

20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

| | | |
|---------|-----------------------|---------|
| (10) ES | (11) NUMERO | (12) A2 |
| (21) | | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 46817846 | |

1º CERTIFICADO DE ADICION

| | | |
|----------------------------------|------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| 76.25516 | 23.8.76 | Francia |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA |
| | C07C, D | |

(64) TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No. 400.226 POR: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS CARBOXILICOS α -KETONICOS.

(71) SOLICITANTE (S)
SUCRERIES DU SOISSONNAIS ET COMPAGNIE SUCRIERE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
336, rue Saint-Honoré - PARIS 1er, Seine - Francia.

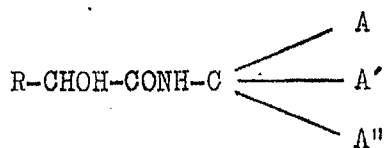
(72) INVENTOR (ES)
Jesús Anatol

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

MP/

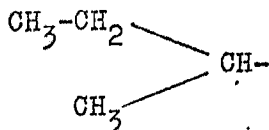
1 y de las α -hidroxicarboxamidas de fórmula general:



5 (donde R, A, A' y A'' tienen el significado dado anteriormente), los compuestos correspondientes en la fórmula de los cuales:

R tiene el significado dado anteriormente o representa más especialmente

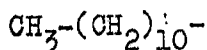
10 un radical butilo secundario



un radical isobutilo

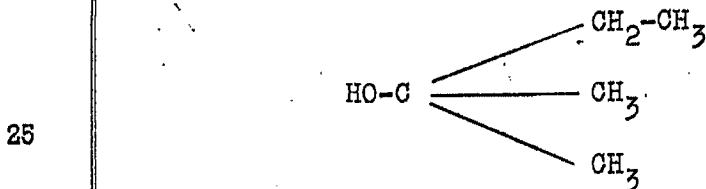


o un radical undecilo

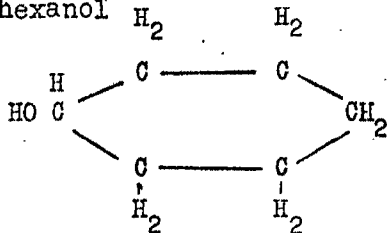


20
$$\begin{array}{l} \text{A} \\ \text{A}' \\ \text{A}'' \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{-C-}$$
 son restos que se derivan de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios siguientes (que forman fácilmente una carbonación):

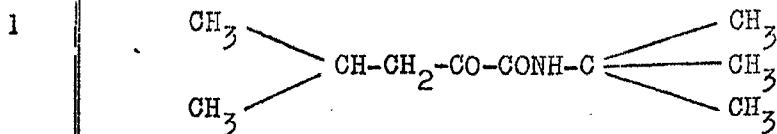
2-metil-2butanol o alcohol pentilico terciario



ciclohexanol



30



5 A una solución de 187 g (1 mol) de N-terc-butil-2-hidroxi-4-metil pentanamida en 375 ml de ácido acético se añade, gota a gota, una solución de 83,35 g (1,25 equivalente) de anhídrido crómico disuelto en su peso de agua. Al principio la temperatura se eleva bastante rápidamente a 50°C. Se mantiene hasta el final de la adición a 50-60°C con ayuda de un baño de hielo.

10

Después al final de la adición, se mantiene aún una hora a 50°C, y luego se deja enfriar, se vierte sobre 500 ml de agua, se extracta con éter isopropílico y se lava con agua. Después de la evaporación del disolvente el residuo se destila: E₁₅ = 98-109°C. Se obtienen 134,35 g, rendimiento 72,5%.

15

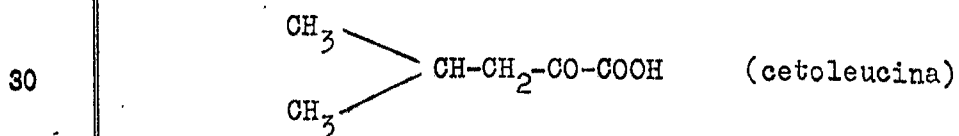
| | | | |
|----|---|-------------|------------|
| | Análisis para C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ | M = 185,269 | |
| | | C% | H% N% |
| | Calculado: | 64,83 | 10,34 7,56 |
| 20 | Encontrado: | 64,68 | 10,40 7,50 |

Espectro infrarrojo (película): bandas de 3390 cm⁻¹ (NH), 1715 cm⁻¹ (CO), 1685 cm⁻¹ (CONH), 1525 cm⁻¹ (CONH).

