

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de ^{(10) ES (11)} **469659** ^{(10) A1}
con los datos que figuran en la **FECHA DE PRESENTACION**
sente descripción y según el **CONT** **10-5-78**
tenido de la Memoria adjunta.

RAN 6402/7

PATENTE DE INVENCION

⁽²⁰⁾ PRIORIDADES: ⁽²¹⁾ NUMERO	⁽²²⁾ FECHA	⁽²³⁾ PAIS
77.315	11 Mayo 1977	Luxemburgo

⁽⁴⁷⁾ FECHA DE PUBLICIDAD	⁽⁵¹⁾ CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F / A61K	⁽⁵²⁾ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------------------	--	---

⁽⁵⁴⁾ TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANO-ALUMINI
COS"

⁽⁷¹⁾ SOLICITANTE (S)

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

⁽⁷²⁾ INVENTOR (ES)

Horst PAULING.

⁽⁷³⁾ TITULAR (ES)

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.

⁽⁷⁴⁾ REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a compuestos organo-alumínicos. Mas particularmente el invento se refiere a compuestos organo-alumínicos, a un procedimiento para su preparación y a las composiciones antitranspirantes que los contienen.

Los compuestos organo-alumínicos proporcionados por el presente invento tienen la fórmula general



en donde

- X representa un átomo de cloro o de bromo,
 R₁ representa un grupo de alquilo y
 15. R₂ representa un grupo de cicloalquilo, alquenoilo, cicloalquenoilo, alcanilo, alquenoilo o arilo, en donde los grupos de alquenoilo, alcanilo y alquenoilo designados con R₂ pueden estar substituidos, cada uno, por cicloalquilo opcionalmente alquil-substituido, cicloalquenoilo opcionalmente alquil-substituido, arilo opcionalmente alquil- y/o alcoxi-substituido, alcoxilo, cicloalcoxilo, cicloalquenoiloxilo y/o ariloxilo y los grupos de cicloalquilo, cicloalquenoilo, y arilo designados con R₂ pueden estar substituidos, cada
20.
 25.

5. uno, por alquilo, alcoxilo y/o arilo y en donde dos grupos de alquilo y/o alcoxilo adyacentes presentes en un grupo fenílico designados con R_2 pueden estar también unidos entre sí para formar un anillo saturado pentagonal o hexagonal.

10. Los compuestos organo-alumínicos de la fórmula I tienen la ventaja de que poseen no solo una actividad antitranspirante inicial muy elevada, sino también de larga duración.

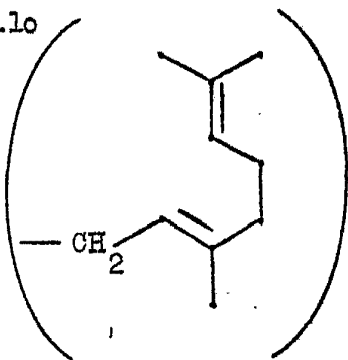
15. Por consiguiente el presente invento se refiere también a composiciones antitranspirantes que contienen en calidad de ingrediente activo esencial o ingredientes activos esenciales uno o más de los compuestos organo-alumínicos de la fórmula I en asociación con un vehículo cosmético compatible.

20. Los grupos de alquilo, alcoxilo, alquenilo, alenoilo y alquenoilo designados con R_2 en la fórmula I pueden ser de cadena lineal o ramificada y contener, de preferencia, hasta 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono. Los grupos de alquilo designados con R_1 tienen un significado análogo a los grupos alquílicos designados con R_2 , pero de preferencia contienen de 2 a 8 átomos de carbono ya que los compuestos
25. restantes, especialmente el compuesto de metilo, son menos

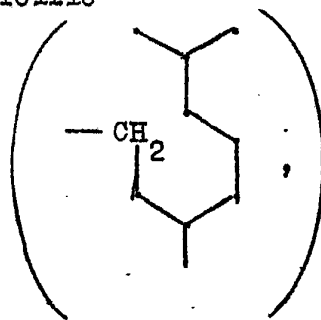
facilmente accesibles. Ejemplos de grupos de alquilo designados con R_1 o R_2 son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo y n-triacontilo. Los grupos de alcoxilo tienen un significado análogo. Ejemplos de grupos de alqueno designados con R_2 son alilo, but-2-enilo, penta-2,4-dienilo,

10.

geranilo

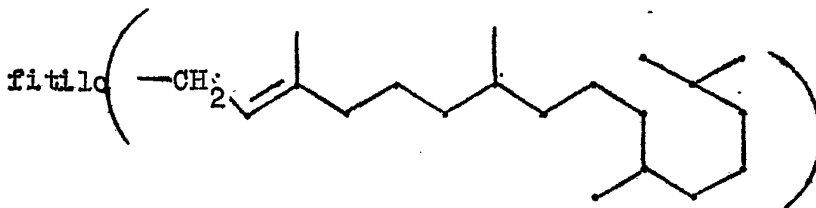


nerolilo



15.

20.



y

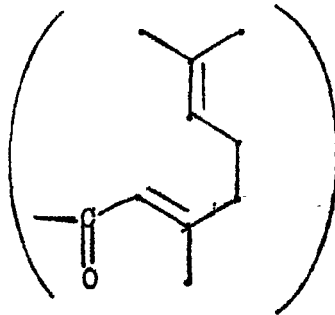
3,7-dimetil-octa-2,6-dien-1-ilo. Los grupos alcoólicos designados con R_2 contienen por lo menos 2 átomos de

25.

carbono. Ejemplos de estos grupos alcanófilicos son acetilo, propionilo, n-butirilo, isobutirilo, pivaloilo, n-pentanoilo, n-hexanoilo, n-octanoilo, n-decanoilo, n-undecanoilo, n-dodecanoilo, n-tetradecanoilo, n-hexadecanoilo, n-octa-

5. decanoilo, n-eicosanoilo y n-triacontanoilo. Ejemplos de grupos alquenoílicos designados con R_2 son acrililo, but-2-enoilo (crotonilo), penta-2,4-dienoilo, hexa-2,4-dienoilo (serbilo), undec-10-enoilo, geranoilo.

