

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES	11	21	10	A1
NÚMERO 484135				
FECHA DE PRESENTACION 31 AGO. 1979				

CAUDUCADO
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO Serial nº 939.056 Serial nº 47.696	32 FECHA 1 Septiembre 1978 12 Junio 1979	33 PAIS USA USA
---	--	-----------------------

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 27/00; A0 1N 21/02	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

37 TITULO DE LA INVENCION
 "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ACIDOS Y ALCOHOLES CARBOXILICOS DE CADENA LARGA"

38 SOLICITANTE (S)
 BIOCHEMICAL RESEARCH CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 FALLS CHURCH, Virginia 22046 (U.S.A.) - 1008 Steeples Court

39 INVENTOR (ES)
 D. Andrew J. WELEBIR

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE
 D. Alfonso Durán Olivella

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente Patente de Invención se refiere a un procedimiento para la fabricación ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga. Los ácidos son útiles no solamente en sí mismos sino que se pueden utilizar para producir el alcohol 1-triacontanol que se puede utilizar para aumentar los rendimientos de las cosechas. Así pues la invención está dirigida a conseguir una formulación química que comprende 1-triacontanol para su utilización en la estimulación del crecimiento de plantas.
- 5.
10. Hasta la actualidad, la síntesis de ácidos carboxílicos de cadena larga que contienen hasta 30 átomos de carbono en cadena recta, no se ha mostrado util desde el punto de vista económico para su aplicación a fabricación en gran escala. Dichos procedimientos han requerido un
15. ceto-ácido intermedio. Algunos procesos más antiguos muestran rendimientos muy bajos y prevén la adición de diferentes semiéteres, cloruros semiácidos (o haluros), a productos intermedios organo-metálicos o beta-ceto ésteres. Si bien otros métodos muestran otros rendimientos buenos, proporcionan productos contaminados.
- 20.
25. La presente Patente de Invención está destinada a la fabricación de ácidos carboxílicos de cadena larga que se pueden convertir fácilmente en alcoholes mediante ésteres intermedios. En este proceso, los ácidos de cadena más corta son convertidos en cloruro ácido que se puede purificar posteriormente. El cloruro ácido es mezclado con una enamina y una amina terciaria obstruida (hindered) en un di-

- solvente orgánico y luego se acidifica para formar la beta-dicetona después de lavar la fase orgánica y eliminar el disolvente. La beta-dicetona se hace reaccionar con un hidróxido inorgánico o alcóxido de metal alcalino y es acidificada para producir el ceto ácido que se puede convertir en el correspondiente ácido alifático y alcohol.
- 5.

Por lo tanto la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de ácidos carboxílicos y alcoholes de cadena larga que comprende:

10. a. hacer reaccionar ácido carboxílico de 21 a 30 átomos de carbono con un agente clorante para formar el cloruro ácido.
- b. separar el cloruro ácido y hacerlo reaccionar con una enamina y una amina terciaria obstruida en un disolvente orgánico, manteniendo la reacción a una temperatura comprendida entre 30° y 60° C.
15. c. eliminar el disolvente y recuperar la beta-dicetona.
- d. hacer reaccionar la beta-dicetona con una solución de un hidróxido de metal alcalino o alcóxido y alcohol;
20. y
- e. recuperar el producto precipitado.

- El ácido de cadena corta inicial preferible es el ácido lignocérico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$, que es utilizado para fabricar el ácido 7-ceto-1-triacontanoico y el ácido-1-triacontanoico así como el 1-triacontanol. Se pueden utilizar otros ácidos de cadena corta para preparar diferentes ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes que contienen
- 25.

de 28 a 36 átomos de carbono, tales como ácido octacosanoico y octacosanol, así como ácido hexatriacontanoico y hexatriacontanol.

- En la preparación de ácidos carboxílicos de cadena larga, de acuerdo con la presente invención se trata inicialmente los ácidos de cadena más corta con cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo durante un tiempo que puede llegar hasta cinco horas, a temperaturas comprendidas entre 30°C y 60°C, en presencia de disolventes tales como cloroformo anhidro, cloruro de metileno o tetracloruro de carbono. Esto produce el cloruro ácido que se puede separar del exceso del disolvente y del agente clorante con un evaporador rotativo o medios similares. En una realización preferente, la temperatura de reacción queda comprendida entre 50 y 60°C. Aumentando las concentraciones de reactivos iniciales se aumentará el rendimiento.