2,4-dinitrofenilhidrazona: P.F. = 125-7°C (EtOH-H₂O).

| | | | |
|----|---|-------------|------------|
| | Análisis para C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O ₅ | M = 365,395 | |
| | | C% | H% N% |
| | Calculado: | 52,59 | 6,34 19,16 |
| 25 | Encontrado: | 52,65 | 6,44 19,12 |

EJEMPLO 3: Acido 4-metil-2-oxo pentanoico



1 Se lleva a reflujo bajo agitación durante 24 horas 185 g (1 mol) de N-terc-butil-4-metil-2-oxo pentanamida, 555 ml de ácido clorhídrico 6N y 185 ml de ácido acético.

5 Después de enfriamiento, se extracta varias veces con éter etílico, se lava con agua, se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se destila rápidamente y luego se rectifica. Se obtienen 77 g, rendimiento 59,23%, $E_{13} = 84-6^{\circ}\text{C}$, de producto que cristaliza en nevera pero funde a temperatura ambiente.

10 Análisis para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ $M = 130,15$
C% H%
Calculado: 55,37 7,74%
Encontrado: 55,36 7,73
Espectro infrarrojo (película): bandas a 3220 cm^{-1}
15 (OH), 1720 cm^{-1} (CO).

Sal de sodio:

20 A 2 g de ácido disuelto en su peso de agua, se añade sosa 4N hasta neutralidad. Se evapora el agua a sequedad y se recristaliza el residuo en acetona-agua. La sal de sodio se presenta en forma de bonitas plaquitas blancas brillantes.
F = aproximadamente a 218°C (banco de Köfler)

25 Análisis para $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$ $M = 152,13$
C% H%
Calculado: 47,37 5,96
Encontrado 47,35 6,03

2,4-dinitrofenilhidrazona: F = 180°C (benceno)

30 Análisis para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ $M = 310,272$
C% H% N%
Calculado: 46,45 4,55 18,06
Encontrado: 46,31 4,52 17,99

1 A una solución de 49,89 g (0,2478 moles) de N-terc-
 pentil-2-hidroxi-4-metil pentanamida en 180 ml de ácido
 acético mantenida a aproximadamente 50°C con ayuda de un
 baño frío se añade, en 25 minutos, una solución de 20,65 g
 5 (1,25 equivalentes) de anhídrido crómico en 20,65 ml de agua.

A continuación se mantiene 4 horas a 60°C luego se
 deja enfriar; se añaden 250 ml de agua y se extrae la
 fase orgánica con éter isopropílico (3 veces 50 ml); se
 lava con agua (4 veces 50 ml), y se seca sobre sulfato de
 10 sodio.

Después de la eliminación del disolvente, se destila:
 $E_{14} = 110-110,5^{\circ}\text{C}$.

Se obtiene: 29,37 g, rendimiento 59,48%.

15

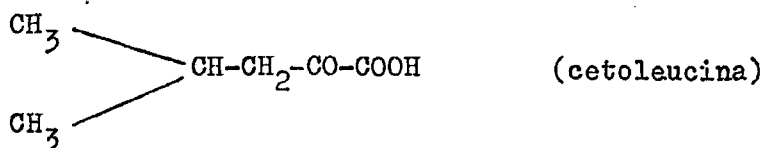
| | | | |
|---|-------------|-------|------|
| Análisis para $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ | M = 199,297 | | |
| | C% | H% | N% |
| Calculado: | 66,29 | 10,62 | 7,03 |
| Encontrado: | 66,45 | 10,72 | 7,14 |

Espectro infrarrojo (película): bandas de 3400 cm^{-1}
 (NH), 1725 cm^{-1} (CO), 1695 cm^{-1} (CONH), 1530 cm^{-1} (CONH).

