

331560



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 24 de Septiembre de 1.966, con el N° 331.560

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN 5-ALQUILIDENBICICLO- $\sphericalangle$  2.2.1  $\sphericalangle$  HEPT-2-ENO"

=====

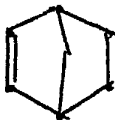
Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de 5-alcoholidenobiciclo $\sphericalangle$  2.2.1  $\sphericalangle$  hept-2-enos. Mas particularmente, esta invención se refiere a la producción de un 5-alcoholidenobiciclo $\sphericalangle$  2.2.1  $\sphericalangle$  hept-2-eno por medio de la isomerización, catalizada por una base, de un 5-alquencilbiciclo $\sphericalangle$  2.2.1  $\sphericalangle$  hept-2-eno.

Es sabido que las diolefinas no conjugadas cuyos dobles enlaces son de reactividades desiguales son útiles como termonómero en los llamados cauchos de etileno-



propileno-termonómero (EPT). Esta reactividad desigual es necesaria para permitir que la diolefina entre en el terpolímero de EPT a través de la reacción del enlace doble menos reactivo, para proporcionar la insaturación residual necesaria para la vulcanización. Como los enlaces dobles vinílicos y los enlaces dobles de biciclohepteno son altamente reactivos, se ha hecho un considerable esfuerzo para valorar las diolefinas que contienen estas estructuras, y especialmente los derivados de biciclohepteno. Veanse, por ejemplo, las Patentes U.S. 3.000.866, 3.063.973, 3.093.620, 3.093.641, y 3.151.173 y la Patente británica Nº 880.904. Una de las estructuras más prometedoras hasta ahora desarrolladas es la estructura de 5-alcoholidenobiciclo- $\left[ \begin{array}{c} 2.2.1 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right]$  hept-2-eno de la fórmula general

(I)



en la que R es un radical de alcoholideno divalente de al menos dos átomos de carbono. Hasta ahora, no obstante, no se ha publicado ningún procedimiento económicamente atractivo capaz de producir estos interesantes compuestos. Por ejemplo, J. L. Nyce, en la Patente U.S. Nº 3.151.173 indica que los 5-alcoholidenobiciclo- $\left[ \begin{array}{c} 2.2.1 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right]$  hept-2-enos pueden prepararse por una isomerización, catalizada por un ácido, de 2-alcoholbiciclo- $\left[ \begin{array}{c} 2.2.1 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right]$  hepta-2,5-dienos. Este procedimiento indicado adolece de dos ventajas desde el punto de vista económico. En primer lugar, el alcoholbicicloheptadieno se prepara a partir de ciclopentadieno y un alfa-acetileno,



pero este último compuesto es caro, y generalmente no está disponible comercialmente en grandes cantidades.

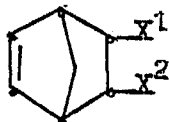
En segundo lugar, la isomerización catalizada por un ácido adolece del inconveniente de tener eficiencias y rendimientos relativamente bajos, porque los catalizadores ácidos tienden a favorecer la polimerización de la estructura de biciclohepteno, altamente reactiva. Esta polimerización solamente puede hacerse mínima trabajando a bajas conversiones. Como el material de partida y los isómeros producidos tienen puntos de ebullición similares, no se separan fácilmente por un simple fraccionamiento, produciéndose de este modo un producto relativamente impuro que no es deseable para su empleo en un caucho EFT.

Por medio de esta invención se ha descubierto que pueden producirse 5-alcoholidenobiciclo[2.2.1]hept-2-enos con pureza y rendimiento alto, a elevadas conversiones, a partir de los 5-alquencilbicicloheptenos, más fácilmente disponibles, que se preparan a partir de ciclopentadieno y dienos alifáticos. Por tanto, en líneas generales, el procedimiento de esta invención comprende poner en contacto un 5-alquencilbiciclo[2.2.1]hept-2-eno, como se define más adelante en la Memoria, con un catalizador de base, tal y como se define más adelante, bajo condiciones que actúan favoreciendo la isomerización, durante un periodo de tiempo suficiente para producir el alcoholidenobiciclohepteno.

Los 5-alquencilbicicloheptenos que se isomerizan según el procedimiento de esta invención están representados por la fórmula general:



(II)



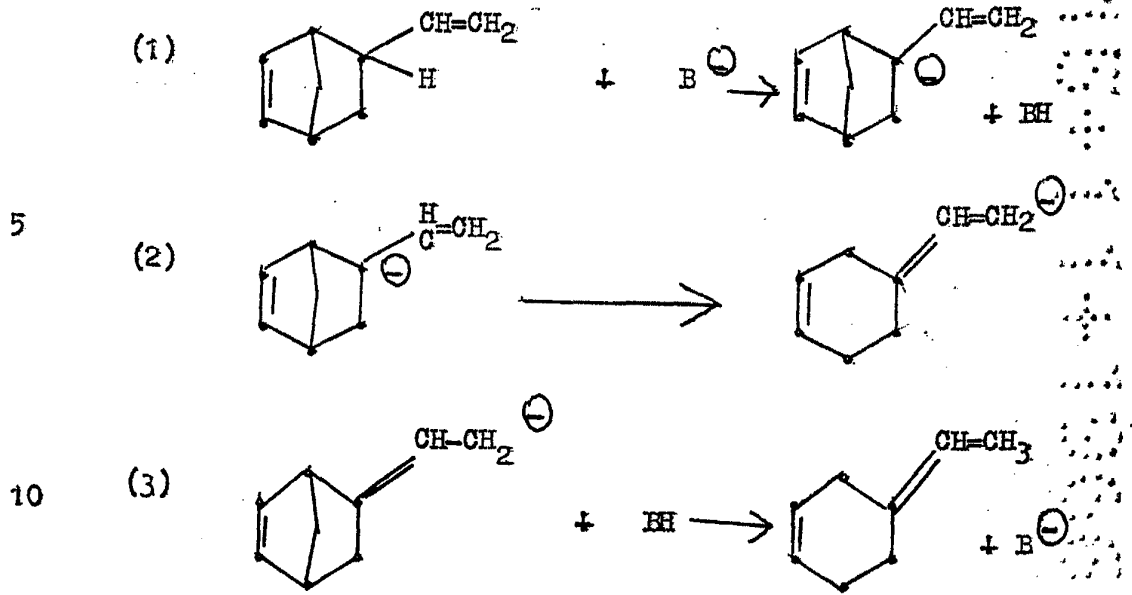
5 en la que  $X^1$  es un alqueno de desde 2 a 10 átomos de carbono y que está libre de ramificación entre el doble enlace y el anillo de biciclohepteno; y  $X^2$  es hidrógeno  
o alcohol de desde 1 hasta 10 átomos de carbono. Los  
compuestos preferidos son aquellos en que  $X^1$  es 1-alque-  
nilo, es decir, el doble enlace está unido al átomo de  
carbono unido al núcleo de biciclohepteno y  $X^2$  es hidró-  
10 geno. Los compuestos ilustrativos incluyen el 5-vinil-  
bicyclo[2.2.1]hept-2-eno, 5-propenilbicyclo[2.2.1]  
hept-2-eno, 5-butenilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno,  
5-fenilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno, 5-vinil-6-metil-  
bicyclo[2.2.1]hept-2-eno, y 5-vinil-6-etilbicyclo[2.2.1]  
15 hept-2-eno.