10.



15.

octadec-9-enoilo (oleilo), octadeca-9,12-dienoilo (linalilo), octadeca-9,12-15-trienoilo (linolenilo) y eicos-5-enoilo.

20.

Los grupos de cicloalquilo y cicloalquenoilo designados con R_2 contienen, de preferencia, 5 o 6 átomos de carbono, (por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclo-pentenilo y ciclohexenilo).

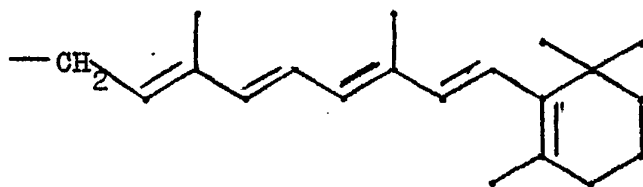
25.

El término "arilo" denota un grupo hidrocarbónico aromático mononuclear o polinuclear tal como, por ejemplo, fenilo, naftilo o fenantrilo. El término "ariloxilo" o

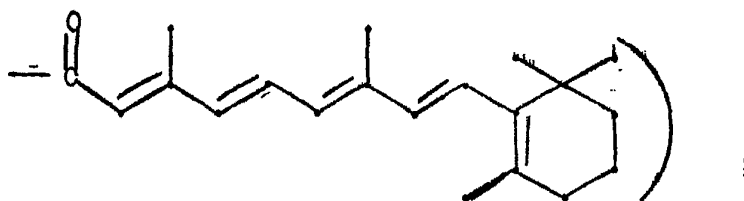
- "arillo" significa un grupo aril-O- o aril-CO, respectivamente, en donde "arillo" tiene el significado antes indicado. Ejemplos de grupos de ariloxilo son fenoxilo, naftiloxilo y fenantroxilo, y ejemplos de grupos de arillo son benzilo, naftilo y fenantrolilo. Los grupos de arillo, ariloxilo y arillo preferidos son los que tienen 1 o 2 núcleos aromáticos.
- 5.

- Los grupos de R₂ antes citados pueden comportar opcionalmente sustituyentes adicionales. Ejemplos
10. de estos grupos substituidos son los siguientes: cicloalquil-alquilo, por ejemplo ciclohexilmetilo y ciclo-pentiletilo;
- cicloalquil-alquenoilo, por ejemplo ciclohexilalilo;
- cicloalquil-alcenoilo, por ejemplo ciclopropilacetilo y
15. ciclohexilacetilo;
- cicloalquil-alquenoilo por ejemplo ciclohexilhexa-2,4-dienoilo alquenoilo substituido por cicloalquenoilo alquil-substituido, por ejemplo retinilo (tal como todo-trans-retinilo:

20.



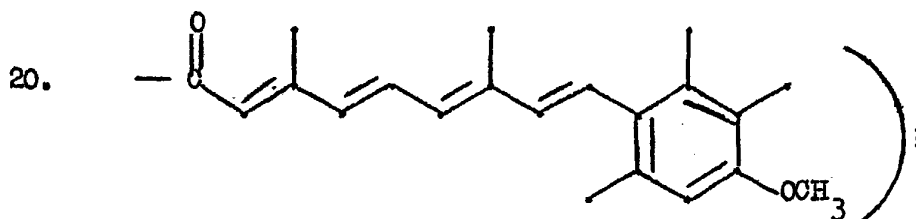
- alquenoilo substituido por cicloalquenoilo alquil-substituido, por ejemplo retinoilo (tal como todo-trans-retinoilo:
- 25.



5. alquilo substituido por arilo opcionalmente alquil- y/o alcoxi-substituido, por ejemplo bencilo, fenetilo, naftilmetilo, p-toluilmetilo, p-metoxifeniletilo y p-metoxi-o-metil-fenilmetilo;

10. alquenoilo substituido por arilo opcionalmente alquil- y/o alcoxi-substituido, por ejemplo estirilo, cinamilo, p-metilestirilo y o-metoxi-p-metilcinamilo; alcenoilo substituido por arilo opcionalmente alquil- y/o alcoxi-substituido, por ejemplo fenacetilo, tollilacetilo y p-metoxifenilacetilo;

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

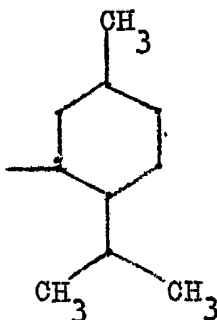


alcoxi-alquilo, por ejemplo 2-metoxietilo, etoximetilo y 7-metoxi-3,7-dimetil-octilo;

25. alcoxi-alquenoilo, por ejemplo 1-metoxialilo y 7-metoxi-

- 3,7-dimetil-octa-2-enilo;
alcoxi-alcanoilo, por ejemplo etoxiacetilo y 3-metoxipropio-
nilo;
alcoxi-alquenoilo, por ejemplo 3-metoxi-acriloilo y 6-meto-
5. xi-hexa-2,4-dienoilo (6-metoxisorbilo);
cicloalcoxi-alquilo, por ejemplo 2-ciclohexoxi-etilo;
ariloxi-alquilo, por ejemplo 2-fenoxietilo y 6-fenoxi-n-
-hexilo;
ariloxi-alcanoilo, por ejemplo fenoxiacetilo;
10. alquil-cicloalquilo, por ejemplo 4-metil-ciclohexilo y
mentilo;

15.