20 2,4-dinitrofenilhidrazona : F = 122°C (metanol-agua).

| | | | |
|--|-------------|------|-------|
| Análisis para $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_5$ | M = 381,433 | | |
| | C% | H% | N% |
| Calculado: | 53,53 | 7,13 | 18,36 |
| Encontrado: | 53,60 | 6,98 | 18,33 |

25 EJEMPLO 6: Acido 4-metil-2-oxo pentanoico



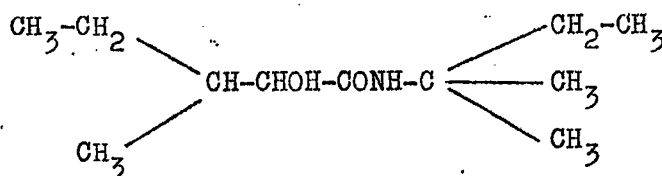
30 Se someten a reflujo 13,95 g (0,07 moles) de N-terc-
 pentil-4-metil-2-oxo pentanamida, 55,8 ml de una solución de

1 ácido clorhídrico 6N y 14 ml de ácido acético durante 48
horas. Después de enfriamiento, se extracta con éter isopro-
pílico luego se destila después de haber eliminado el di-
solvente. $E_{15} = 85-92^{\circ}\text{C}$. Se obtienen 3,97 g, rendimiento
5 44%.

Espectro infrarrojo que se puede superponer al del del
ácido obtenido en el ejemplo 3.

Semicarbazona: F = aproximadamente 205°C (agua); su
punto de fusión no se reduce por la mezcla con la del ácido
10 obtenido en el Ejemplo 3.

EJEMPLO 7 : N-terc-butil-2-hidroxi-3-metil pentanamida

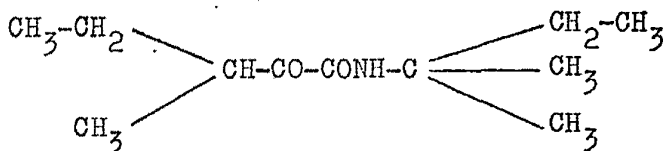


15 A 113 g (1 mol) de 2-hidroxi-3-metil pentanonitrilo
y 111 g (1,5 moles) de 2-metil-2-propanol se añade, en una
hora, 54 ml (1 mol de ácido sulfúrico a 66° Be enfriándose
en baño de hielo con el fin de no sobrepasar los 70°C , luego
se vierte sobre 500 ml de agua fría. Se forma un precipitado
20 que se filtra, se lava con agua hasta neutralidad y se seca
con peso constante. Se obtienen: 165,5 g, rendimiento 88,5%,
de producto bruto (F = aproximadamente 50°C) que se puede
purificar por destilación: $E_{12} = 147-150^{\circ}\text{C}$, F = 53°C (banco
25 Köfler).

| Análisis para $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ | | M = 187,287 | |
|---|-------|-------------|------|
| | C% | H% | N% |
| Calculado: | 64,13 | 11,30 | 7,48 |
| Encontrado: | 64,11 | 11,30 | 7,41 |

30 Espectro infrarrojo (Nujol): bandas de $3260-3370\text{ cm}^{-1}$ (OH y
NH), 1645 cm^{-1} (CO).

1 EJEMPLO 8 : N-Terc-butil-3-metil-2-oxo pentanamida



5 A una solución de 37,4 g (0,2 moles) de N-terc-butil-2-hidroxi-3-metil pentanamida en 75 ml de ácido acético, enfriada mediante un baño de agua fría se añade, en 30 minutos, una solución de 16,6 g (1,25 equivalente) de anhídrido crómico en 16,6 ml de agua. La temperatura se eleva a 55°C. Se
 10 mantiene a continuación esta temperatura durante 4 horas y luego se añaden 200 ml de agua, se extrae la fase orgánica con éter isopropílico, se lava sucesivamente con agua, con una solución de sosa 2N, luego también con agua hasta
 15 neutralidad. Después de la evaporación del disolvente se destila: E₁₇ = 100-104°C. Se obtiene: 27,75 g de producto; rendimiento = 76,5 %.