Todos estos compuestos se preparan fácilmente por  
la conocida reacción de Diels-Alder del ciclopentadieno,  
añadido como tal o en forma de su dímero, con un dieno  
de la fórmula  $X^1-CH=CH-X^2$ , en la que  $X^1$  y  $X^2$  son como se  
20 han definido anteriormente. Los dienos de este tipo, ta-  
les como el butadieno y el pentadieno, están generalmen-  
te más fácilmente disponibles que los correspondientes  
isómeros acetilénicos que se emplean para preparar los  
2-alcoholbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno precursores  
25 empleados en la Patente U.S. Nº 3.151.173.

Sin pretender limitar esta invención a ninguna teo-  
ría particular, se cree que la reacción transcurre por  
el mecanismo que se expone más adelante, empleando como  
ilustración la isomerización de 5-vinilbicyclo[2.2.1]  
30



*1* hept-2-eno a 5-etilidenobiciclo[2.2.1] hept-2-eno.



Es decir, la isomerización transcurre por (1) reac-  
 ción del anión de base ( $B^-$ ) y alquenilbiciclohepteno  
 para formar un carbanión terciario, que (2) sufre una  
 transposición para formar el carbanión primario, mas es-  
 table, el cual (3) reacciona con la base (BH) para formar  
 el alcoholidenobiciclohepteno. A causa de la dificultad  
 de que se forme el carbanión terciario, es necesaria una  
 base fuerte para llevar a cabo la operación (1) del es-  
 quema anterior. Se ha señalado, sin embargo, que el empleo  
 de bases fuertes para la isomerización de alquenilciclo-  
 hexenos da como resultado frecuentemente la deshidrogena-  
 ción del alquenilciclohexeno, o que si de hecho tiene lu-  
 gar la isomerización, el doble enlace del alquenilo se  
 traslada al anillo de ciclohexenilo para formar un alco-  
 hilciclohexadieno. O'Grady y otros, por ejemplo, en el  
 Symposium de Reacciones y procedimientos de carbaniones  
 de hidrocarburos, División de Química del Petróleo, Amé-  
 rican Chemical Society, 13 a 18 de septiembre de 1959,



expusieron que el sodio de alta superficie favorece la conversión del 4-vinilciclohexeno, en etilbenceno y la conversión de dipenteno (1-metil-4-isopropenilciclohexano) en p-cimeno (1-metil-4-isopropilbenceno) o una mezcla de alfa-terpineno (1-metil-4-isopropil-1,3-ciclohexadieno) y terpinoleno (1-metil-4-isopropilidenociclohexeno). Fueron publicados resultados similares por Reggel y otros en J. Org. Chem. 23, 1136-39 (1958), empleando N-Litioetilenodiamina como catalizador. Se informaba que la N-sodioetilenodiamina, por el contrario, era inactiva. Por lo tanto, era totalmente inesperado que estos catalizadores y otros sistemas de reacción altamente básicos pudieran emplearse para favorecer la isomerización de alquencilcicloheptenos a alcoholidenobencilcicloheptenos sin formación de alcoholbencilcicloheptadienos o sus productos de degradación.

Los sistemas de reacción que se emplean según esta invención son aquellos que contienen un metal alcalino en una forma catalíticamente activa. Los metales alcalinos preferidos son los que tienen un número atómico de desde 3 a 19, inclusive (litio, sodio y potasio). En general, los metales alcalinos catalíticamente activos caen en uno de los tres sistemas: (1) el sistema de metal alcalino de elevada superficie, (2) el sistema de base fuerte/agente solvador catiónico aprótico y dipolar, y (3) el sistema de amida de metal alcalino/base nitrogenada.

El sistema de metal alcalino de gran superficie comprende una composición que consta de un metal alcalino depositado en un soporte que tiene un área superficial



de al menos 30 metros cuadrados por gramo, tales como alúmina, gel de sílice, aluminosilicatos o carbón activado. Los materiales de soporte que tienen un área superficial de menos de 30 metros cuadrados por gramo, tales como la alúmina fundida, arena y el cloruro de sodio, no proporcionan un catalizador activo. El área superficial máxima no es crítica, y puede ser incluso hasta 1000 metros cuadrados por gramo, o aún mayor. La alúmina es el soporte preferido.

El metal alcalino de gran superficie se prepara fácilmente mezclando el metal alcalino y el material de soporte a una temperatura superior al punto de fusión del metal alcalino, y dejando que el metal fundido se distribuya uniformemente sobre la superficie del soporte. Después se enfría la composición resultante para que el metal alcalino solidifique. La relación de metal alcalino a material de soporte en la composición de catalizador no es excesivamente crítica para esta invención, y puede variar entre 1 o menos hasta 20 o más por ciento en peso, con respecto al peso de soporte.

El segundo sistema catalizador de esta invención comprende una disolución de una base fuerte en un agente solvatador catiónico, aprótico y dipolar.

Las bases fuertes que se emplean según este aspecto de la invención son bases que se ionizan en agua esencialmente de modo completo, es decir, los hidróxidos de metales alcalinos, así como los compuestos que se destruyen en el agua para formar bases fuertes, tales como los alcóxidos o arilóxidos de metales alcalinos y las amidas de metales alcalinos. Las bases preferidas se ilustran



por medio de la Fórmula:

(III) MZ

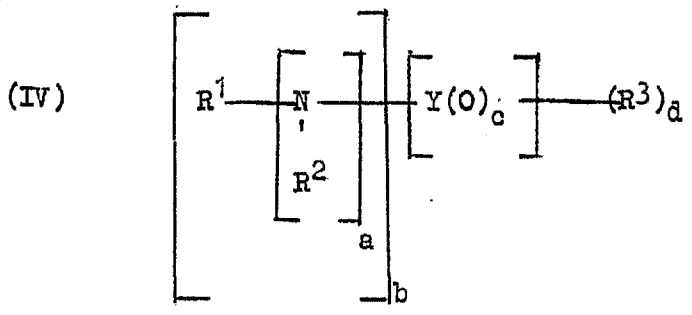
5 en la que M es un metal alcalino que tiene un número atómico de desde 3 hasta 19, inclusive, y Z es un grupo amino, un grupo hidroxilo, o un grupo hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide, y que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, tales como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, 2-etilhexoxi, decoxi, fenoxi, naftoxi, benzoxi, fenetoxi, toli-  
10 loxi, y xililoxi.