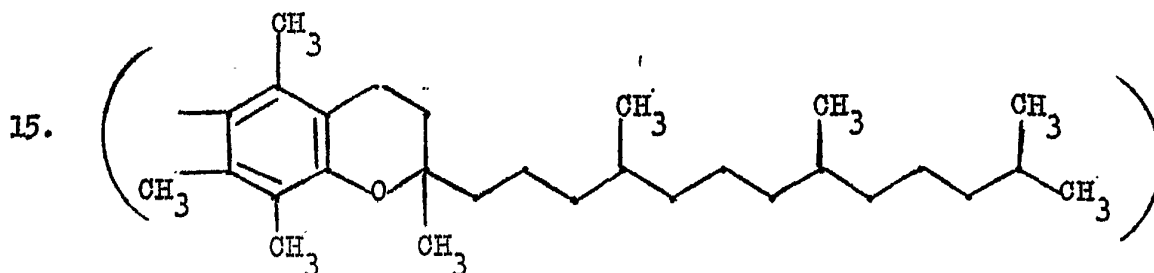
- alquil-arilo, por ejemplo o-, m- y p-tolilo;
alquil-arilo, por ejemplo o-, m- y p-tolueilo;
20. alcoxi-arilo, por ejemplo o-, m- y p-metoxifenilo (anisilo);
alcoxi-arilo, por ejemplo o-, m- y p-metoxibenzoilo (ani-
soilo);
aril-arilo, por ejemplo 4-fenil-fenilo;
aril-arilo, por ejemplo 4-fenil-benzoilo.

25.

Según se ha indicado antes, en la fórmula I

dos grupos de alquilo y/o alcoxilo adyacentes presentes en un grupo de fenilo designado con R_2 pueden unirse también entre sí para formar un anillo pentagonal o hexagonal saturado. Esto proporciona compuestos organo-alumí-

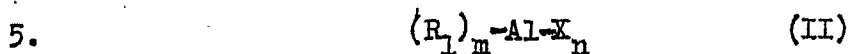
5. cos de la fórmula I en donde R_2 representa un grupo de indanilo, benzofuranilo, 1,3-benzodioxolilo, tetrahidronaftilo, cromanilo o 1,4-benzodioxanilo (enlazado con el átomo de oxígeno a través del núcleo bencénico) que puede estar opcionalmente substituido en el núcleo bencénico
10. mediante alquilo y/o alcoxilo y/o en el núcleo saturado por alquilo. Un ejemplo de un grupo de este tipo es el grupo alfa-tocoferilo



- Un grupo preferido de compuestos organo-alumí-
20. mónicos de la fórmula I, que puede utilizarse como antitranspirante, comprende aquellos en donde R_1 representa un grupo de alquilo conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono y R_2 representa un grupo de alquilo o alcanilo conteniendo de 8 a 18 átomos de carbono o un grupo de cicloalquilo o
25. cicloalqueno substituido por alquilo.

De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento los compuestos organo-alumínicos de la fórmula I anterior se preparan

(a) tratando un compuesto de la fórmula general



en donde

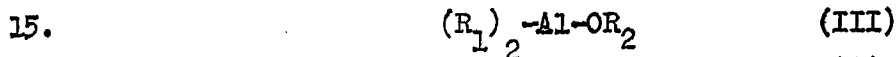
m y n tienen cada uno un valor de 1 o 2 con la condición de que la suma de m y n sea 3, y

R_1 y X tienen el significado antes indicado,

10. con un compuesto que ceda el grupo $-OR_2$ en donde R_2 tiene el significado antes indicado;

o bien

(b) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



con un compuesto de la fórmula general



y un compuesto de la fórmula general



20. en donde

R_1 , R_2 y X tienen el significado antes indicado;

o bien

(c) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



con un compuesto de la fórmula general



y un compuesto de la fórmula general



en donde

R_1 , R_2 y X tienen el significado antes indicado;
o bien

10. (d) tratando un compuesto de la fórmula general



con cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno.

El tratamiento de un compuesto de la fórmula II con un compuesto que ceda el grupo $-OR_2$ tal como

15. R_2OH , R_2O -metal alcalino, $(R_2O)_2$ -metal alcalinotérreo o $(R_2O)_3 Al$ de conformidad con la variante (a) del procedimiento y el tratamiento de un compuesto de la fórmula III con cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno de conformidad con la variante (d) del procedimiento se llevan

20. a cabo, de preferencia, en un disolvente orgánico inerte. En calidad de disolvente puede utilizarse, en particular, un hidrocarburo alifático inferior o aromático, opcionalmente halogenado, tal como n-hexano, n-heptano, cloruro de metileno, benceno, tolueno o clorobenceno, o

25. un éter tal como éter dietílico, tetrahidrofurano o dic-

xano.

Si bien las variantes (b) y (c) del procedimiento pueden llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte antes citado, estas variantes se

5. llevan a cabo, de preferencia, en ausencia de disolvente.

En todas las variantes del procedimiento (a) a (d) la temperatura no es crítica; sin embargo ésta se encuentra, de preferencia, en una gama comprendida entre alrededor de la temperatura del ambiente y 90°C.

10. Debido a la sensibilidad conocida de los compuestos organo-alumínicos (por ejemplo a la hidrólisis u oxidación) todas las variantes (a) a (d) del procedimiento se llevan a cabo, de preferencia, en un aparato seco bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo nitrógeno, argón, etc.).