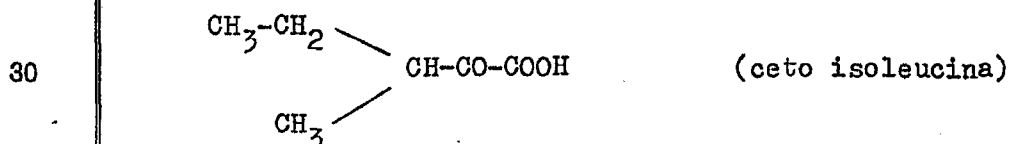
| | | | |
|----|---|-------------|-----------------|
| | Análisis para C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ | M = 185,269 | |
| | | C% | H% N% |
| | Calculado: | 64,83 | 10,34 7,56 |
| 20 | Encontrado: | 64,90 | 10,54 7,56 |

Espectro infrarrojo (película): bandas de 3380 cm⁻¹ (NH), 1730 cm⁻¹ (CO), 1685 cm⁻¹ (CONH), 1525 cm⁻¹ (CONH).

2,4-dinitrofenilhidrazona: F = 107-8° (alcohol-agua).

| | | | |
|----|---|-------------|-----------------|
| | Análisis para C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O ₅ | M = 365,695 | |
| | | C% | H% N% |
| | Calculado: | 52,59 | 6,34 19,16 |
| 25 | Encontrado: | 52,55 | 6,35 19,26 |

EJEMPLO 9: Acido 3-metil-2-oxo pentanoico



1 Se lleva a reflujo bajo agitación durante 24 horas, 18,5 g (0,1 moles) de N-terc-butil-3-metil-2-oxo pentanamida 74 ml de solución de ácido clorhídrico 6N y 18,5 ml de ácido acético.

5 Se trata a continuación en caliente con un poco de negro de carbono, se filtra y se extracta varias veces con éter etílico. Se lava una vez con un poco de agua, luego se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Después de haber eliminado el disolvente, se destila y se obtienen 9,1 g de producto, rendimiento 70%, $E_{12} = 78-81^{\circ}\text{C}$, producto que cristaliza : F = $35-40^{\circ}\text{C}$.

Análisis para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ M = 130,15 (Análisis difícil de realizar, el producto parece hidratarse).

| | C% | H% |
|---------------|-------|------|
| 15 Calculado: | 55,37 | 7,74 |
| Encontrado: | 54,66 | 8,02 |

Espectro infrarrojo (Nujol): bandas de 3280 cm^{-1} (OH), 1750 cm^{-1} (CO), 1725 cm^{-1} (COOH).

Sal de sodio:

20 A 2 g de ácido disuelto en su volumen de agua, se añade una solución de sosa 4N hasta neutralidad. Se evapora el agua hasta sequedad y se recristaliza el residuo en una mezcla acetona-agua o en alcohol. Se obtienen 2 g de bonitos cristales blancos de sal de sodio.

25 Análisis para $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$ M = 152,128

| | C% | H% |
|-------------|-------|------|
| Calculado: | 47,37 | 5,96 |
| Encontrado: | 47,42 | 5,96 |

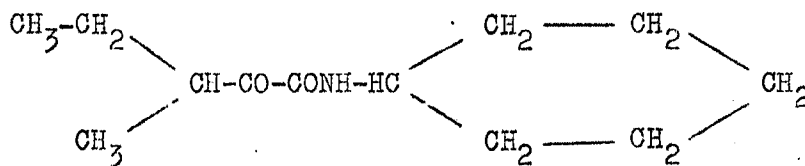
2,4-dinitrofenilhidrazona: F = $171-2^{\circ}\text{C}$ (benceno)

30

| | C% | H% | N% |
|-------------|-------|-------|------|
| Calculado: | 67,56 | 10,87 | 6,56 |
| Encontrado: | 67,55 | 10,85 | 6,66 |

Espectro infrarrojo (pastilla KBr): Bandas de 3300 cm⁻¹ (OH y NH), 1635 cm⁻¹ (CONH).