- El cloruro ácido es disuelto a continuación en un disolvente orgánico tal como cloroformo, el cual se añade a una solución de una enamina y una amina terciaria obstruida tal como ciclohexil dimetil amina o tributilamina así como un disolvente orgánico tal como cloroformo. La enamina puede ser 1-morfolino-1-ciclopenteno, 1-morfolino-1-ciclohexeno ó 1-morfolino-1-ciclohepteno, si bien la enamina de seis átomos de carbono es preferible. Cuanto más obstruida esté la amina terciaria mayor es el rendimiento. La piridina y otras aminas menos obstruidas no funcionan. La reacción se mantiene a una temperatura comprendida entre 30 y 40°C

- con baño de hielo o similar. Las concentraciones más elevadas de reactivos permiten temperaturas más elevadas que llegan hasta unos 60°C y asimismo permiten conseguir aumentos en el rendimiento. Manteniendo dicha temperatura, el
5. complejo resultante es agitado y sometido a reflujo con ácido clorhídrico durante un tiempo comprendido entre 3 y 5 horas, si bien una agitación más rápida reducirá el tiempo de reacción. La fase orgánica se separa y se lava con agua con la consiguiente recuperación de la beta-dicetona.
10. La beta-dicetona se añade a continuación a una solución de hidróxido de sodio, potasio o litio en alcohol, manteniendo la temperatura por debajo del punto de ebullición. El rendimiento de esta reacción se puede aumentar sustituyendo un alcóxido por el hidróxido. El hidróxido
15. sódico es el hidróxido preferente entre los hidróxidos de metales alcalinos que se pueden utilizar en esta reacción. El alcóxido de cadena más larga proporciona rendimientos más elevados de manera que el protóxido de sodio es mejor que el etóxido de sodio. Nuevamente el alcóxido sódico es pre-
20. ferible con respecto al de litio o potasio. Prácticamente cualquier alcohol de seis átomos de carbono o de cadena más corta es aceptable incluyendo el etilenglicol.
- Después del reflujo, la solución se enfría a 5°C para precipitar la sal del ceto ácido que es aislada fácilmente por filtrado y lavado. El ácido libre se puede separar
25. por mera suspensión de la sal en agua caliente y añadiendo ácido clorhídrico. Si se desea una mayor purificación, el ácido se puede disolver en metil etil cetona caliente y lue-

go se puede enfriar para recristalizar el ácido purificado.

El ceto ácido se puede convertir fácilmente en el correspondiente ácido carboxílico y alcohol por una serie de diferentes procedimientos. Por ejemplo, la reducción

5. Huang-Minlon que se puede utilizar para conseguir el ácido carboxílico.

- El alcohol 1-triacontanol de cadena larga, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_2\text{OH}$, que se puede preparar de acuerdo con algunos de los aspectos de esta invención, se ha estudiado recientemente como estimulante natural del crecimiento de plantas (Ries y otros, Science, 195, 1339 (1977)). Las pruebas prácticas se han llevado a cabo con la intención de optimizar las condiciones bajo las cuales se puede aplicar una formulación química de este compuesto a las plantas.
- 10.

15. En la investigación que reporta la utilización de 1-triacontanol como regulador de crecimiento de plantas, se ha utilizado una cantidad relativamente grande de productos tensoactivos en la formulación química en un esfuerzo de hacer el 1-triacontanol soluble en agua. Como es bien sabido, el 1-triacontanol es básicamente insoluble en agua. Desde luego, la utilización de una cantidad grande de agua es imperativa para aplicar económica y eficazmente la formulación química a superficies grandes de plantas en crecimiento. De acuerdo con ello, es imperativo el hacer que el 1-triacontanol sea soluble en agua, de manera que se pueda dispersar de manera apropiada en una cantidad grande de agua que se debe aplicar a continuación a las plantas. Sin embargo, los disolvente orgánicos que se utilizan en la actualidad para ha-
- 20.
- 25.