15.

Para obtener un producto comprendido dentro de la fórmula I no es necesario mantener las relaciones cuantitativas estequiométricas de los componentes de partida con exactitud. Por el contrario, las relaciones cuantitativas pueden variarse sobre una amplia gama.

20.

Sin embargo, ventajosamente, se utilizan las cantidades estequiométricas de los materiales de partida mas puros debido a que procediendo de este modo se obtienen los productos deseados en forma analíticamente pura y resultan innecesarios costosos procesos de puri-

25.

ficación adicionales.

- Los compuestos organo-alumínicos de la fórmula I son sustancias líquidas o sólidas altamente higroscópicas y, por lo general, no tienen punto de fusión definido. Son con frecuencia sustancias viscosas similares a los compuestos organo-alumínicos que se encuentran en la naturaleza. La mayoría de ellos tienen buena solubilidad en disolventes orgánicos inertes, tal como 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 e isopropil-miristato).

- Para demostrar la actividad antitranspirante de los compuestos organo-alumínicos de la fórmula I se probaron sobre voluntarios humanos compuestos representativos.

- Para esta finalidad se utilizó un aparato de medición de humedad-temperatura combinado (ROTRONIC HYGROS KOP T DT-2), que permite la medición de la transpiración en la superficie de la piel con la ayuda de una sonda de piel especial cuya resistencia óhmica varía con el aumento de la humedad. Durante la medición se dispone la sonda sobre la superficie de la piel de modo que durante el proceso de medición de 4 minutos no pueda penetrar en la cé-

lula de medición aire extraño. La célula sensible a la humedad trabaja con una precisión de $\pm 2\%$. Los valores de la medición se ofrecen cualitativamente y cuantitativamente en porcentajes a medida que aumenta o disminuye la humedad.

5. El escritor lineal asociado registra el valor de la medición en forma de una curva de transpiración para cada punto de medición en el tiempo. Las pruebas se llevan a cabo en estancias climatizadas sin circulación de aire a una temperatura del ambiente de 36°C y una humedad del 50%.

10. Material de prueba: Las sustancias activas se prueban en una concentración del 4% (% en peso). Estas se disuelven primero en un disolvente aprótico anhidro apropiado y luego se envasan en recipientes de aerosol convencionales. Una válvula de dosificación del recipiente de aerosol permite la dosificación precisa de 40 mg de sustancia por aplicación sobre cada 4 cm^2 de superficie de piel. En calidad de preparación comparativa se utiliza el producto comercializado REXONA ^(R) (hidroxicloruro de aluminio).
15. de aerosol permite la dosificación precisa de 40 mg de sustancia por aplicación sobre cada 4 cm^2 de superficie de piel. En calidad de preparación comparativa se utiliza el producto comercializado REXONA ^(R) (hidroxicloruro de aluminio).

20. Sujetos de prueba: 15 voluntarios saludables (mujeres y hombres), con una edad de 20 a 50 años, quienes fueron especialmente apropiados para este experimento (pre-seleccionados).

25. Método: Para determinar la actividad de los antitranspirantes locales se utiliza la piel de la cara

interna de ambos antebrazos. Se marca primero con un sello de cuatro a cinco zonas de piel de un tamaño de 4 cm² y se mide la secreción de sudor de estas zonas de piel durante un intervalo de tiempo de 4 minutos con un higrómetro

5. ROTRONIC y se registra en forma de una curva higrométrica. Poco después se trata la primera zona de prueba con una de las concentraciones de sustancia activa o preparados de prueba y, después de un período de 5-10 minutos, se efectúa la segunda medición de la transpiración (tiempo de medición de 4 minutos) para obtener la actividad inmediata de los antitranspirantes o preparados. Para determinar la duración de la actividad todavía se determina un punto de tiempo de medición adicional, o sea 2 horas después de la aplicación de las sustancias activas o los preparados de prueba.
10. A continuación se tratan tres zonas de prueba mas con 3 preparados adicionales de igual modo y se determina la transpiración de la piel. Una zona de prueba se deja sin tratar y sirve como el control negativo. La secuencia con que se aplican los preparados en el grupo de voluntarios debe ser giratoria para que las diferencias regionales e individuales en la secreción del sudor de las caras internas del antebrazo no afecte los resultados de las pruebas.
- 15.
- 20.

Evaluación: En cada punto de tiempo de medición se determina el porcentaje de inhibición de la transpiración en comparación con la de las zonas de control sin

- 25.

- tratar. A continuación se recopilan los valores de medición individuales para las nuevas sustancias activas o el preparado estandar (REXONA [®]), expresado en números absolutos como la humedad medida (en %), y se evalúan no solo
5. en relación a la potencia sino también a la duración de la actividad inhibidora del sudor de los diversos preparados.

Resultados:

- I) Compuestos organo-alumínicos que proporcionan una inhibición del sudor inicial del 75-100% y una
10. inhibición al cabo de 2 horas del 15-25%:
Cloro-(hexadecanolato)isobutilaluminio,
cloro(octadecanolato)isobutilaluminio,
cloro(hexadecanoato)isobutilaluminio,
cloro(tetradecanoato)isobutilaluminio,
15. cloro(mentolato)isobutilaluminio,
cloro(mentolato)octilaluminio,
cloro(2-etilhexanolato)isobutilaluminio, y
cloro(isofitolato)isobutilaluminio.