El medio de reacción que se emplea en este segundo aspecto del procedimiento de esta invención es un agente solvatador catiónico aprótico y dipolar que es líquido  
15 en las condiciones de reacción. Es sabido que los disolventes apróticos dipolares son compuestos que tienen una elevada constante dieléctrica (mayor de aproximadamente 15) y alto momento dipolar (mayor de aproximadamente 2'0 unidades Debye), pero sin átomos de hidrógeno adecuadamente lábiles para formar enlaces fuertes de hidrógeno  
20 con las sustancias apropiadas (Véase "Los efectos de la solvatación en las propiedades de los aniones en disolventes apróticos dipolares", Parker, Quart, Revs, 16, 163-87 (1962), páginas 163-164). Los disolventes apróticos dipolares comunes incluyen la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el sulfóxido de dimetilo, el sulfolano (tetra-  
25 hidrotiofeno-1,1-dióxido), la acetona, el acetonitrilo y el nitrobenzeno. No obstante, no todos los disolventes apróticos dipolares son adecuados para esta invención, porque muchos carecen de suficiente poder solvatador catiónico  
30



nico. Así pues, solamente pueden emplearse en esta invención los disolventes apróticos dipolares que tienen una carga negativa localizada en un átomo de oxígeno al descubierto, tales como el sulfóxido de dimetilo, la dimetilformamida, el dióxido de azufre, la dimetilacetamida, las 2-piridonas, 2-pirrolidonas, el N-óxido de piridina, los óxidos de fósforo y las amidas terciarias sustituidas. Los disolventes apróticos dipolares en los que la parte negativa del dipolo del disolvente está dispersa, está sobre un átomo donador de electrones desfavorable, o está rodeada por grupos voluminosos, tales como los nitroalcanos y similares, son inadecuados. En los agentes solvatadores catiónicos, el catión contiene una capa o nube de solvatación grande, mientras que el anión está al descubierto. En general, para ser efectivo en el procedimiento de esta invención, el medio de reacción ha de tener un poder solvatador de cationes al menos aproximadamente igual al del tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido (sulfolano).

Una clase preferida de agentes solvatadores catiónicos apróticos dipolares está representada por la fórmula



en la que Y es carbono, fósforo o azufre; a es un número entero que tiene un valor de desde 0 a 1, y es 1 cuando



do Y es carbono o fósforo;  $b$  es un número entero que tiene un valor de 1 ó 3, y es 1 cuando Y es carbono o azufre, y es 3 cuando Y es fósforo;  $c$  es un número entero que tiene un valor de desde 1 a 2, y es 1 cuando Y es carbono o fósforo;  $d$  es un número entero que tiene un valor de desde 0 a 1, y es 0 cuando Y es fósforo, y es 1 cuando Y es carbono o azufre; cada uno de los  $R^1$  y  $R^2$ , tomado solo, es un radical hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide, que contiene hasta 10 átomos de carbono;  $R^3$ , tomado solo, es hidrógeno o un radical hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide, que contiene hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, y es hidrocarbilo cuando Y es azufre;  $R^1$  y  $R^2$  tomados juntos, forman un radical alcanodiilo de desde 2 a 10 átomos de carbono, que, cuando se toma con  $\text{>N-}$ , forma un anillo heterocíclico de desde 3 a 6 miembros de anillo; y  $R^1$  y  $R^3$ , cuando Y es carbono o azufre, y cuando se toman conjuntamente, forman un radical alcanodiilo de desde 3 a 10 átomos de carbono, que, tomado con  $\text{-NY(O)-}$ , forma un anillo heterocíclico de desde 5 a 6 miembros de anillo.

La expresión "radical hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide" quiere decir un grupo hidrocarbonado monovalente que consta solamente de radicales saturados o aromáticos, tales como cicloalcoholo, alcoholo, ari-  
lo, alcarilo y aralcoholo. La expresión "radical alcanodiilo" significa un radical hidrocarbonado saturado divalente.

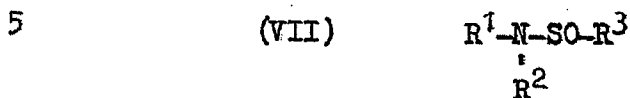
Subgenéricos de los compuestos de la fórmula (IV) son los sulfóxidos de la fórmula



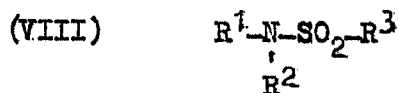
las sulfonas de la fórmula



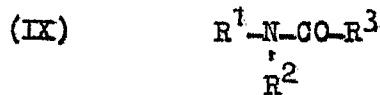
las sulfamidas de la fórmula



las sulfonamidas de la fórmula



10 las carboxamidas de la fórmula



las triamidas fosfóricas de la fórmula



20 en las que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se han definido anteriormente.

Los ejemplos ilustrativos de estos compuestos incluyen el sulfóxido de metilo, el sulfóxido de dietilo, el sulfóxido de difenilo, 1-óxido de tetrahidrotiofeno, la dimetilsulfona, la difenilsulfona, el 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno, la N,N-dimetilmetanosulfinamida, la N-ciclohexil-N-metilmetanosulfinamida, la N,N-dimetil p-toluenosulfinamida, la 1-(metilsulfinil)piperidina, la N,N-dimetil metanosulfonamida, la 1-(metilsulfonil)aziridina, la 1-(p-tolilsulfonil)aziridina, la 1-(metilsul-

30



fonil)piperidina, la 1-(etilsulfonil)piperidina, el 1,1-  
dióxido de 2-metilisotiazolidina, el 1,1-dióxido de 2,5-  
dimetilisotiazolidina, la N,N-dimetilformamida, la N,N-  
dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona, la 1-(acetil)-  
5 piperidina, la triamida hexametilfosfórica, la triamida  
hexaetilfosfórica, la triamida hexabutylfosfórica, la  
triamida N,N-dietil-N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>-tetrametilfosfórica,  
la triamida N,N-dimetil-N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>-tetrafenilfos-  
fórica, la triamida N,N,N',N'-tetrametil-N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>-dife-  
10 nilfosfórica, la triamida N,N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>-trimetil-N,N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>-  
trifenilfosfórica, trietilenofosfórica, y la triamida N,  
N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>-tris(tetrametileno)fosfórica. Los compuestos pre-  
feridos son aquellos en que cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, tomados in-  
dividualmente, no tienen mas que un átomo de carbono,  
15 y cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, tomados juntos, y R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> tomados juntos,  
forman una cadena de polimetileno de desde 3 a 5 átomos  
de carbono.