EJEMPLO 11: N-ciclohexil-3-metil-2-oxo pentanamida



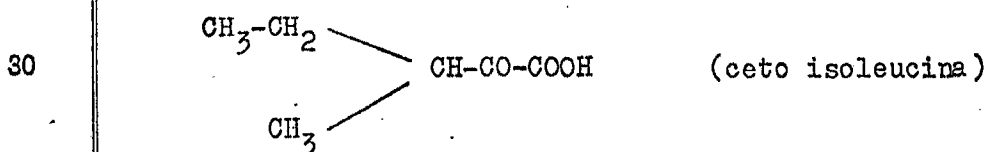
A una mezcla de 32 g (0,15 moles) de N-ciclohexil-2-hidroxi-3-metil pentanamida y 60 ml de ácido acético, se adiciona en 10 minutos una solución de 12,6 g (1,25 equivalente) de anhídrido crómico en 12 ml de agua. La temperatura se eleva de 15 a 45°C. Se calienta seguidamente 4 horas a 60°C y luego se vierte sobre 300 ml de agua fría. Se forma un precipitado que, después de escurrido, lavado con agua y secado, pesa: 31,3 g o sea un rendimiento bruto del 99%. F = 76-7°C.

Este producto es recristalizable en 3 volúmenes de mezcla metanol-agua: 80-20 con un rendimiento de recristalización del 38%. F = 79-80°C.

| Análisis para C ₁₂ H ₂₁ NO ₂ | | M = 211, 295 | | |
|---|-------|--------------|------|--|
| | C% | H% | N% | |
| Calculado: | 68,21 | 10,02 | 6,63 | |
| Encontrado: | 68,17 | 9,90 | 6,70 | |

Espectro infrarrojo (pastilla KBr): bandas de 3300 cm⁻¹ (NH), 1720 cm⁻¹ (CO), 1660-1680 cm⁻¹ (CONH), 1540 cm⁻¹ (CONH).

EJEMPLO 12: Acido 3-metil-2-oxo pentanoico



1 Se llevaron a reflujo 10,55 g (0,05 moles) de N-ci-
clohexil-3-metil-2-oxo pentanamida, 40 ml de una solución de
ácido clorhídrico 6N y 10 ml de ácido acético durante 24 ho-
5 ras. La mezcla que es heterogénea al comienzo se vuelve ho-
mogénea.

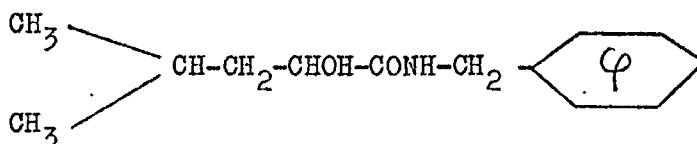
Se extracta varias veces con cloruro de metileno, se
evapora el disolvente y se destila a vacío de la trompa de
agua. $E_{10} = 82-6^{\circ}\text{C}$.

10 Se obtienen: 3 g, rendimiento 46,10%, de aceite que
cristaliza. $F = 38-40^{\circ}\text{C}$.

Espectro infrarrojo (película): banda de 1730 cm^{-1}
(COOH).

15 2,4-dinitrofenilhidrazona: $F = 182^{\circ}\text{C}$ (ácido acético),
su punto de fusión se baja por la mezcla con la del ácido
obtenido en el Ejemplo 9.

EJEMPLO 13: N-bencil-2-hidroxi-4-metil pentanamida



20 A 17 g (0,15 moles) de 2-hidroxi-4-metil pentanonitri-
lo y 24 ml (0,225 moles) de alcohol bencilico, calentados en
baño de aceite a 80°C se añade, en 45 minutos, 30 ml (0,24
moles) de eterato de trifluoruro de boro. La temperatura de
la mezcla se eleva a 100°C .

25 Se calienta a continuación a 100°C durante dos horas,
luego se enfría y vierte sobre 100 ml de agua. Se forma un
aceite que se extracta con éter isopropílico. La solución de
éter isopropílico se lava sucesivamente con sosa 2N, agua, y
una solución saturada de cloruro de sodio, luego se seca
30 sobre sulfato de sodio. Después de evaporación del disolven-

1 te se obtienen 30,9 g de producto aceitoso que cristaliza en parte en presencia de hexano. Después de filtración los cristales se recrystalizan en 3 a 4 volúmenes de éter isopropílico.