- cer que el 1-triacontanol sea soluble en agua, por ejemplo cloroformo y agentes tensoactivos químicos y asimismo otros disolventes insolubles en agua, se ha observado que tienen efectos perjudiciales tanto en la vida de las plantas como
5. en el medio ambiente. Así pues, se ha descubierto que los tensoactivos recubren las plantas impidiendo por este motivo, la entrada del 1-triacontanol en la propia planta y por lo tanto las propiedades de fomento del crecimiento de la planta que presenta el 1-triacontanol son menos eficaces.
10. De acuerdo con ello, una finalidad adicional de la presente invención es proporcionar un medio económico y eficaz para formular el 1-triacontanol sin utilizar productos tensoactivos u otras cantidades grandes de disolventes orgánicos que se ha observado que presentan efectos adversos
15. al crecimiento de las plantas. De manera específica, la presente invención proporciona un regulador de crecimiento de plantas que contiene un disolvente orgánico polar que hace que el 1-triacontanol sea soluble en agua y al mismo tiempo no presente amenaza alguna a la vida de la planta o al medio ambiente.
20. El estimulante de crecimiento de las plantas, es decir, 1-triacontanol, es disuelto en un disolvente orgánico polar en una cantidad suficiente para formar un concentrado soluble en agua. De forma típica, el concentrado se puede
25. constituir mezclando conjuntamente una parte en peso de 1-triacontanol con una proporción de hasta 500.000 partes en volumen del disolvente orgánico polar y preferentemente una parte en peso de 1-triacontanol en aproximadamente 1.000

partes en volumen del disolvente orgánico polar. El disolvente orgánico polar puede ser cualquier disolvente soluble en agua, o una mezcla de disolventes que contiene uno o más grupos funcionales, que hace que la solución resultante de 1-triacontanol sea soluble en agua, que es el componente principal de la formulación. Esta solución es luego disuelta en una gran cantidad de agua con agitación y/o sacudidas.

De manera típica, la mezcla acuosa de 1-triacontanol-concentrado de disolvente orgánico polar se aplica a las plantas en crecimiento en una cantidad suficiente para conseguir una distribución de como mínimo 1 mg. de 1-triacontanol por acre (0,404 Ha) y preferentemente de 5 a 20 mg. por acre.

Los disolventes orgánicos polares que se utilizan en la presente invención para colaborar en la solubilidad del 1-triacontanol en el agua, comprenden alcoholes, cetonas, éteres solubles en agua, glicoles y cualquier otro disolvente o mezcla de disolventes que contengan 1 o más grupos funcionales comprendidos en cualquier clase o clases de dichos disolventes. Como disolventes polares orgánicos adecuados se incluyen la acetona, metilcetona, metanol, isopropanol, trietilenglicol, n-butanol, propilenglicol y dioxano.

Las reacciones típicas de 1-triacontanol-solución de disolvente orgánico, por una parte, con respecto al agua, por otra parte, pueden variar de 1:10.000 hasta 1:1 en volumen y preferentemente 1:1.000 a 1:100 en volumen,

- dependiendo de la concentración deseada de 1-triacontanol requerida o deseada en la solución final. La formulación química, de acuerdo con la presente invención, se puede aplicar a plantas de cualquier modo deseado si bien el rociado de la planta se ha mostrado particularmente eficaz.
5. La formulación de la invención, cuando se aplica a cereales y maíz, caña de azúcar, tomates, pepinos, alubias y similares, se ha demostrado que aumenta la producción en un medio ambiente de invernadero en una cantidad de hasta 24% en base al peso seco de las plantas. Pruebas similares llevadas a cabo en el campo en una superficie de 1.000 acres o superiores, han resultado en un aumento del rendimiento de las cosechas de maíz de 6 a 16% en peso de cosecha por acre.
- 10.

- Los ejemplos siguientes se facilitan meramente como ilustración de la presente invención y no se deben considerar limitativos. Si no se indica lo contrario, los porcentajes se deben considerar en peso.
- 15.