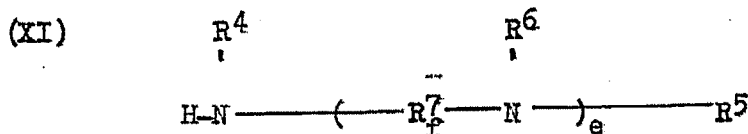
La relación molar de agente solvatador catiónico  
aprótico dipolar a base fuerte no es rigurosamente crí-  
20 tica, pero ordinariamente ha de estar en el intervalo de  
desde 2:1 a 30:1, o mayor. Se prefieren relaciones mola-  
res de desde 5:1 a 10:1.

El sistema catalizador de base final comprende una  
disolución de (1) una amida de metal alcalino en (2) una  
25 base nitrogenada que contiene preferiblemente al menos  
un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno, y que es líqui-  
da en las condiciones de reacción. En general, las ami-  
das adecuadas de metal alcalino son derivados de bases  
nitrogenadas adecuadas, que se obtienen por sustitución  
30 de un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno por un metal



alcalino.

Las bases nitrogenadas empleadas según esta invención constan de al menos nitrógeno e hidrógeno, no contienen átomos distintos del nitrógeno, hidrógeno y carbono, y preferiblemente tienen al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno, e incluyen el amoniaco, la hidrazina, y las monoaminas orgánicas primarias y secundarias, así como las poliaminas orgánicas que contienen al menos un grupo amínico primario o secundario. Una clase preferida de bases nitrogenadas está representada por la fórmula:

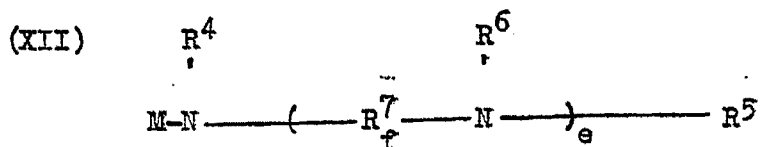


en la que cada  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  tomados separadamente, son hidrógeno o hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide de hasta 20 átomos de carbono, y preferiblemente de hasta 10 átomos de carbono;  $R^7$  es un radical hidrocarbilo divalente libre de insaturación no bencenoide, y que contiene de 2 a 10, y preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono;  $e$  es un número entero que tiene un valor de desde 0 a 10, y preferiblemente desde 0 a 5; y  $f$  es un número entero que tiene un valor de desde 0 a 1, y es 1 cuando  $e$  tiene un valor de más de 1. Las bases nitrogenadas adecuadas incluyen el amoniaco, la metilamina, etilamina, butilamina, 2-etilhexilamina, decilamina, eicosilamina, bencilamina, dimetilamina, dibutilamina, didecilamina, metilbutilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina,



5 anilina, hidrazina, metilhidrazina, N,N-dimetilhidra-  
na, y N,N'-dimetilhidrazina. Cuando R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se toman  
conjuntamente, son ejemplos de bases adecuadas las bases  
nitrogenadas tales como la piridina, metilpiridina, etil-  
piridina, piridazina, pirimidina, pirizina, pirrolidina  
y piperidina.

10 Como se ha indicado anteriormente, las amidas de  
metal alcalino son los derivados de metal alcalino de  
las bases nitrogenadas, y por tanto pueden representarse  
por la fórmula:



15 en la que M, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, e y f son como se han de-  
finido anteriormente.

20 Estas amidas pueden prepararse haciendo reaccionar  
un metal alcalino con una base nitrogenada. Cuando se  
emplea esta técnica, se prefiere que la base nitrogenada  
tenga un punto de ebullición superior al punto de fusión  
del metal alcalino, haciendo así posible que la reac-  
ción tenga lugar con un metal líquido, y por tanto más  
facilmente disperso y más reactivo, bajo presión atmos-  
férica. Alternativamente, o además, es deseable llevar a  
25 cabo la reacción del metal alcalino con la amina en pre-  
sencia de un agente formador de complejos con el metal  
alcalino, por ejemplo un dieno conjugado tal como el 1,3-  
butadieno.

30 La relación de base nitrogenada a amida de metal al-  
calino no es rigurosamente crítica, y puede variar entre  
1:1 o menos y 50:1 o más. Se prefieren relaciones de des-



de 2:1 a 10:1.

5 La relación de metal alcalino a alquencilbiciohepteno no es rigurosamente crítica, y puede variar entre un valor tan bajo como 0'01 átomosgramo de metal alcalino por mol de alquencilbiciohepteno, o inferior, hasta un valor tan alto como 10 átomosgramo de metal alcalino por mol de alquencilbiciohepteno, o incluso mayor. Las relaciones óptimas varían un poco para cada sistema catalizador, pero generalmente son desde 0'01:1 hasta 2:1, 10 y preferiblemente de 0'05:1 hasta 0'5:1, para el sistema de metal alcalino de gran superficie; desde 0'1:1 hasta 5:1, y preferiblemente desde 0'5:1 hasta 1:1, para el sistema de base fuerte/agente solvatador catiónico aprótico dipolar; y desde 0'01:1 a 1:1, y preferiblemente 15 0'05:1 hasta 0'5:1, para el sistema de amida de metal alcalino/base nitrogenada.

La temperatura de reacción no es rigurosamente crítica, y el procedimiento se lleva a cabo fácilmente a temperaturas de desde 0°C a menos hasta 200°C o más, 20 aunque la temperatura óptima está en el intervalo de desde 75°C hasta 150°C. La presión no es crítica, siempre que la reacción se efectúe en la fase líquida.

Aunque no es necesario, el procedimiento de esta invención puede realizarse en presencia de disolventes 25 y diluyentes orgánicos inertes, tales como hidrocarburos saturados y aromáticos o sus derivados clorados, incluyendo el pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, clorobenceno, y diclorobenceno. 30

15 NOV. 1966

SISTEMA DE METAL ALCALINO DE GRAN SUPERFICIE

EJEMPLO 1

5 En un matraz purgado con nitrogeno se introdujeron 140 gramos de alúmina que habia sido secada durante 60 horas a 400° C. Después de enfriar la alúmina hasta 165° C, se añadieron 14 gramos de sodio durante un periodo de 25 minutos. La mezcla resultante se enfrió hasta temperatura ambiente, y se comprobó que pesaba 154 gramos.

EJEMPLO 2

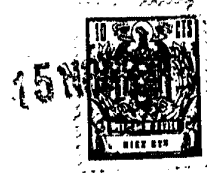
10 En un matraz de reacción de 500 mililitros se introdujeron 67 gramos (0'558 moles) de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno, y 15 gramos (0'0593 áyomos-gramo de sodio) del sodio de gran superficie producido en el Ejemplo 1. Tuvo lugar una reacción exotérmica, que hizo elevarse la temperatura hasta 40° C. La mezcla de reacción se mantuvo sin calentamiento durante 16'75 horas, tiempo durante el cual se llevaron a cabo análisis periódicos por cromatografía en fase de vapor.