- II) Compuestos organo-alumínicos que proporcionan una inhibición del sudor inicial del 50-75% y una
20. inhibición al cabo de 2 horas de 10-15%:
cloro(etanolato)isobutilaluminio,
cloro(2-fenoxietanolato)isobutilaluminio,
cloro(2-fenoxietanolato)etilaluminio,
25. bromo(2-fenoxietanolato)isobutilaluminio,

bromo(2-fenoxietanolato)etilaluminio,
bromo(etanolato)etilaluminio,
cloro(etanolato)etilaluminio, y
bromo(etanolato)isobutilaluminio.

5. III) Compuestos organo-alumínicos que proporcionan una inhibición del sudor inicial del 30-50% y una inhibición al cabo de 2 horas de 5-10%:
Cloro(10-undecenoato)isobutilaluminio,
cloro(fenoxi)isobutilaluminio,
10. cloro(benzoato)isobutilaluminio,
bromo(10-undecenoato)etilaluminio,
bromo(10-undecenoato)isobutilaluminio,
cloro(tercibutoxi)isobutilaluminio,
bromo(tercibutoxi)isobutilaluminio,
15. cloro(serbato)isobutilaluminio,
cloro(10-undecenoato)hexilaluminio,
cloro(etanolato)hexilaluminio, y
cloro(10-undecenoato)etilaluminio.

IV) Preparación estándar:

20. Con el preparado comparativo (REXONA[®]-Sport) se observó una actividad inicial del 9% y una actividad al cabo de 2 horas de 8,5%.

- Ejemplos de vehículos presentes en las composiciones antitranspirantes proporcionadas por el presente invento incluyen los vehículos habituales utili-
- 25.

- zados para antitranspirantes en cosméticos (por ejemplo en polvos, barras, cremas, soluciones, aerosoles, etc.). En calidad de disolventes pueden utilizarse los disolventes anhidros antes citados que pueden combinarse con los aditivos cosméticos habituales; por ejemplo, aditivos para
5. aumentar el metabolismo de la piel o la elasticidad de la piel tal como pantenol o uno de sus éteres de alquilo inferior (por ejemplo el éter etílico), agentes bactericidas (por ejemplo sales amónico cuaternarias) y/o perfume.
 10. Las composiciones antitranspirantes que nos ocupan se utilizan, de preferencia, en forma de aerosoles conteniendo los propulsores comunmente utilizados tal como alcanos de bajo punto de ebullición, licuados, opcionalmente halosubstituidos, especialmente clorados y fluorados (por
 15. ejemplo n-propano, n-butano, isobutano, n-hexano, diclorodifluorometano y diclorotetrafluoroetano), así como sus mezclas. Una mezcla propulsora muy apropiada está constituida por porciones aproximadamente iguales de diclorodifluorometano y diclorotetrafluoroetano. Las composiciones
 20. antitranspirantes proporcionadas por el presente invento contienen, de preferencia, entre alrededor de 1 y 30% en peso, especialmente entre alrededor de 2 y 5% en peso, de ingrediente activo esencial. Las presentes composiciones, aparte de los aditivos antes citados, pueden contener
 25. también otras sustancias cosméticamente valiosas tal co-

mo, por ejemplo, otros compuestos inhibidores del sudor o desodorantes.

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de los compuestos organo-alumínicos proporcionados mediante el presente invento. En estos ejemplos los productos se han caracterizado mediante microanálisis (determinación del contenido de carbono, hidrógeno y aluminio; límite de error 1-2%).

EJEMPLO 1

10. En un matraz de cuatro cuellos y 250 cc, bajo atmósfera de argón y a la temperatura del ambiente, se introducen 10,1 g de alcohol cetílico (1-hexadecanol) en 70 cc de n-heptano absoluto. Con un embudo de goteo se instila, durante un período de media hora y mientras se agita, una
15. solución de 7,35 g de cloruro de diisobutilaluminio en 30 cc de n-heptano absoluto. Durante esta adición se eleva la temperatura en el matraz hasta 40°C. Luego se agita la mezcla a 80°C durante 2 horas. A continuación se separa el disolvente a 80°C en un vacío de chorro de agua. El condensado que se recoge en el separador por enfriamiento con-
20. tiene 2,35 g de isobutano (98,6% de la cantidad calculada). El cloro (hexadeciloxi)-isobutilaluminio que queda en el matraz se libera de los últimos residuos de disolvente durante un período de 2 horas a 80°C en una bomba de aceite
25. a 10^{-2} Torr. El producto analíticamente puro es un lí-

quido oleoso incoloro. Rendimiento: 15,0 g (99,8% de la teoría).

De modo análogo se preparan los compuestos organo-alumínicos siguientes:

5. a) Cloro(octadeciloxi)isobutilaluminio, un aceite viscoso incoloro. Rendimiento: 97,5% de la teoría.
- b) Cloro(mentolato)isobutilaluminio, un aceite incoloro. Rendimiento: 96,3%.
- c) Cloro(2-etil-1-hexiloxi)isobutilaluminio, un aceite incoloro. Rendimiento: 97%.
10. d) Cloro(3,7,11,15-tetrametil-1-hexadecen-3-iloxi)-isobutilaluminio, un aceite moderadamente viscoso y color amarillento. Rendimiento: 94,6%.

EJEMPLO 2

15. En un matraz de cuatro cuellos y 500 cc, bajo gasificación de nitrógeno, se introducen 9,1 g de cloruro de diisobutilaluminio en 100 cc de n-heptano a 70°C. Con un embudo de goteo se instila en el matraz, durante unos 20 minutos, una solución, mantenida a 70°C, de 13,2 g de
20. ácido palmítico en 80 cc de n-heptano. Luego se agita la mezcla a 90°C durante 3 horas y el disolvente se separa en vacío (18 Torr). El condensado que se recoge en el separador por enfriamiento contiene 2,9 g de isobutano (96,9% de la cantidad calculada). El cloro(hexadecanoato)
25. isobutilaluminio que queda en el matraz se libera de los

residuos de disolvente durante un período de 2 horas a 80°C en una bomba de aceite a 10^{-2} Torr. El producto así obtenido es analíticamente puro y un aceite muy ligeramente turbio e incoloro.