EJEMPLO 1

- Se hizo reaccionar ácido lignocérico con tres equivalentes de cloruro de tionilo durante un tiempo de 3 horas a una temperatura de 50-60°C en 300 ml. de cloroformo anhidro por mol. Se evaporó el disolvente en exceso y el cloruro de tionilo dejando un líquido de color ámbar que se utilizó sin otra purificación posterior. Un mol del cloruro ácido se disolvió a continuación en 500 ml. de cloroformo anhidro libre de alcohol y se añadió durante unas 2 horas a una solución de un mol de 1-morfolino-ciclohexeno y un equivalente de trietilamina (una amina terciaria) en
- 20.
- 25.

un volumen igual de cloroformo (500 ml). La temperatura se mantuvo entre 30 y 40°C y el complejo resultante se agitó y sometió a reflujo con 500 ml de ácido clorhídrico 3N durante un período de 5 horas. La fase orgánica se separó a continuación y se lavó con agua. La fase orgánica resultante se evaporó en un evaporador rotativo suministrando la beta-dicetona en forma de un aceite de color pardo.

- La cantidad total de beta-dicetona se añadió a continuación a una solución de tres moles de hidróxido sódico en 1,5 litros de etanol durante un tiempo comprendido entre media y una hora, manteniendo una temperatura inferior a 80°C. La solución se sometió a reflujo durante un tiempo de 1 a 2 horas y luego se enfrió a 5°C. El precipitado resultante se filtró y lavó con metanol y luego se secó.
15. El ácido libre se secó suspendiendo la sal en agua caliente y acidificando hasta un pH 2-3 con ácido clorhídrico. Después de filtrar y lavar con agua caliente el producto es ácido 7-ceto-1-triacontánico que se puede purificar de manera adicional por recristalización con metil etil cetona.
20. El rendimiento bruto fue aproximadamente de 82%.

EJEMPLO 2

- Se hizo reaccionar ácido lignocérico con 3 equivalentes de cloruro de tionilo durante 3 horas a una temperatura de 50-60°C en 300 ml por mol de cloroformo anhidro.
25. Se evaporaron el disolvente y cloruro de tionilo en exceso dejando un líquido de color ámbar, que se utilizó sin otra purificación. Un mol del cloruro ácido se disolvió a continuación en 500 ml de cloroformo anhidro, libre de alcohol

- y se añadió durante un tiempo de unas dos horas a una disolución de un mol de 1-morfolino-1-ciclohexeno y un equivalente de tributil amina (una amina terciaria) en un volumen igual (500 ml) de cloroformo. La temperatura se mantuvo
5. entre 30 y 40°C y el complejo resultante se agitó y disolvió a reflujo con 500 ml de ácido clorhídrico 3N durante un tiempo de 5 horas. La fase orgánica se separó a continuación y se lavó con agua. La fase orgánica resultante se evaporó en un evaporador rotativo suministrando la beta-dicetona
10. en forma de un aceite de color pardo.

- A continuación se añadió la cantidad completa de beta-dicetona a una solución de 3 moles de etóxido sódico en 1,5 litros de metanol durante un tiempo de 1/2-1 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 80°C. La solución
15. se sometió a reflujo durante un tiempo de 1-2 horas y luego se enfrió a una temperatura de 5-10°C. El precipitado resultante se filtró y lavó con metanol y luego se secó. El ácido libre se preparó por suspensión de la sal en agua caliente y acidificando a pH 2-3 con ácido clorhídrico. Después del filtrado y lavado con agua caliente, el producto es
20. ácido 7-ceto-1-triacontanóico que se puede purificar de manera adicional por recristalización con metil etil cetona. El rendimiento bruto fue aproximadamente de 85%.

EJEMPLO 3

25. Se hizo reaccionar ácido lignocérico con dos equivalentes de cloruro fosforoso durante 1 hora a temperatura de 40-50°C en 300 ml por mol de cloroformo anhidro. Se eliminó el exceso de disolvente por destilación mientras