<u>Tiempo, horas</u>	<u>Análisis, %</u>	
	<u>VBCH</u>	<u>EBCH</u>
1'0	59'6	40'4
5'5	17'5	82'5
16'75	2'5	97'5

25 VBCH = 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno  
EBCH = 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno

EJEMPLO 3

30 A 60 gramos (0'5 moles) de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno calentados a 82° C, se añadieron 5'0 gramos



5 (0'01975 átomos-gramo de Na) del sodio de gran superficie producido en el Ejemplo 1. Tuvo lugar una reacción exotérmica, que causó una elevación de la temperatura hasta 90°C. Después de 1 hora desde la adición del catalizador, el 16 por ciento del vinilbicyclohepteno se había isomerizado a etilidenobicyclohepteno. Después de la adición de 5 gramos más (0'01975 átomos-gramo de sodio) del sodio de gran superficie, la reacción transcurrió como sigue:

10

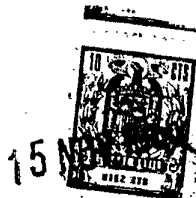
<u>Tiempo, horas</u>	<u>Análisis, %</u>	
	<u>VBCH</u>	<u>EBCH</u>
0'1	30'5	69'5
1'6	3'5	96'5
2'1	1'5	98'5

15 EJEMPLO 4

Para demostrar el efecto de la pureza del 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno en la velocidad de reacción cuando el catalizador es sodio de gran superficie, se llevaron a cabo dos experiencias bajo esencialmente las mismas condiciones, excepto en que el vinilbicyclohepteno empleado en uno de los experimentos fué purificado por redestilación sobre sodio, y el vinilbicyclohepteno empleado en el segundo experimento fué purificado haciéndolo pasar sobre alúmina.

25 A. Purificación por medio de alúmina. A 60 gramos (0'5 moles) de vinilbicyclohepteno calentado a 70°C se añadieron 10 gramos (0'0395 átomos-gramo de Na) de sodio de alta superficie, produciendo de la forma descrita en el Ejemplo 1. Una hora después, momento en el que el 54'2 por ciento del vinilbicyclohepteno intro-

30



ducido se había isomerizado a etilidenobicyclohepteno, se añadieron 5 gramos más (0.0195 átomos-gramo de Na) de sodio de gran superficie, 2.87 horas después de la adición de la segunda porción de catalizador, el producto contenía más de 99 por ciento de etilidenobicyclohepteno.

5  
10  
15  
20  
25

B. Purificación por destilación. A 60 gramos (0.5 moles) de vinilbicyclohepteno calentados a 68°C se añadieron 10 gramos (0.079 átomos-gramo de sodio) de sodio de gran superficie, provocándose una reacción exotérmica que hizo elevarse la temperatura hasta 75°C en 2 minutos. 50 minutos después, solamente se había isomerizado el 19.8 por ciento del vinilbicyclohepteno. Después de la adición de 5 gramos (0.0395 átomos-gramo de sodio) del catalizador y de continuar el calentamiento a 70°C durante 1.75 horas más, solamente había tenido lugar un 68.7 por ciento de isomerización. Se añadió otra porción de 5 gramos (0.0395 átomos-gramo de Na) del catalizador, y, después de 2 horas, se observó una conversión del 94.2 por ciento. Después de una agitación durante toda la noche a 80°C, el producto constaba de 97.8 por ciento de etilidenobicyclohepteno y 2.2 por ciento de vinilbicyclohepteno.

#### COMPARACION A

30

Una mezcla de 62 gramos (0.517 moles) de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno y 15 gramos de alúmina se calentó a 113°C, y se añadieron, durante seis minutos, 1.5 gramos (0.0652 átomos-gramo) de sodio. Después de



0.5 horas a 110°C no había tenido lugar isomerización alguna, como se comprobó por cromatografía de fase vapor. La mezcla se mantuvo a 57-65°C durante 6 horas más sin señal evidente de isomerización.

5

SISTEMA DE BASE FUERTE/AGENTE SOLVATADOR CATIONICO APRO-  
TICO DIPOLAR

EJEMPLO 5

10

15

20

25

30

Una carga de 30 gramos (0.25 moles) de 5-vinilbici-  
clo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 27.2 gramos (0.243 moles)  
de tero-butóxido y potasio y 126 mililitros (1.78 moles)  
de sulfóxido de dimetilo seco, se calentó a 50°C duran-  
te una semana. La mezcla de reacción resultante se mez-  
cló con 250 mililitros de agua, y las capas orgánica y  
acuosa se separaron. La capa orgánica se sometió a ex-  
tracción con cuatro porciones de 40 mililitros de n-he-  
xano. Se combinaron los extractos en hexano y el hexano  
se separó por destilación, dejando 25 gramos de produc-  
to de 5-etilidenobiciclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno crudo. Al  
producto crudo se añadieron 15 gramos de dietilbenceno,  
y la mezcla resultante se destiló a presión reducida.  
Se recuperaron seis gramos de 5-etilidenobiciclo[ 2.2.1  
] hepteno-2-eno, en forma de un destilado que hervía a  
62°C y 50 milímetros de Hg. Se recogieron 12 gramos más  
del colector frío de destilación, dando así una recupe-  
ración total de 18 gramos (un rendimiento del 60 por  
ciento). La estructura se confirmó por espectroscopia de  
rayos infrarrojos, por espectroscopia de resonancia mag-  
nética nuclear, y por análisis elemental. Calculado para



$C_9H_{12}$ : C, 89.94; H, 10.06. Encontrado: C, 89.71; H, 10.11.

#### EJEMPLO 6

5 Una carga de 453 gramos (0.378 moles) de 5-vinil-  
bicyclo[2.2.1]hept-2-eno, 408 gramos (3.64 moles) de  
terc-butóxido de potasio y 1900 mililitros (26.7 moles)  
de sulfóxido de dimetilo seco, se calentó con agitación  
a 50°C durante 120 horas. La mezcla de reacción se mezcló  
con aproximadamente 4000 mililitros de agua, y se separa-  
ron las capas acuosa y orgánica. La capa orgánica, que  
10 pesaba 406 gramos, se sometió a extracción tres veces con  
300 mililitros de n-hexano. Después de una destilación a  
presión atmosférica y 67°C para separar el hexano, el  
producto crudo, que pesaba 470 gramos, se destiló a vacío  
bajo una presión absoluta de 80-100 milímetros de Hg, y  
15 se recogió 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno en una  
cantidad de 400 gramos, a 81°C/89 mm. Hg - 78.5°C/80 mm.  
Hg. La estructura del producto se confirmó por medio del  
índice de refracción, por espectroscopia de infrarrojos,  
y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

