

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

| | | | | |
|-------|-----|-----------------------|--------------------|-------|
| 19 ES | 117 | NUMERO | 485507 | 10 AI |
| | 21 | FECHA DE PRESENTACION | 30 de octubre 1979 | |

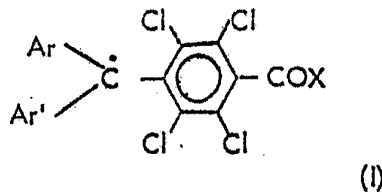
PATENTE DE INVENCION

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

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 69 PRIORIDADES: | | |
| 91 NUMERO | 92 FECHA | 93 PAIS |
| | | |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | CO7C 25/18 | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "Procedimiento para la preparación de radicales perclorotriarimetílicos con grupos funcionales químicamente activos" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| Consejo Superior Investigaciones Científicas | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Serrano, 117 - Madrid-6 | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Manuel Ballester Boix, Juan Riera Figueras, Juan Castañer Gargallo, Luis Juliá Bargés y Carmen Onrubia Miguel | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| Consejo Superior Investigaciones Científicas | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| D. Javier Trueba Gutiérrez | | |

MEMORIA DESCRIPTIVA

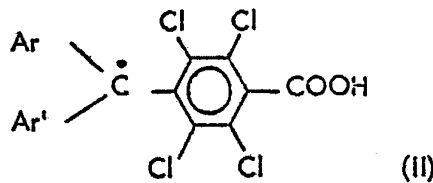
El objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la preparación de nuevas sustancias aromáticas altamente halogenadas, con carácter de radical libre, cuya fórmula general (I) es



en la que:

- 10
- 1) C representa un átomo de carbono neutro trivalente.
 - 2) Ar y Ar' representan grupos aromáticos, iguales o distintos, fuertemente halogenados, preferentemente clorados al máximo, y siendo indispensable que, por lo menos, estén ocupadas por halógeno las posiciones orto con respecto a la del átomo de carbono neutro trivalente.
 - 15 3) X representa un átomo de halógeno o equivalente.

Estos nuevos compuestos, definidos por la fórmula (I), pueden prepararse a partir de otros de fórmula (II) (en la que C, Ar y Ar' tienen el mismo significado anterior)



25 por reacción con un agente adecuado. Dichos productos (II) pueden obtenerse, a su vez, a través de los procedimientos de la Patente Española 311.621 de 9 de abril de 1965.

Como agente clorante resultan particularmente idóneos el cloruro de tionilo y el pentacloruro de fósforo.

30 En caso de emplearse un agente diluyente, resulta especialmente adecuado el oxiclорuro de fósforo.

Los compuestos así obtenidos son sustancias paramagnéticas, que en condiciones usuales presentan un grado excepcional de inercia química frente al oxígeno, cloro, bromo, óxido nítrico y disolventes, cuyo carácter radicalario puede permanecer a través de procesos reaccionales.

5 Tal inercia del carácter radicalario, junto con la presencia del grupo funcional activo, hace a los compuestos del tipo (I) especialmente aptos para su incorporación a moléculas de substratos de interés químico, bioquímico, industrial, médico y otros, en las que el carácter radicalario puede, a través de medidas de paramagnetismo, ser empleado como trazador, sonda o propiedad para su detección o valoración
10 o dar lugar a propiedades de interés biológico o farmacológico.

Con objeto de facilitar la comprensión del procedimiento de preparación de estas nuevas sustancias, se describen detalladamente a continuación dos ejemplos prácticos de ejecución.

A) Preparación del radical 4-clorofomiltetradecaclorotrifenilmetilo

15 Ejemplo 1.- Una mezcla de 20,3 partes peso de radical 4-carboxitetradecaclorotrifenilmetilo y 2.000 p.p. de cloruro de tionilo recién destilado se refluxe suavemente, durante 24 horas, en atmósfera seca.

Se eliminan partes volátiles por destilación, y el residuo rojo resultante se purifica por cromatografía a través de silicagel empleando cloroformo como eluyente, resultando 20,1 p.p. de radical 4-clorofomiltetradecaclorotrifenilmetilo, que
20 representan un rendimiento molar del 97%. El producto se presenta en forma de cristales rojos, de punto de fusión 304-5-6,0°, con descomposición.

Análisis

Calculado para $C_{20}Cl_{15}O$: C, 30,5; Cl, 67,5%.