- que el cloruro ácido se recogió después de otra destilación en vacío en forma de líquido de color ámbar, después del enfriamiento. Entonces se disolvió un mol del cloruro ácido en 500 ml. de cloroformo anhidro libre de alcohol y
5. se añadió durante 2 horas a una solución de 1 mol de 1-morfolino-1-ciclohexeno y un equivalente de trietilenamina (una amina terciaria) en un volumen igual (500 ml) de cloroformo. La temperatura se mantuvo entre 30 y 40°C y el complejo resultante se agitó y sometió a reflujo con 500
10. ml de ácido clorhídrico 3N durante un tiempo de 5 horas. La fase orgánica se separó a continuación y se lavó con agua. La fase orgánica resultante se evaporó en un evaporador rotativo facilitando la beta-dicetona en forma de aceite de color pardo.
15. A continuación la cantidad total de beta-dicetona se añadió a una solución de 3 moles de hidróxido potásico en 1,5 litros de etanol durante un tiempo de 1/2-1 horas manteniendo la temperatura por debajo de 80°C. La solución se sometió a reflujo durante un tiempo de 1-2 horas
20. y luego se enfrió a 5°C. El precipitado resultante se filtró y lavó con metanol y luego se secó. El ácido libre se preparó suspendiendo la sal en agua caliente y acidificando en pH 2-3 con ácido clorhídrico. Después de filtrar y lavar con agua caliente, el producto resultante es ácido 7-
25. ceto-1-triacontanoico que se puede purificar adicionalmente por recristalización con metil etil cetona. El rendimiento bruto fue como mínimo de un 80%.

EJEMPLO 4

La sal sódica de ácido 7-ceto-1-triacontanóico (tal como en los ejemplos anteriores 1-3), en una cantidad de 0,9 moles se disolvió en un litro de dietilén glicol a 150°C. La temperatura se redujo a 130°C; a continuación

5. se añadieron 150 ml de hidrato de hidracina sometiendo la mezcla de reacción a reflujo durante un tiempo de 3-4 horas formando la hidrazona. O bien en este punto o durante la fase previa de reflujo, se añadieron unos 200 gramos de hidróxido potásico a la mezcla. Después del reflujo, la temperatura se elevó a 195°C y se continuó el reflujo durante

10. 4-12 horas para descomponer la hidrazona en ácido libre. La temperatura se redujo entonces a 100°C y se añadieron 2 litros de agua caliente acidificando a continuación la sal ácida hasta aproximadamente pH 2-3 con ácido clorhídrico

15. 6N (para formar ácido triacontanóico) y se filtró. El ácido triacontanóico se puede purificar adicionalmente por recristalización a partir de metil etil cetona con un rendimiento de 89% y con una pureza aproximada de 99% después de lavarlo con dietil eter y después de una segunda recristalización.

20. talización.

EJEMPLO 5

Se preparó triacontanol a partir de ácido triacontanóico suspendiendo 0,1 moles del ácido en 40 ml de cloroformo anhidro seguido de la añadidura de cloruro de tionilo

25. mientras se mantenía la temperatura entre 40°C y 60°C durante 2 horas. Se eliminaron el cloroformo y el cloruro de tionilo en exceso en un evaporador rotativo y el cloruro ácido resultante se hizo reaccionar con 10 ml de eta-

nol absoluto formando el éster. Se eliminó el etanol en exceso de manera similar y el éster se disolvió en 100 ml de éter anhidro.

- Se sometió a reflujo el hidruro de aluminio y
5. litio en polvo (0,5 moles) en 200 ml de dietil eter anhidro hasta que la mayor parte del sólido se disolvió. La solución del éster se añadió lentamente durante un tiempo de 45 minutos con agitación vigorosa y la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante una noche entera. Se añadió
10. acetato de etilo (20 ml) para reaccionar con el hidruro de aluminio y litio que no habían reaccionado y la mezcla se descompuso cuidadosamente con 50 ml de HCl 6N con agitación vigorosa. Para solubilizar el alcohol resultante se añadieron 50 ml de benceno y la mezcla se lavó con agua ca-
15. liente. La capa orgánica se filtró a través de sulfato sódico anhidro y se añadió un volumen igual de acetona. Enfriando a 5º C, seguido de filtrado, se consiguió 1-triacontanol con un rendimiento aproximado del 86%.