#### EJEMPLO 7

20 Una mezcla de 2.4 gramos (0.0364 moles) de gránulos  
o lentejas de hidróxido de potasio al 85 por ciento y  
25 ml. (0.351 moles) de sulfóxido de dimetilo, se calentó  
a 113°C, y se añadieron 5 gramos (0.046 moles) de 5-vinil-  
bicyclo[2.2.1]hept-2-eno. Periódicamente se tomaron  
muestras de la reacción y se analizaron por cromatografía  
de fase vapor. Los resultados de estos análisis se resumen  
como sigue:



<u>Tiempo, horas</u>	<u>Análisis, %</u>		<u>Eficiencia, %</u>
	<u>VBCH</u>	<u>EBCH</u>	
2'6	22'8	77'2	100
4'6	16'5	83'5	100
9'2	8'0	92'0	100

5 
$$\text{Eficiencia} = \frac{\text{peso de EBCH} + \text{VBCH en el producto}}{\text{peso de VBCH introducido}}$$

EJEMPLO 8

10 Una mezcla de 12 gramos (0'1 moles) de 5-vinilbici-  
clo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 11'2 gramos (0'1 moles) de  
terc-butóxido de potasio y 75 mililitros (0'78 moles) de  
N-metilpirrolidona se calentó a 75-85°C, y el curso de  
la reacción se siguió por cromatografía en fase de vapor,  
como en el Ejemplo 8. Los resultados son como sigue:

15

<u>Tiempo, horas</u>	<u>Análisis, %</u>		<u>Eficiencia, %</u>
	<u>VBCH</u>	<u>EBCH</u>	
21	14'3	85'7	
45	menos de 2	mas de 98	100
			100

EJEMPLO 9

20 Una carga de 25 gramos (0'208 moles) de 5-vinilbici-  
clo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 11'2 gramos (0'1 moles) de terc-  
butóxido de potasio y 75 mililitros (0'81 moles) de N,N-  
dimetilacetamida, se calentó a 80-98°C, y la reacción se  
25 siguió por cromatografía de fase vapor.

30

<u>Tiempo, horas</u>	<u>Análisis, %</u>		<u>Eficiencia, %</u>
	<u>VBCH</u>	<u>EBCH</u>	
65	34'3	54'6	-
113	23'7	76'3	mas del 90



EJEMPLO 10

5 Una mezcla de 5 gramos (0'0416 moles) de 5-vinilbici-  
ciclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 4 gramos (0'0357 moles) de  
terc-butóxido de potasio y 50 mililitros de hexametilfos-  
foramida se mantuvo a temperatura ambiente durante 8 días.  
Al cabo de este periodo, el rendimiento de 5-etilidenobi-  
ciclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno era de 56 por ciento como se  
comprobó por cromatografía de fase vapor.

EJEMPLO 11

10 Una mezcla de 10 gramos (0'0833 moles) de 5-vinilbi-  
ciclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 9 gramos (0'0803 moles) de  
terc-butóxido de potasio, 35 mililitros (0'492 moles) de  
15 sulfóxido de dimetilo, y 25 mililitros (0'26 moles) de  
terc-butanol, se calentó a 98-108°C, y el curso de la reac-  
ción se siguió por cromatografía de fase vapor.

<u>Tiempo, horas</u>	<u>Análisis, %</u>		<u>Eficiencia, %</u>
	<u>VBCH</u>	<u>EBCH</u>	
20	35'1	64'9	-
31'4	21'6	78'4	-
56'4	7'3	98'7	-
92'6	menos de 1'0	mas de 99'0	90%

COMPARACION B

25 Una mezcla de 12 gramos (0'1 moles) de 5-vinilbici-  
ciclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 14 gramos (0'4 moles) de hidró-  
xido de amonio y 50 mililitros (0'703 moles) de sulfóxido  
de dimetilo se agitó a temperatura ambiente durante 24 ho-  
ras. No se observó isomerización alguna.

COMPARACION C

30



Una mezcla de 7.5 gramos (0.101 moles) de hidróxido de calcio y 50 mililitros (0.703 moles) de sulfóxido de dimetilo se calentó a 106°C, y se añadieron 12 gramos (0.1 moles) de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno. No se observó isomerización después de calentar la mezcla resultante a 100-110°C durante 20 horas.

SISTEMA AMIDA DE METAL ALCALINO/BASE NITROGENADA

EJEMPLO 12

Una mezcla de 100 gramos (1.67 moles) de etilendiamina y 4 gramos (0.174 átomos-gramo) de sodio se calentó a reflujo (114°C) durante 1 hora, tiempo durante el cual el color de la reacción varió desde azul a amarillo hasta rojo pardo, lo que indicaba la formación de una especie de N-sodio amina. A la mezcla de reflujo se añadieron 100 gramos (0.833 moles) de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno, que, después de 45 minutos, se había isomerizado por completo a 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno, como se comprobó por cromatografía de fase de vapor. Se añadió una segunda porción de 100 gramos (0.833 moles) de vinilbicyclohepteno, y se isomerizó completamente en 15 minutos. Al dejarla en reposo, la mezcla de reacción se dividió en dos capas. Se separó la capa superior, etilidenobicyclohepteno, y se añadieron 200 gramos más de vinilbicyclohepteno a la capa inferior, a 110°C. Dos horas después, el 95 por ciento del vinilbicyclohepteno se había isomerizado a etilidenobicyclohepteno.

EJEMPLO 13

Una mezcla de 33 gramos (0.22 moles) de dietileno-



5 triamina y 1 gramo (0'0435 átomos-gramo) de sodio se calentó a 170°C durante 1 a 1'5 horas, tiempo al cabo del cual la mezcla de reacción se había vuelto negra. A esta mezcla se añadieron 35 gramos (0'292 moles) de 5-vinilbicyclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, que se isomerizó completamente a 5-etilidenobicyclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno en 1'22 horas.

#### EJEMPLO 14

10 Una mezcla de 1415 gramos (11'8 moles) de 5-vinilbicyclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 170 gramos (1'65 moles) de dietilenotriamina y 4 gramos (0'174 átomos-gramo) de sodio, se calentó a 114°C sin isomerización del vinilbicyclohepteno. Durante las 4'5 horas siguientes se añadieron en pequeñas porciones 13'5 gramos (0'35 moles) de sodamida suspendida en aceite mineral. Al acabar la adición se observó, por cromatografía de fase de vapor, una conversión de 95'8 por ciento de vinilbicyclohepteno en etilidenobicyclohepteno. Después de la adición de 250 mililitros de metanol para hacerle reaccionar con el sodio, el producto resultante se destiló a presión atmosférica, para recoger 1332 gramos de 5-etilidenobicyclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, que hervía a 150-151°C, y que representaban un rendimiento del 94'3 por ciento.

25

#### EJEMPLO 15

30 Una mezcla de 60 gramos (0'5 moles) de 5-vinilbicyclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, y 0'5 gramos (0'0218 átomos-gramo) de sodio se calentó a 95°C, y se añadieron, a lo largo de tres horas, 2'1 gramos (0'054 moles) de sodamida



en tres porciones. La mezcla de reacción se mantuvo a 95°C durante toda la noche, sin que tuviera lugar isomerización, como se comprobó por cromatografía de fase vapor.