5. Rendimiento: 18,8 g (97,3%).

De modo análogo se preparan los compuestos organo-alumínicos siguientes:

- a) Cloro(tetradecanoato)isobutilaluminio, un líquido incoloro. Rendimiento: 92,8%.
10. b) Cloro(10-undecenoato)isobutilaluminio, un aceite viscoso y casi incoloro. Rendimiento: 94,6%.
- c) Cloro(benzoato)isobutilaluminio, un aceite ligeramente turbio, incoloro y viscoso. Rendimiento: 93,7%.
- d) Cloro(sorbato)isobutilaluminio, un aceite de color ligeramente amarillento. Rendimiento: 92,3%.
- 15.

EJEMPLO 3

- Se adiciona 1,54 g de cloruro de aluminio anhidro y 50 cc de n-heptano a un matraz de cuatro cuellos y 250 cc bajo gasificación de nitrógeno. En el matraz se
20. instila, mientras se agita, una solución de 8,47 g de tri-n-octilaluminio disuelto en 25 cc de n-heptano y se calienta la mezcla hasta 50°C durante 1 hora. De este modo se disuelve el cloruro de aluminio inicialmente sin
- disolver. Se adiciona ahora a gotas al matraz, durante
25. unos 15 minutos, una solución de 5,4 g de mentol en 50

- cc de n-heptano y luego se calienta la mezcla hasta 80°C durante 3 horas. Se sopara a continuación el volátil a 80°C en la bomba de chorro de agua. El condensado que se recoge en el separador por enfriamiento contiene 3,7 g
5. de n-octano (correspondiente al 93,4% de la teoría). El cloro(mentolato)octilaluminio analíticamente puro que queda en el matraz se libera de los residuos de disolvente durante un período de 3 horas en una bomba de aceite a 10^{-2} Torr. El producto es un aceite ligeramente turbio
10. y gomoso. Rendimiento: 94,1%.

De modo análogo, pero variando los tres materiales de partida (alquil-aluminio, haluro de aluminio o alcohol), se preparan los compuestos siguientes:

- a) Cloro(etanolato)isobutilaluminio, un líquido incoloro.
15. Rendimiento: 92,1%
- b) Cloro(2-fenoxietanolato)isobutilaluminio, cristales blancos de punto de fusión 101^o-102^oC. Rendimiento: 93,2%.
- c) Cloro(2-fenoxietanolato)etilaluminio, cristales blancos. Rendimiento: 89,5%.
20. d) Bromo(2-fenoxietanolato)isobutilaluminio, cristales blancos. Rendimiento: 93,2%.
- e) Bromo(2-fenoxietanolato)etilaluminio, cristales blancos. Rendimiento: 94,3%.
25. f) Bromo(etanolato)etilaluminio, un líquido claro inco-

loro (después de la liberación de los residuos de disolvente a 30°C y 10^{-2} Torr). Rendimiento: 91,6%.

g) Cloro(etanolato)etilaluminio, un líquido incoloro límpido (después de la liberación de los residuos de disolvente a 30°C y 10^{-2} Torr). Rendimiento: 90,4%.

h) Bromo(etanolato)isobutilaluminio, un líquido incoloro. Rendimiento: 92%.

i) Cloro(fenoxi)isobutilaluminio, un aceite incoloro límpido. Rendimiento: 97,1%.

10. k) Cloro(tercibutoxi)isobutilaluminio, un líquido oleoso incoloro y límpido. Rendimiento: 96%.

l) Bromo(tercibutoxi)isobutilaluminio, un líquido oleoso muy ligeramente amarillo. Rendimiento: 94,3%.

m) Cloro(etanolato)hexilaluminio, cristales blancos. Rendimiento: 92,3%.

EJEMPLO 4.

En un matraz de cuatro cuellos y 500 cc, bajo gasificación de argón, se adicionan 1,67 g de bromuro de aluminio anhidro y 100 cc de n-hexano absoluto. En el matraz se instilan, durante 10 minutos, mientras se agita y a la temperatura del ambiente, 1,43 g de trietilaluminio disuelto en 100 cc de n-hexano absoluto. Durante la reacción que comienza se disuelve el bromuro de aluminio. Se agita la mezcla a 50°C durante 2 horas

y luego se enfría hasta la temperatura del ambiente.

- En un segundo matraz de cuatro cuellos, también bajo atmósfera de argón, se introducen 3,46 g de ácido undecilénico en 100 cc de n-hexano absoluto.
5. solución de bromuro de dietilaluminio preparada en el primer matraz (tal como se ha descrito en el párrafo precedente) se transfiere con la exclusión de aire y humedad al embudo de goteo de este segundo matraz. Esta solución se deja ahora gotear en el ácido undecilénico disuelto
10. durante un período de media hora y a la temperatura del ambiente. Después de completada la adición se agita la mezcla a 50°C durante 2 horas. El etano resultante durante la reacción, así como el disolvente, que se separa por succión en un vacío de chorro de agua al final de la
15. reacción, se recogen en un separador por enfriamiento, que se enfría hasta -120°C (nitrógeno líquido/pentano), y se determina gas-cromatográficamente. La cantidad recogida de etano asciende a 0,49 g (86,9% de la teoría). El residuo que queda en el matraz se libera de residuos de
20. disolvente durante 2 horas a 40°C en una bomba de aceite a 10^{-2} Torr. A continuación se obtiene el bromo(10-undecenoato)etilaluminio en forma de una masa semicristalina ligeramente amarillenta. Rendimiento: 5,6 g (93,5% de la teoría).

