
serva el número de bacterias existentes por mililitro de
15 líquido de ensayo para determinar el efecto de los alcoholes
como agente anticorrosivo. Los resultados obtenidos se en-
cuentran en la Tabla III.

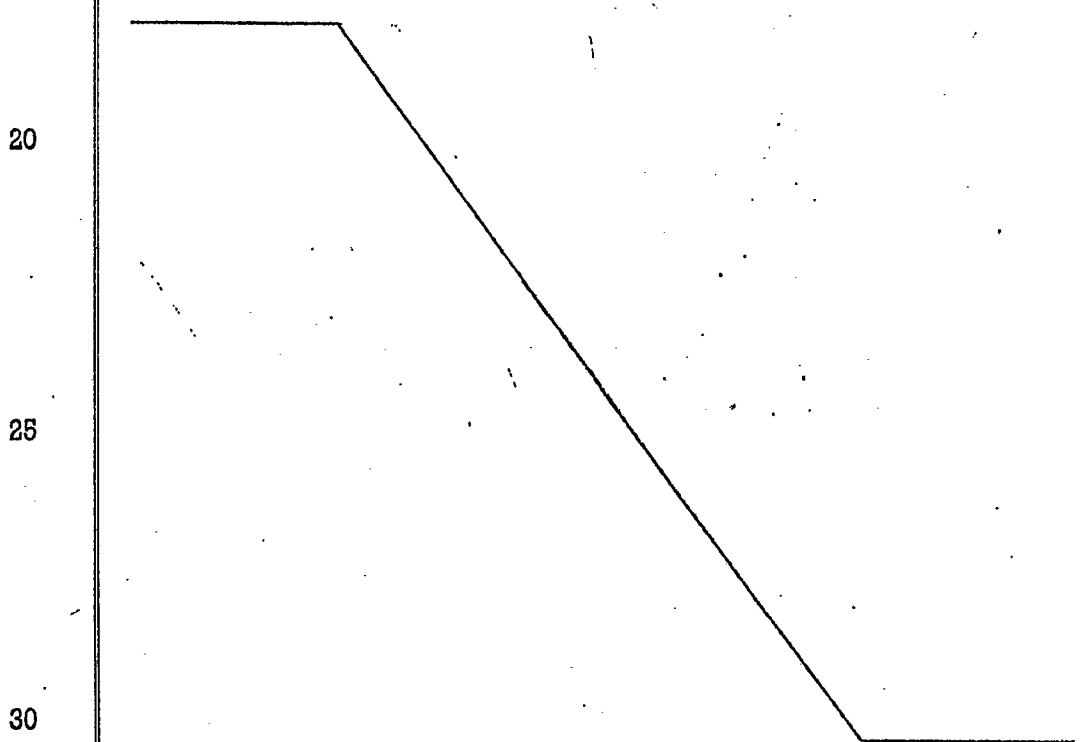
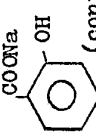


TABLA III

Efecto anticorrosivo de los alcoholes (I) y (III)

Agente	Concentración del agente (%)	Inmediatamente después de la adición	Efecto anticorrosivo		
			Período de tiempo		
			A los 4 días	A los 8 días	A los 30 días
$n-C_{12}H_{25}SCH=CHCH_2OH$	0,20	225×10^3	113×10^3	114×10^3	57×10^3
$n-C_{12}H_{25}SCH=CHCH_2OH$	0,20	193×10^3	101×10^3	64×10^3	21×10^3
$n-C_{12}H_{25}SCH=CHCH_2OH$ COONa  (control)	1,0	938×10^3	807×10^3	651×10^3	712×10^3
ninguno	-	3019×10^3	4208×10^3	2436×10^3	2714×10^3

1

5

10

15

20

25

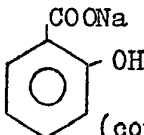
50

1

TABLA III

Efecto anticorrosivo de los alcoholes (I)

5

Agente	Concentración del agente (%)	Inmediatamente después de la adición	A los 4
$n-C_{12}H_{25}SCH=CHCH_2OH$	0,20	225×10^3	113 x
$n-C_{12}H_{25}SCH=CHCH_2OH$	0,20	193×10^3	101 x
 (control)	1,0	938×10^3	807 x
ninguno	-	3019×10^3	4208 x

10

15

20

25

30

TABLA III

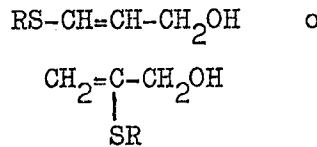
o anticorrosivo de los alcoholes (I) y (III)

Concentración de la solución (%)	Inmediatamente después de la adición	Efecto anticorrosivo Periodo de tiempo		
		A los 4 días	A los 8 días	A los 30 días
10	225×10^3	113×10^3	114×10^3	57×10^3
20	193×10^3	101×10^3	64×10^3	21×10^3
30	938×10^3	807×10^3	651×10^3	712×10^3
40	3019×10^3	4208×10^3	2436×10^3	2714×10^3

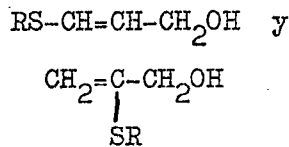
1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos de fórmula



10 donde R es alquilo o alqueno de 1 a 20 átomos de carbono, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar alcohol propargílico con un mercaptano de fórmula RSH, donde R tiene el significado dado anteriormente, a una relación molar de 1 a 2 moles aproximadamente de alcohol propargílico por mol de dicho mercaptano, a una temperatura de 0° a 80°C,
15 en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador seleccionado entre el grupo formado por un alóxido de metal alcalino disuelto en un alcohol y un hidróxido de metal alcalino disuelto en agua, para obtener un producto de reacción que contiene una mezcla de compuestos de
20 fórmulas



25 donde R tiene el significado dado anteriormente.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOHOLES ALIFATICOS.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas
mecanografiadas.

5 Madrid, 25 febrero 1.976 ..
 BERNADO UNGRIA

P. P.



10

15

20

25

30