5

EJEMPLO 16

10

15

Una mezcla de 30 gramos (0.338 moles) de N-metilbutilamina y 1 gramo (0.0435 átomos-gramo) de sodio se calentó a reflujo (91°C) durante aproximadamente 4 horas, sin reacción significativa del sodio metálico. Después se añadieron 10 gramos (0.078 moles) de di-n-butilamina, para aumentar el punto de ebullición de la mezcla hasta un valor superior al punto de fusión del sodio. Cuando la temperatura llegó a 100°C, se añadieron de 1 a 2 gramos de amida de sodio, y se continuó el calentamiento durante 50 minutos. En este momento se añadieron 10 gramos de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno, y se comprobó que se había isomerizado por completo después de 1 hora y 25 minutos.

20

EJEMPLO 17

25

Una mezcla de 30 gramos (0.232 moles) de 2-etilhexilamina y 2 gramos (0.0987 átomos-gramo) de sodio se calentó a 140°C durante 1 hora, y se añadieron 18 gramos (0.125 moles) de vinilbicyclohepteno. Después de calentarla a 112-140°C durante 3.1 horas, la mezcla de producto dió por análisis 23.6 por ciento de etilidenobicyclohepteno y, después de 5.5 horas, dió por análisis 47.2 por ciento de etilidenobicyclohepteno.

30

Se repitió el experimento, pero la mezcla de etil-



5 hexilamina/sodio se calentó a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía burbujear 1,3-butadieno a través de la mezcla a una velocidad de 30 centímetros cúbicos por minuto, antes de la adición de 17 gramos de vinilbicyclohepteno. Después de 1.9 horas a 110-138°C, el producto contenía 83.6 por ciento de etilidenobicyclohepteno y 16.4 por ciento de vinilbicyclohepteno.

#### EJEMPLO 18

10 Una mezcla de 25 gramos (0.42 moles) de etilenodiamina y 2.5 gramos (0.022 moles) de terc-butóxido de potasio se calentó a 108°C y se añadió 20 gramos de vinilbicyclohepteno. Después de 4.2 horas a 113°C, el vinilbicyclohepteno se había isomerizado en un 26 por ciento.

15

#### EJEMPLO 19

20 Una mezcla de 100 gramos de 5-vinilbicyclohepteno, 20 gramos de amoníaco y 3 gramos de amida de sodio se introdujo en un autoclave de un litro y se calentó a 120-126°C durante 1.5 horas. La presión desarrollada en el autoclave fué de 36.75 kilogramos/cm<sup>2</sup> manométricos. Al cabo de este tiempo, un análisis por cromatografía de fase vapor mostró una conversión de 70 por ciento en 5-etilidenobicyclohepteno.

25

#### EJEMPLO 20

30 Una mezcla de 100 gramos de 5-vinilbicyclohepteno 60 gramos de amoníaco y 5 gramos de sodio se introdujo en un autoclave oscilante de 1 litro, y se calentó a



140°C, a lo largo de un periodo de 50 minutos. Una muestra tomada en este momento reveló que el 76 por ciento del material de partida se había isomerizado a 5-etilidenobicyclohepteno. Después de 1 hora a 140°C se había isomerizado el 91%, y después de 2 horas a 140°C, el 96% se había isomerizado a 5-etilidenobicyclohepteno. La presión máxima desarrollada durante la reacción fué de 63.7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos.

EJEMPLO 21

Se llevó a cabo un experimento similar al explicado en el Ejemplo 19, pero con la sustitución de los 5 gramos de amida de sodio por 5 gramos de sodio. Después de un calentamiento a 140°C, el 74% del 5-vinilbicyclohepteno se había isomerizado a 5-etilidenobicyclohepteno. Después de 2 horas a 140°C, la isomerización había avanzado hasta un grado del 97%.

EJEMPLO 22

Una mezcla de 100 mililitros de piridina y 2 gramos de sodio se calentó a 98°C, y dentro de un periodo de 15 minutos se obtuvo una disolución de color negro azulado. En este momento se añadieron 54 gramos de 5-vinilbicyclohepteno, y la temperatura se mantuvo a 98-115°C durante 3.5 horas. El análisis mostró que la isomerización había avanzado hasta un 11.9% de 5-etilidenobicyclohepteno.

EJEMPLO 23

Una mezcla de 100 mililitros de metiletalpiridina



5 y 2 gramos de sodio se calentó a 107°C, y se después se añadieron 30 gramos de 5-vinilbicyclohepteno. La mezcla de reacción se mantuvo a 90-107°C durante 6.5 horas. Un análisis indicó que la isomerización a 5-etilidenobicyclohepteno había llegado hasta una conversión de 36.4%.

#### EJEMPLO 24

10 Una mezcla de 100 mililitros de metiletalpiridina y 30 gramos de 5-vinilbicyclohepteno se calentó a 110°C, y se añadieron, durante un periodo de seis minutos, 5 gramos de amida de sodio. Después de un calentamiento a 110-118°C durante 5.5 horas, el 5-vinilbicyclohepteno se había isomerizado en una proporción de 58.5% a 5-etilidenobicyclohepteno.

15

#### EJEMPLO 25

20 Una mezcla de 20 gramos de etilendiamina y 100 gramos de 5-vinilbicyclohepteno se calentó a 120°C, y se añadieron cuidadosamente 3 gramos de amida de sodio, en pequeñas porciones. La reacción se continuó durante 1 hora a 120°C, se enfrió y se vertió sobre hielo machacado. Se añadió agua y se separaron las fases. La fase de aceite se lavó con agua, y pesaba 60 gramos. El análisis por cromatografía en fase vapor mostró que era 5-etilidenobicyclohepteno.

25

#### EJEMPLO 26

30 Una mezcla de 40 gramos de dietilenoetriamina y 200 gramos de 5-vinilbicyclohepteno se calentó a 120°C, y se añadieron cuidadosamente, en pequeñas porciones,



6 gramos de amida de sodio. La mezcla de reacción se so-  
metió a reflujo a 120°C durante una hora, y después se  
destiló a una presión de 125 milímetros. Se obtuvieron  
184 gramos de una fracción que contenía 97% de 5-etili-  
denobicyclohepteno, 1.5% de 5-vinilbicyclohepteno, y  
1.5% de la dietilenotriamina.