EJEMPLO 6

20. Se calentó ácido docosanoico con 3 equivalentes de cloruro de tionilo durante 3 horas a una temperatura de 50-60º C en 300 ml por mol de cloroformo anhidro. Se evaporaron el disolvente en exceso y el cloruro de tionilo dejando un líquido de color ambar que se utilizó sin purificación
25. posterior. Un mol del cloruro ácido se disolvió a continuación en 500 ml de cloroformo anhidro y libre de alcohol y se añadió durante un tiempo de unas dos horas a una solución de un mol de 1-morfolino-1-ciclohexeno y un equivalente de

dietilciclohexilamina en un volumen igual (500 ml) de cloroformo. La temperatura se mantuvo entre 30 y 40°C y el complejo resultante se agitó y sometió a reflujo con 500 ml de clorhídrico 3N durante un tiempo de 5 horas. La fase orgánica se separó a continuación y se lavó con agua. La fase orgánica resultante se evaporó en un evaporador rotativo consiguiendo la beta-dicetona en forma de aceite de color pardo.

La cantidad total de beta-dicetona se añadió a continuación a una solución de 3 moles de hidróxido sódico en 1,5 litros de etanol durante un tiempo de 1/2-1 horas manteniendo la temperatura por debajo de 80°C. La solución se sometió a reflujo durante 1-2 horas y luego se enfrió a 5°C. El precipitado resultante se filtró y se lavó con metanol y luego se secó. El ácido libre se preparó suspendiendo la sal en agua caliente y acidificando a pH 2-3 con ácido clorhídrico. Después de filtrar y lavar con agua caliente, el producto obtenido es ácido 7-ceto-1-octacosanóico que se puede purificar de modo adicional por recristalización con metil etil cetona. El rendimiento bruto fue por lo menos de 80%.

El ácido 7-ceto-1-octacosanóico se puede convertir en ácido 1-octacosanóico de la misma manera que el ácido 7-ceto-1-triacontanóico se convierte en ácido 1-triacontanóico en el ejemplo 4 y luego en el alcohol correspondiente tal como en los ejemplos 5 y 7.

EJEMPLO 7

El cloruro ácido del ácido 1-triacontanóico se

convirtió en el éster por adición de metanol o etanol y agitando durante 1/2-1 horas. El alcohol se evaporó en un evaporador rotativo facilitando el etil-1-triacontanoato. El éster se hizo reaccionar a continuación en un recipiente a presión sometido a 250 atmósferas de hidrógeno en presencia de catalizador de cromito de cobre en polvo durante 12 horas a 250° C, produciendo 1-triacontanol. Una parte del catalizador se encontraba presente para cada 5 a 10 partes del éster.

10. EJEMPLO 8

Una cantidad de 1 mg de 1-triacontanol se disolvió en 10 ml de acetona hirviendo (o metil etil cetona) y la solución se enfrió a temperatura ambiente. Esta se añadió a 990 ml de agua con agitación vigorosa durante un período de 30 segundos. La solución resultante se puede aplicar a plantas aéreas con una concentración de 10 mg por acre (0,404 Ha) utilizando 10 litros de solución por acre. La solución se puede diluir adicionalmente con 10 partes de agua resultando ello en una concentración de 1 mg por acre.

20. EJEMPLO 9

10 mg. de 1-triacontanol se disolvieron en 100 ml de metanol. La mezcla se añadió a 900 ml de agua calentada a 50° C, con agitación vigorosa. El concentrado se puede diluir con 9 litros de agua resultando en una solución que contiene un mg. por litro. Esta solución se puede aplicar tal como se describe en el ejemplo 8.

EJEMPLO 10

Un mg. de 1-triacontanol se disolvió en 25 ml de isopropanol caliente y la solución caliente se vertió en 975 ml de agua con agitación vigorosa durante un tiempo de 1 minuto. Esta solución se puede aplicar tal como se describe en el ejemplo 8.

EJEMPLO 11

Un mg. de 1-triacontanol se disolvió en 25 ml de dietilenglicol caliente y se añadió a 975 ml de agua con agitación rápida. La solución resultante se puede utilizar tal como se describe en el ejemplo 8.

EJEMPLO 12

Un mg. de 1-triacontanol se disolvió en 10 ml de n-butanol caliente y la mezcla se añadió con agitación a 990 ml de agua a una temperatura de 60°C. La solución se enfrió a temperatura ambiente antes de la utilización.