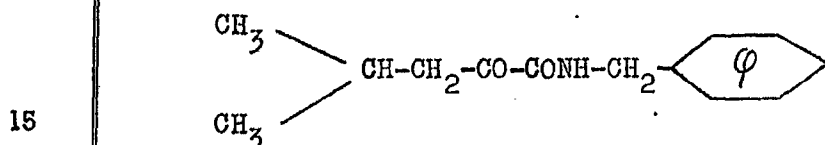
5 Se obtienen 4,8 g, rendimiento 14,5%. F = 95°C.

Análisis para $C_{13}H_{19}NO_2$ M = 221,297.

| | C% | H% | N% |
|-------------|-------|------|------|
| Calculado: | 70,55 | 8,65 | 6,33 |
| Encontrado: | 70,17 | 8,67 | 5,95 |

10 Espectro infrarrojo (pastilla KBr): bandas de 3300-3350 cm^{-1} (OH y NH), 1645 cm^{-1} (CO), 1540 cm^{-1} (CONH).

EJEMPLO 14: N-bencil-4metil-2-oxo pentanamida



20 A una solución de 6,63 g (0,03 moles) de N-bencil-2-hidroxi-4-metil pentanamida se añade lentamente una solución de 2,5 g (1,25 equivalentes) de anhídrido crómico disuelto en su peso de agua. La temperatura se eleva a 60°C y se mantiene la misma durante el tiempo que dura la adición. Se calienta a continuación durante 4 horas al baño maria a 60°C. Después de enfriamiento, se añaden 60 ml de agua; se forma un precipitado que se escurre, se lava con agua y se seca en el desecador.

25 Se obtienen 5,2 g de producto graso.

30 Este producto se toma de nuevo con 50 ml de éter isopropílico (lo cual permite separar aproximadamente 0,5 g de producto insoluble) y decolorado en negro animal. Después de evaporación a sequedad quedan 3,0 g de aceite que cristaliza; F = aproximadamente 50-60°C; rendimiento bruto

1 45,6 %.

Este producto se purifica por sublimación a 100°C bajo 13 mm de mercurio y finalmente se recrystaliza en éter de petróleo. F = 68-9°C. Este punto de fusión se baja a 61°C por mezcla con el producto obtenido en el Ejemplo 13.

5 Se cromatografía sobre capa fina de gel de sílice (eluyente CHCl₃:90-MeOH:10): el producto presenta una sola mancha Rf = 0,8. En las mismas condiciones, para el producto del Ejemplo 13, Rf = 0,375.

10

Análisis para C₁₃H₁₇NO₂ M = 219,237

N%

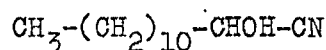
Calculado: 6,39

Encontrado: 6,32

15

Spectro infrarrojo (pastilla KBr): bandas de 3260 cm⁻¹ (NH), 1720 cm⁻¹ (CO), 1670 cm⁻¹ (CONH), 1535 cm⁻¹ (CONH).

EJEMPLO 15: 2-Hidroxitridecanonitrilo



20

A una mezcla de 13,88 g (0,102 moles) de fosfato de potasio monopotásico en 30 ml de agua se añaden 18,43 g (0,1 moles) de aldehído laurico. Enfriándose en baño de agua fría con el fin de no sobrepasar los 20°C, se añade, en 5 minutos, una solución de 7,16 g (0,11 moles) de cianuro de potasio en 30 ml de agua. Se agita a continuación tres horas a temperatura ambiente, luego se extracta con éter (50 después 2x25 ml), se lavan los extractos etéreos con 25 ml de una solución de ácido sulfúrico 0,5N y luego con agua hasta neutralidad (4x25ml) y se seca sobre sulfato de sodio.

25

30

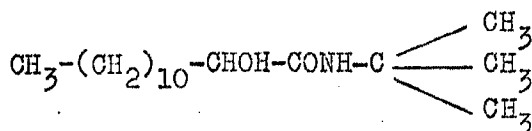
Después de concentración a sequedad se obtienen 21 g (rendimiento teórico) de un aceite que cristaliza lentamente. F = 39°C (en capilar).

| | | | | |
|---|--------------------------------|------------|-------|------|
| 1 | Análisis para $C_{13}H_{25}NO$ | M = 211,35 | | |
| | | C% | H% | N% |
| | Calculado | 73,87 | 11,92 | 6,63 |
| | Encontrado: | 73,78 | 11,78 | 6,49 |

5 Literatura: esta cianhidrina ha sido mencionada pero no descrita: C.A. 63 17892c. Se ha obtenido por acción del ácido cianhídrico sobre una mezcla de aldehidos resultante de la ozonización reductora del ácido petroselénico.