25. Los compuestos siguientes se preparan de modo

análogo pero variando los dos materiales de partida (alquilo o haluro de aluminio):

- a) Bromo(10-undecenoato)isobutilaluminio, una masa semicristalina ligeramente amarillenta. Rendimiento: 91,4%.
- 5. b) Cloro(10-undecenoato)hexilaluminio, una masa cristalina blanca. Rendimiento: 93,1%.
- c) Cloro(10-undecenoato)etilaluminio, un polvo blanco. Rendimiento: 91%.

EJEMPLO 5.

- 10. En un matraz de tres cuellos y 250 cc, equipado con agitador, termómetro y aparato para la admisión de argón, se adiciona, bajo una atmósfera de gas inerte, 38,3 g de cetil-alcoholato de diisobutilaluminio, 56,7 g de dicetil-alcoholato de isobutilaluminio y 13,3 g de cloruro de aluminio anhidro.
- 15. Se calienta la mezcla hasta 90°C mientras se agita durante 5 horas. Durante este tiempo se forma cuantitativamente a partir de la mezcla heterogénea el cloro(hexadeciloxi)isobutilaluminio oleoso e incoloro descrito en el ejemplo 1.

20. EJEMPLO 6

- De modo análogo al descrito en el ejemplo 5 y en un aparato del tipo descrito en el ejemplo 5 se hace reaccionar entre sí 39,7 g de palmitato de diisobutilaluminio, 59,5 g de dipalmitato de isobutilaluminio y 13,3
- 25. g de cloruro de aluminio anhidro. Después de agitarse

durante 4 horas a 85°C se forma cuantitativamente el cloro(hexadecanoato)isobutilaluminio descrito en el ejemplo 2.

EJEMPLO 7

5. En un aparato del tipo descrito en el ejemplo 5 se adicionan 19,8 g de triisobutilaluminio y 13,3 g de cloruro de aluminio anhidro y se calienta hasta 80°C mientras se agita bajo atmósfera de gas inerte durante 2 horas. Luego se deja enfriar la mezcla hasta la temperatura del ambiente, se adicionan 75,1 g de tricetil-alcoholato de aluminio y se calienta la mezcla resultante hasta 80°C mientras se agita durante 3 horas más. Se obtiene cuantitativamente el cloro (hexadeciloxi)isobutilaluminio descrito en el ejemplo 1.
- 10.

15. EJEMPLO 8

- En un aparato del tipo descrito en el ejemplo 5 se hace reaccionar entre sí, durante un período de 2 horas, a 80°C y de modo análogo al descrito en el ejemplo 7, 19,8 g de triisobutilaluminio y 13,3 g de cloruro de aluminio anhidro. Luego se adiciona a la temperatura del ambiente 79,3 g de tripalmitato de aluminio. Después de calentarse hasta 80°C durante 3 horas, mientras se agita, se obtiene cuantitativamente el cloro(hexadecanoato)isobutilaluminio descrito en el ejemplo 2.
- 20.

25. EJEMPLO 9

- En un matraz de cuatro cuellos y 1 litro equipado con condensador de reflujo, agitador, tubo de admisión de gas y aparato para trabajar bajo atmósfera de gas inerte, se introducen 38,3 g de cetil-alcoholato de diisobutilaluminio en 500 cc de n-heptano. La solución se enfría hasta -10°C y durante un período de media hora se introduce en el aparato a través del tubo de admisión de gas y con agitación intensiva 3,65 g de cloruro de hidrógeno gaseoso y seco. Se agita la solución a -10°C durante una hora adicional y a continuación a 60°C durante 2 horas más. Después de separar los volátiles en un receptor que se enfría hasta -70°C , se identifican 5,5 g de isobutano (94,6% de la cantidad calculada). El residuo en el aparato se libera de residuos de disolvente durante un período de 2 horas a 60°C en una bomba de aceite a 10^{-2} Torr. El cloro(hexadeciloxi)isobutilaluminio se obtiene casi cuantitativamente en forma de un aceite incoloro.

EJEMPLO 10

- En un aparato del tipo descrito en el ejemplo 9 y en forma análoga a la descrita en el ejemplo 9, se hace reaccionar 39,6 g de palmitato de diisobutilaluminio con 3,65 g de cloruro de hidrógeno. En el condensador se identifican 5,3 g de isobutano (91,1% de la cantidad calculada). El residuo en el aparato se libera de residuos de disolvente durante un período de 2 horas en una bom-

ba de aceite a 10^{-2} Torr. El cloro(hexadecanoato)isobutilaluminio se obtiene casi cuantitativamente.

El ejemplo que sigue ilustra la producción de las composiciones antitranspirantes proporcionadas por este invento en forma de soluciones o aerosoles. En cantidad de mezcla de gas propulsor para los aerosoles se utiliza una mezcla de diclorodifluorometano al 40% y diclorotetrafluorostano al 60%.