25 Hallado: C, 30,5; Cl, 67,5%.

Espectro infrarrojo Frecuencias de los máximos de absorción en cm^{-1} : 1735 (fuerte) 1500 (débil) 1360 (débil), 1335 (fuerte), 1320 (fuerte), 1305 (mediana), 1258 (mediana), 1154 (mediana), 1046 (mediana), 938 (mediana), 858 (débil), 810 (mediana), 762 (mediana), 725 (débil), 700 (mediana), 684 (débil), 665 (débil), 635 (débil), 605 (débil), 540 (débil) y 514 (débil).
30

Espectro ultravioleta y visible en cloroformo Longitudes de onda de los máximos de absorción en nm: 290, 335 (hombro), 370 (hombro), 385, 480, 510 y 565. Extinciones

molares correspondientes: 7400, 6.140, 2.025, 39.050, 1.280, 1.265 y 1.190.

Espectro de resonancia paramagnética electrónica en tetracloroetileno

Una sola línea de factor $g = 2,0027$; anchura de línea = 1,3 gauss. Estructura hiperfina correspondiente a carbono trece (^{13}C): acoplamientos = 30,0; 12,9; 10,7 gauss.

Susceptibilidad magnética. - En estado sólido:

| <u>Temperatura ($^{\circ}\text{K}$)</u> | <u>Susceptibilidad magnética específica ($\chi \cdot 10^5$)</u> |
|--|--|
| 295 | 1,124 |
| 194 | 1,952 |
| 77 | 5,599 |

constante de Weiss = $-0,8^{\circ}\text{K}$; susceptibilidad diamagnética específica = $-0,472 \cdot 10^{-6}$; número de magnetones de Bohr = 1,73; número de spines por mol = $6,02 \cdot 10^{23}$; riqueza radicalaria = 99%.

Espectro de masas. - m/e 781 (ión molecular, 15 cloros).

Ejemplo 2. - Una mezcla de 5,0 partes peso de radical 4-carboxitetradecaclorotrifetilmetilo, 13,6 p.p. de pentacloruro de fósforo y 200 p.p. de oxiclورو de fósforo se refluyen suavemente durante 24 horas en atmósfera seca.

Se eliminan partes volátiles al vacío calentando ligeramente, y el residuo seco se trata con agua fría y se extrae con cloroformo. La solución cloroformica resultante, evaporada a sequedad, da un residuo (4,9 p.p.), que se purifica por cromatografía a través de silicagel eluyendo con cloroformo, dando 3,6 p.p. de radical 4-cloroformiltetradecaclorotrifetilmetilo, identificado por punto de fusión y espectro infrarrojo. La cantidad obtenida representa un rendimiento molar del 70%.

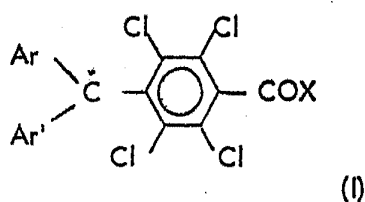
Queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la presente memoria, sino que se extiende a todas aquellas formas de realización del procedimiento esencialmente equivalentes, siempre y cuando queden comprendidas dentro de las siguientes

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RADICALES PERCLO
ROTRIARIMETILICOS CON GRUPOS FUNCIONALES QUIMICAMENTE ACTIVOS"
que corresponden a la fórmula (I)

5

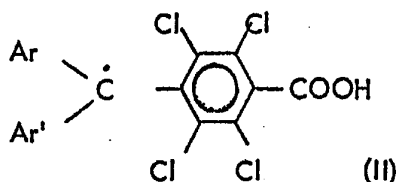


en la que:

10

- a) \dot{C} representa un átomo de carbono neutro trivalente;
- b) Ar y Ar' representa grupos aromáticos iguales o distintos, fuertemente halogenados, preferentemente clorados al máximo, siendo indispensable que, por lo menos, estén ocupadas por halógeno las posiciones orto con respecto a la del átomo de carbono neutro trivalente;
- 15 c) X representa un átomo de halógeno o equivalente, caracterizado porque se parte de compuestos de fórmula (II) (en la que \dot{C} , Ar y Ar' tienen el mismo significado anterior):

20



los cuales se hacen reaccionar con un agente adecuado para introducir el grupo X en la molécula, operando en atmósfera seca.

25

2) Un procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el agente clorante es el cloruro de tionilo a reflujo.

3) Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente clorante es el pentacloruro de fósforo, en oxiclорuro de fósforo a reflujo.

30

4) Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el producto bruto de la reacción se purifica eventualmente pasándolo en forma de solución a través de un adsorbente de los utilizados en cromatografía.