EJEMPLO 16: N-terc-butil-2-hidroxi tridecanamida

10



15 A 15,28 g (0,0723 moles) de 2-hidroxi tridecanonitrilo y 10,85 g (0,108 moles) de 2-metil-2-propanol se añaden en 5 minutos, enfriándose en baño de hielo, 4,05 ml (0,0723 moles) de ácido sulfúrico de 66°Be. Se continua a continuación la agitación a temperatura ambiente durante una hora y se deja hasta el día siguiente y luego se calienta una hora en baño de agua a 70°C.

20

Después de enfriamiento, se extracta con éter (4x50 ml) se lava la solución etérea con sosa 0,5 N (40 ml), y luego con agua hasta neutralidad (4x30 ml), y se seca sobre sulfato de sodio.

25

Después de evaporación del éter y destilación bajo nitrógeno, se obtienen 17 g (rendimiento 83%) de líquido espeso que cristaliza.

$E_{0,3} = 164-8^{\circ}C$ $F. = 38-40^{\circ}C$ (en capilar)

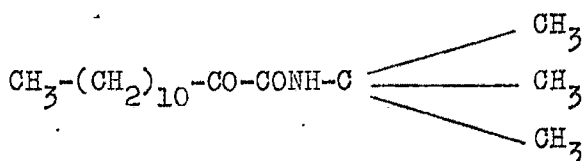
Cromatografía sobre capa delgada de gel de sílice (eluyente hexano:3-AcOH:1): $R_f = 0,3$.

30

Análisis para $C_{17}H_{35}NO_2$ M = 285,48

| | C% | H% | N% |
|-------------|-------|-------|------|
| Calculado: | 71,53 | 12,36 | 4,91 |
| Encontrado: | 71,60 | 12,31 | 5,01 |

EJEMPLO 17: N-terc-butil-2-oxo tridecanamida



A una solución de 5,71 g (0,02 moles) de N-terc-butil-2-hidroxi tridecanamida en 20 ml de éter, se añaden 8 ml de agua y luego 4,90 ml de ácido sulfúrico de 66°Be. A esta mezcla heterogénea se añade en una hora, manteniendo la temperatura por debajo de los 25° C con ayuda de un baño de hielo, una solución de 4,0 g (0,0133 moles) de dihidrato de dicromato de sodio bajo fuerte agitación. Se continúa a continuación la agitación a temperatura ambiente durante tres horas, luego se decanta la fase etérea, se extracta la fase acuosa con éter (2x20 ml), se lavan las soluciones etéreas juntas con 5 ml de solución de sosa 2N, luego con agua hasta neutralidad (4x5 ml) y se seca sobre sulfato de sodio. Después de evaporación del éter, se destila bajo nitrógeno y se obtienen 3,46 g de producto (rendimiento 61%) $E_{0,05} = 105-110^\circ\text{C}$.

Cromatografía sobre capa delgada de gel de sílice (eluyente hexano:3-AcOH:1) : $R_f = 0,35$.

| | | | | |
|----|---|--------------|-------|------|
| 25 | Análisis para $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ | $M = 283,46$ | | |
| | C% | H% | N% | |
| | Calculado: | 72,04 | 11,73 | 4,94 |
| | Encontrado: | 72,14 | 11,68 | 5,02 |
| 30 | 2,4-dinitrofenilhidrazona: $F = 77^\circ\text{C}$ (metanol) | | | |

| | | | | |
|---|------------------------------------|------------|------|-------|
| 1 | Análisis para $C_{23}H_{37}N_5O_5$ | M = 463,59 | | |
| | C% | H% | N% | |
| | Calculado: | 59,59 | 8,05 | 15,11 |
| | Encontrado: | 59,49 | 8,08 | 15,20 |

5 EJEMPLO 18: Acido 2-oxotridecanoico

Se calientan a reflujo 1,417 g (0,005 moles) de N-terc-butyl-2-oxo tridecanamida, 14 ml de ácido acético y 7 ml de ácido clorhídrico concentrado ($d = 1,19$) durante 25 horas. Después de enfriamiento, la mezcla se vierte sobre 10 150 ml de agua que se encuentra bajo agitación; se forma un precipitado. Después de filtración, lavado con un poco de agua y secado en el desecador sobre potasa se obtienen 0,94 g (rendimiento bruto 82,5%) de cristales que funden a aproximadamente 48°C y que, después de dos recristalizaciones en 15 éter de petróleo (E = 35-60°C), funden a 55-7°C (en capilar). Se obtienen: 0,44 g, rendimiento 38,5%.