EJEMPLO A

10.	a)	Cloro(hexadecanoato)isobutilaluminio	4,0 g
		Triclorotrifluoroetano	20,0 g
		Perfume	0,1 g
		Isopropil-miristato	0,3 g
		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
15.	b)	Cloro(hexadecanoato)isobutilaluminio	2,0 g
		n-hexano	20,0 g
		Eter etílico de pantenol	0,2 g
		mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
20.	c)	Cloro(mentolato)isobutilaluminio	5,0 g
		n-hexano	10,0 g
		Isopar Cosmetic ^(R) (Esso; hidrocarburo alifático conteniendo principalmente 7 átomos de carbono, utilizado como disolvente)	0,2 g
25.		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g

	d)	Cloro(isofitolato)isobutilaluminio	3,0 g
		Triclorotrifluoroetano	5,0 g
		n-hexano	10,0 g
		6-acetoxi-2,4-dimetil-1,3-dioxano	0,2 g
5.		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	e)	Cloro(2-fenoxietanolato)isobutilaluminio	3,0 g
		n-hexano	10,0 g
		Isopropil-miristato	0,3 g
		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
10.	f)	Bromo(2-fenoxietanolato)isobutilaluminio	3,0 g
		n-hexano	10,0 g
		Isopar Cosmetic ^(R)	0,2 g
		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	g)	Cloro(hexadecanolato)isobutilaluminio	1,2 g
15.		Cloro(2-etilhexanolato)isobutilaluminio	1,8 g
		Cloro(isofitolato)isobutilaluminio	1,0 g
		n-hexano	10,0 g
		Perfume	0,3 g
		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
20.	h)	Cloro(tetradecanoato)isobutilaluminio	5,0 g
		n-hexano	10,0 g
		Isopar Cosmetic ^(R)	9,0 g
		Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	i)	Cloro(hexadecanolato)isobutilaluminio	2,5 g
25.		Cloro(octadecanolato)isobutilaluminio	0,5 g

	n-hexano	10,0 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	j) Cloro(hexadecanolato)isobutilaluminio	1,0 g
	Cloro(meritolato)octilaluminio	2,0 g
5.	n-hexano	10,0 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	k) Cloro(hexadecanolato)isobutilaluminio	0,8 g
	Cloro(tetradecanoato)isobutilaluminio	1,2 g
	Cloro(2-etilhexanolato)isobutilaluminio	1,0 g
10.	n-hexano	10,0 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	l) Cloro(etanolato)etilaluminio	3,0 g
	n-hexano	10,0 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
15.	m) Bromo(10-undecenoato)etilaluminio	2,0 g
	n-hexano	10,0 g
	Perfume	0,3 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	n) Cloro(sorbato)isobutilaluminio	3,0 g
20.	n-hexano	10,0 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
	o) Cloro(fenoxi)isobutilaluminio	15,0 g
	n-hexano	10,0 g
	Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g
25.	p) Cloro(octadecanolato)isobutilaluminio	3,0 g

n-hexano	10,0 g
Mezcla de gas propulsor c.s. hasta	100,0 g

El ingrediente activo esencial o ingredientes activos esenciales es/son disuelto(s) en el disolvente y se introduce(n) en un recipiente de aerosol apropiado bajo gasificación de nitrógeno. Se adicionan los aditivos restantes y el recipiente se barre de nuevo con nitrógeno. A continuación se completa la mezcla hasta 100 g con la mezcla de gas propulsor.

10. En las composiciones anteriores el ingrediente activo esencial o ingredientes activos esenciales puede(n) sustituirse por otro(s) ingrediente(s) activo(s) esencial(es) descritos en los ejemplos 1 a 10 precedentes.

= . =

15. N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

20. 1. Un procedimiento para la preparación de compuestos organo-alumínicos, de la fórmula general I



en donde

25. X representa un átomo de cloro o de bromo,
 R₁ representa un grupo de alquilo y
 R₂ representa un grupo de cicloalquilo, alquenoilo o aroilo, en donde los grupos de alquenoilo, alcanilo y alquenoilo

- 5. designados con R₂ pueden estar substituidos cada uno, por cicloalquilo opcionalmente alquil-substituido, cicloalquenilo opcionalmente alquil-substituido, arilo opcionalmente alquil- y/o alcoxi-substituido, alcoxilo, cicloalcoxilo, cicloalqueniloxilo y/o ariloxilo y los grupos de cicloalquilo, cicloalquenilo y arilo designados con R₂ pueden estar substituidos, cada uno, por alquilo, alcoxilo y/o arilo y en donde dos grupos de alquilo y/o alcoxilo adyacentes presentes en un grupo fenílico designados con R₂ pueden estar también unidos entre si para formar un anillo saturado pentagonal o hexagonal,
- 10.
- 15.

caracterizado porque comprende tratar un compuesto de la fórmula general



- 20. en donde
 - m y n tienen cada uno un valor de 1 o 2 con la condición de que la suma de m y n sea 3,
 - y
 - R₁ y X tienen el significado antes indicado,
- 25. con un compuesto que ceda el grupo -OR₂ en donde R₂ tiene el significado indicado antes.

m/c

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales de partida se utilizan en cantidades estequiométricas.

5. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque m tiene un valor de 2, n tiene un valor de 1 y el compuesto que cede el grupo $-OR_2$ es un compuesto de la fórmula R_2OH .

10. 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque, en una forma preferente de su realización, se hace reaccionar cloruro de diisobutilaluminio, en calidad de compuesto reactivo de la fórmula general (II), con hexadecanol, para obtener cloro-(hexadecanolato) isobutilaluminio como compuesto organo-alumínico de la fórmula general (I)

15. 5. Un procedimiento para la preparación de compuestos organo-alumínicos.

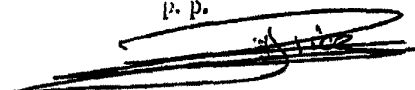
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 Mayo do 1978

P.a.

JAIME ISERN

P. P.



Firmado: JESUS PICAZO

mCe