#### EJEMPLO 27

Una mezcla de 50 gramos de etilenodiamina se intro-  
dujo en un matraz de reacción y se calentó a 100°C. Se  
añadió, en pequeñas porciones, una cantidad total de 3  
gramos de litio, y se agitó hasta que todo el litio hu-  
bo reaccionado con la etilenodiamina; se formó una di-  
solución amarilla. Después se añadieron gota a gota 100  
gramos de 5-vinilbicyclohepteno, y la disolución se ca-  
lentó a una temperatura de reflujo de 117°C durante 45  
minutos. Después de enfriarla, la disolución se vertió  
sobre hielo; se añadieron agua y hexano, y se separaron  
las dos fases. La fase orgánica se lavó con agua, se se-  
paró de ella el hexano y se comprobó que constaba de  
80 gramos de 5-etilidenobicyclohepteno del 98%.

#### CATALIZADOR ACIDO COMPARACION D

Una mezcla de 50 gramos (0.417 moles) de 5-vinilbi-  
ciclo[ 2.2.1 ] hept-2-eno, 10 gramos (0.058 moles) de  
ácido p-toluenosulfónico y 50 mililitros de hexano se  
calentó a 85°C durante 6 horas. No tuvo lugar isomeriza-  
ción alguna.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en

30



los Estados Unidos de América, el 1 de Octubre de 1.965 con el N<sup>o</sup> 492.297, y el 16 de Mayo de 1.966, con el N<sup>o</sup> 550.120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1<sup>o</sup>. - Un procedimiento para producir un 5-alquilidenbicyclo[2.2.1]hept-2-eno, que comprende poner en contacto un 5-alquencilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno con un catalizador de base que es: (a) un metal alcalino depositado sobre un soporte que tiene un área de al menos 30 m<sup>2</sup> por gramo; (b) una mezcla de (1) una base fuerte de un metal alcalino, y (2) un agente solvador aprótico dipolar que es líquido en las condiciones del proceso; o (c) una mezcla de (1) una amida de metal alcalino, y

20

(2) una base nitrogenada que contiene al menos un hidrógeno unido al nitrógeno y que es líquida en las condiciones del proceso.

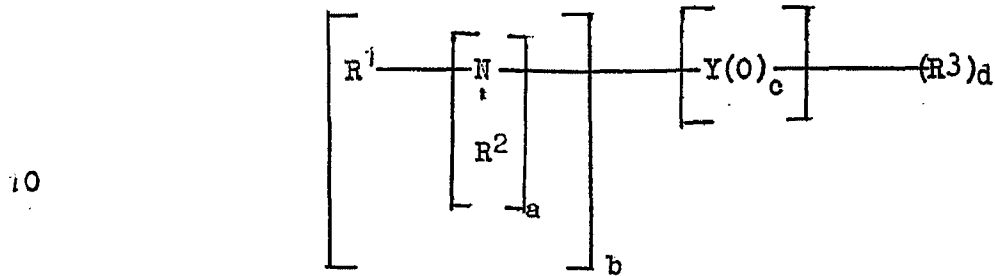
25

2<sup>o</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual el catalizador de base es sodio soportado sobre alúmina.

3<sup>o</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual el catalizador de base es una mezcla de:



(a) base fuerte representada por la fórmula MZ, donde M es un metal alcalino que tiene un número atómico comprendido entre 3 y 19, y Z, es amino hidroxilo o un hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide y que contiene 1 a 10 carbonos, y (b) un agente solvatador aprótico, dipolar, representado por la fórmula:



15

20

25

30

donde Y es carbono, fosforo o sulfuro; a es un entero que tiene un valor de 0 a 1, y es 1 cuando Y es carbono o fosforo; b es un entero que tiene un valor de 1 ó 3, y es 1 cuando Y es carbono o azufre y es 3 cuando Y es fosforo; c es un entero que tiene un valor de 1 a 2, y es 1 cuando Y es carbono o fosforo; d es un entero que tiene un valor de 0 a 1 y es 0 cuando Y es fosforo y es 1 cuando Y es carbono o azufre; cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, tomados solos, es un radical hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide que contiene hasta 10 carbonos; R<sup>3</sup> tomado solo, es hidrógeno o un radical hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide que contiene hasta 10 carbonos, y es hidrocarbilo cuando Y es azufre; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, tomados juntos, forman un radical alcanodilo de 2 a 10 carbonos que, tomado con N-, forma un anillo eterocíclico de 3 a 6 miembros en el anillo; y R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>, cuando Y es carbono ó azu-



1906

fre y, tomados juntos, forman un radical alcanodiilo de 3 a 10 carbonos que, tomado con -NY(O)-, forma un anillo eterocíclico de 5 a 6 miembros de anillo.

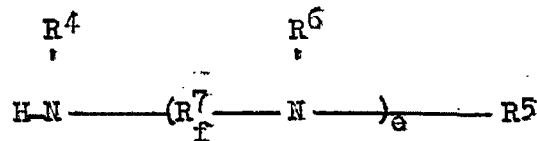
5 4<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en el punto 3, en el cual M es potasio.

5<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en los puntos 3 ó 4, en el cual la base fuerte es hidróxido de potasio o terc-butóxido de potasio.

10 6<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en uno cualquiera de los puntos 3 a 5, en el cual el agente sol-  
vador aprótico dipolar, es sulfóxido de dimetilo, N  
metil pirrolidina, N,N-dimetilacetamida ó hexametilfos-  
foramida.

15 7<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual el canalizador de base es una mezcla que comprende: (a) derivado de amida de metal alcalino de una base nitrogenada obtenida por la sustitución de un hidrógeno unido al nitrógeno por un metal alcalino, y (b) una base nitrogenada representada por la fórmula:

20



25 donde cada uno de R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, tomados separadamente, es hidrógeno o hidrocarbilo libre de insaturación no bencenoide de hasta 20 carbonos; R<sup>7</sup> es un radical hidro-  
carbilo divalente libre de insaturación no bencenoide  
y que contiene de 2 a 10 carbonos; e es un entero que tie-  
ne un valor de 0 a 10, y f es un entero que tiene un va-  
30 lor de 0 a 1, y es 1 cuando e tiene un valor mayor de 1.

15 NOV 1966

8<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en el punto 7, en el cual el metal alcalino es sodio.

5

9<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en los puntos 7 u 8, en el cual la amina es etilen diamina ó dietilen triamina.

10<sup>a</sup>. - El procedimiento como se reivindica en uno cualquiera de los puntos 7 a 9, en el cual la mezcla de reacción contiene sodamida.

10

11<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en los puntos 1 ó 2, en el cual el 5-alquilidenbicyclo [ 2.2.1 ] hept-2-eno, resultante es purificado por tratamiento con alúmina.

15

12<sup>a</sup>. - Un procedimiento como se reivindica en uno cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el 5-alquencilbicyclo [ 2.2.1 ] hept-2-eno es 5-vinilbicyclo [ 2.2.1 ] hept-2-eno.

20

13<sup>a</sup>. - Un procedimiento para producir un 5-alquildenbicyclo [ 2.2.1 ] hept-2-eno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treintaitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 NOV. 1966  
Alberto de Eizaburu  
Procedent

A.T.L.