EJEMPLO 13

10 mg de 1-triacontanol se disolvieron en 100 ml de dioxano caliente y se añadieron durante un tiempo de 60 segundos a 950 ml de agua caliente. La solución se puede utilizar tal como se describe en el ejemplo 8.

EJEMPLO 14

Un mg de 1-triacontanol se disolvió en 50 ml de propilenglicol caliente y se añadió a 950 ml de agua con agitación. Esta solución se puede utilizar tal como se describe en el ejemplo 8.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, que comprende conjunta y combinadamente las siguientes fases operativas:
 - a/ provocar la reacción de un ácido carboxílico que posee de 21 a 30 átomos de carbono con un agente clorante para formar el cloruro ácido;
 10. b/ separar el cloruro ácido y provocar la reacción del mismo con una enamina y una amina terciaria obstructada en un disolvente orgánico manteniendo al mismo tiempo la temperatura de reacción entre 30º y 60º C;
 - c/ eliminar el disolvente y recuperar la beta-
 15. dicetona;
 - d/ provocar la reacción de la beta-dicetona con una solución de un hidróxido de metal alcalino o alcóxido y un alcohol;
 - e/ recuperar el producto precipitado.
20. 2.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido lignocérico.
25. 3.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 1, caracterizado porque la enamina es 1-morfolino-1-ciclohexeno.
- 4.- Procedimiento para la fabricación de ácidos

y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 2, caracterizado porque la enamina es 1-morfolino-1-ciclohexeno.

5.- Procedimiento para la fabricación de ácidos
5. y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto precipitado es acidificado para formar el ceto ácido.

6.- Procedimiento para la fabricación de ácidos
10. y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 5, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido lignocérico, la enamina es 1-morfolino-1-ciclohexeno y el ceto ácido es un ácido ceto-1-triacontanólico.

7.- Procedimiento para la fabricación de ácidos
15. y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 5, caracterizado porque el ceto ácido es reducido para formar un ácido carboxílico de cadena larga.

8.- Procedimiento para la fabricación de ácidos
20. y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 7, caracterizado porque el ácido carboxílico de cadena larga es reducido adicionalmente para formar el correspondiente alcohol.

9.- Procedimiento para la fabricación de ácidos
25. y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido ceto-1-triacontanólico es reducido para formar ácido triacontanoico.

10.- Procedimiento para la fabricación de ácidos
y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido triacontanólico

es reducido adicionalmente para formar triacontanol.

- 11.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la constitución de un regulador del crecimiento de plantas que comprende sustancialmente una solución soluble en agua de 1-triacontanol disuelto en un disolvente polar orgánico.
- 5.

- 12.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 11, caracterizado porque la solución comprende una parte en peso de 1-triacontanol con una proporción de hasta 500.000 partes en volumen de disolvente orgánico polar.
- 10.

- 13.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente orgánico polar se selecciona del grupo que comprende alcoholes, cetonas, éteres solubles en agua y glicoles.
- 15.

- 14.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 11, caracterizado por comprender agua en una cantidad tal que la proporción de solución de 1-triacontanol con respecto al agua es de 1:10.000 hasta 1:1 en volumen.
- 20.

- 15.- Procedimiento para la fabricación de ácidos y alcoholes carboxílicos de cadena larga, según la reivindicación 14, caracterizado porque el disolvente polar orgánico se selecciona del grupo que comprende acetona, metil etil cetona, metanol, isopropanol, dietilenglicol, n-butanol, propilenglicol y dioxano.
- 25.

Sean cuales fueren las circunstancias que concu-
rran en la esencialidad de la Patente de Invención, defini-
da en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

16.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE ACIDOS
5. Y ALCOHOLES CARBOXILICOS DE CADENA LARGA".

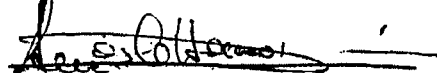
Consta la presente memoria de veintiuna hojas fo-
liadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 10 NOV. 1979

P.A. de BIOCHEMICAL RESEARCH CORPORATION.

ALFONSO DURÁN

p. p.



Fdo. Luis A. Durán Moya

JR/mc/mp