Cromatografía sobre capa delgada de gel de sílice (eluyente hexano: 3-AcOH:1), $R_f = 0,25$.

| | | | |
|----|---------------------------------|------------|-------|
| 20 | Análisis para $C_{13}H_{24}O_3$ | M = 228,23 | |
| | C% | H% | |
| | Calculado: | 68,38 | 10,59 |
| | Encontrado: | 68,45 | 10,54 |

Literatura: este ácido ha sido obtenido a partir del laurato de etilo y del oxalato de etilo por:

25 - F. Adickes y G. Andresen, Ann. 555, 41-56 (1943) (C.A. 38, 1733⁸); y

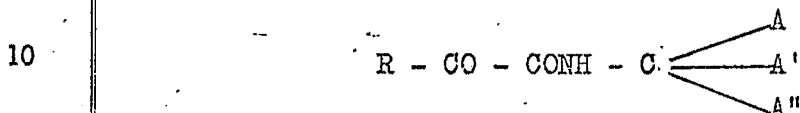
- Michizo Asano, Yoshio Arato y Skoici Ban, J. Pharm. Soc. Japan 61, 220-8 (1941) (C.A. 45, 1518¹).

30 Se entiende que los ejemplos dados anteriormente solo se han dado a título puramente ilustrativo y en modo alguno

1 limitativo y que toda modificación útil podrá ser aportada a la misma sin salirse del marco de la invención tal como se define por las reivindicaciones dadas a continuación.

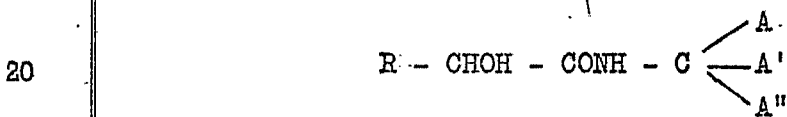
REIVINDICACIONES

5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 400.226 por: Un procedimiento para la preparación de ácidos carboxilicos α-cetónicos de fórmula general:



15 donde R es un radical alifático, aromático, aralquílico, alicíclico o heterocíclico sustituido o no y $-C \begin{matrix} / & A \\ | & A' \\ \backslash & A'' \end{matrix}$ representa un resto derivado de alcoholes alifáticos o aromáticos primarios, secundarios o terciarios, que forman carbocaciones, cuyo procedimiento comprende:

someter a reacción de oxidación una α-hidroxi-carbonamida de fórmula general:

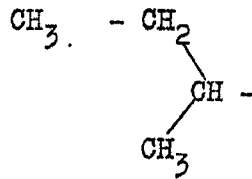


25 donde los diferentes símbolos tiene los significados indicados anteriormente, para transformar el grupo -CHOH- con el grupo -CO-.

30 2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 400.226 por: Un procedimiento para la preparación de ácidos carboxilicos α-cetónicos según la reivindicación 1, donde R es

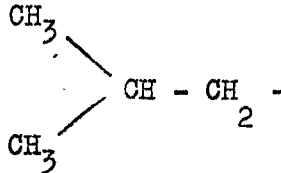
- un radical butilo secundario

1



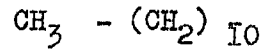
5

- un radical isobutilo



10

- un radical undecilo



15

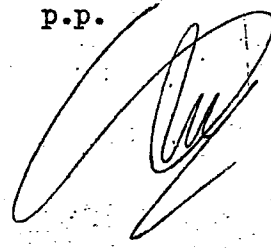
3.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº. 400.226 POR: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS CARBOXILICOS α -CETONICOS.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 23 de Agosto de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P.



30