

337255



FEB. 1967

Case Q.340

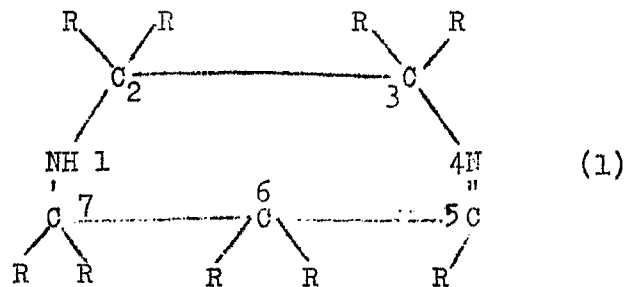
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS ALQUILICOS DE 1,4-DIAZA-4-CICLOHEPTENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN (Italia), 31, Foro Bounaparte.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de 1,4-diaza-4-cicloheptenos sustituidos, de la fórmula general (1)





337255

en la que R representa un átomo de hidrógeno o grupos alquílicos iguales o diferentes, de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono.

5. Se conocen ya derivados alquílicos del 1,4-diaza-4-ciclohepteno obtenidos por reacción de etilendiamina con cetonas alifáticas alfa,beta-insaturadas (A. Nawojski, Wiadomości Chemiczne 19, (2) (212), 75-93 (1965)).

10. Más particularmente, se ha preparado el 5,7,7-trimetil-1,4-diaza-4-ciclohepteno a partir de etilendiamina y óxido de mesitilo (Guareschi, Bielstein XXIII, 36; Mushkalo, Zhur. Obsheei Khim., 30, 1023-8, 1960; y Sprague, PB rept. 135.342, C.A. 54, 12155i).

Los mejores rendimientos han sido los obtenidos por Mushkalo y ascienden al 56%.

15. Se ha obtenido también el mismo producto a partir de etilendiamina y alcohol diacético (rendimiento del 43%) y a partir de etilendiamina y acetona (rendimiento del 30%) (Sprague, loc. cit.).

20. Además, los citados Mushkalo y Sprague han obtenido 7-metil-5,7-dietil-1,4-diaza-4-ciclohepteno partiendo de etilendiamina y 3-metil-3-hepten-5-ona, con rendimientos del 60% y el 41%, respectivamente.

25. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible obtener, con rendimientos mejorados respecto a los de los procedimientos descritos hasta la fecha



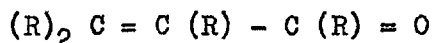
FEB. 1967

337255

en la literatura, derivados alquílicos del 1,4-diaza-4-ciclohepteno, de la fórmula general (1), haciendo reaccionar, en condiciones apropiadas, diaminas de la fórmula general:



5. con compuestos carbonílicos alifáticos alfa,beta-insaturados de la fórmula general



10. Más particularmente, la reacción según este invento se efectua en presencia de agentes de condensación constituidos por sustancias de caracter deshidratante, y de preferencia de caracter básico, como hidróxidos, carbonatos y alcóxidos de metales alcalino y alcalinotérreos, tales como K_2CO_3 , NaOH , KOH y CaO .

15. El procedimiento conforme a este invento, además de permitir la obtención con mayores rendimientos de productos ya conocidos, hace posible obtener productos cuya preparación se habia intentado sin ningún éxito (véase Sprague por lo que atañe al 5,7-dimetil-1,4-diaza-4-ciclohepteno) y productos no conocidos todavía (por ejemplo, el 2(o 3),5,7,7-tetrametil-
20. -1,4-diaza-4-ciclohepteno).

La reacción se lleva a cabo de preferencia en disolventes hidrocarburos, como el heptano, el ciclohexano, el éter de petróleo, etc.; pero también puede efectuarse en disolven-



337255

tes de tipo etéreo (éter etílico, dioxano, etc.) o de tipo alcohólico (como alcohol metílico, etílico, etc.) o también en ausencia de disolventos.

5. Los dos reactivos, o sea la diamina y la cetona alifática alfa,beta-insaturada, se utilizan preferentemente en relaciones equimoleculares; sin embargo, cabe utilizar cierto exceso de uno o de otro de los reactivos.

La reacción se efectúa preferentemente a temperaturas comprendidas entre -10° y 80°C .

10. Los productos de este invento pueden usarse como intermediarios para síntesis orgánicas, y más particularmente para la preparación de derivados alquílicos de la homopiperacina por hidrogenación catalítica.

15. En los detalles de la realización práctica de este invento caben diversas modificaciones y cambios sin salirse del espíritu ni del ámbito del invento.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1

20. 196 g (2 moles) de óxido de mesitilo diluidos con 300 cc de ciclohexano se añaden, en 30 minutos, a 120 g (2 moles) de etilendiamina anhidra mientras se agita y se mantiene la temperatura entre 15 y 25°C , y luego se añaden 200 g de K_2CO_3 anhidro.



1967

337255

Se mantiene el conjunto en agitación a la temperatura ambiente durante algunas horas, se filtra y se lava el residuo con 300 cc de metanol. Después de haber eliminado los disolventes, se fracciona el residuo bajo presión reducida.

5. Se obtienen 256 g (rendimiento, 91%) de 5,7,7-trimetil-1,4-diaza-4-ciclohepteno, líquido incoloro, de punto de ebullición 96-97°/22 mm de Hg, $n_D^{20} = 1,4818$; % de N = 19,9 (% de N calculado para $C_8H_{16}N_2 = 19,98$).

EJEMPLO 2

10. Se añaden a 120 g (2 moles) de etilendiamina anhidra 196 g (2 moles) de óxido de mesitilo diluidos con 300 cc de heptano y luego 200 g de K_2CO_3 anhidro, mientras se mantiene la temperatura por debajo de 30°C (10°-30°C) y se agita. Luego se calienta el conjunto durante 1 hora a 80°C, se filtra y se lava el residuo con 300 cc de heptano.

15. Después de haber eliminado el disolvente, se fracciona el residuo bajo presión reducida. Se obtienen 239 g (rendimiento, 85%) de 5,7,7-trimetil-1,4-diaza-4-ciclohepteno, de punto de ebullición 87-88°/14 mm de Hg, $n_D^{20} = 1,4816$.

337255



EJEMPLO 3

- Se añaden 196 g (2 moles) de óxido de mesitilo diluidos con 300 cc de heptano a 120 g (2 moles) de etilendiamina anhidra, mientras se mantiene la temperatura por debajo de
5. 30°C; después de agitar durante 2 horas, se añaden 50 g de NaOH. Se vuelve agitar el conjunto durante una hora, a 20-25°C, se filtra y se lava el residuo con 100 cc de heptano. Luego se elimina el disolvente por destilación y se fracciona el residuo bajo presión reducida.
10. Se obtienen 249 g (rendimiento, 89%) de 5,7,7-trimetil-1,4-diaza-4-ciclohepteno, de punto de ebullición 89-90°/16 mm de Hg, $n_D^{20} = 1,4816$.

EJEMPLO 4

15. Agitando y refrigerando de manera que no se exceda de 20°C, se añaden a 120 g (2 moles) de etilendiamina anhidra, 168 g (2 moles) de metil-propenilcetona, diluidos con 300 cc de heptano. Se agregaron 200 g de K₂CO₃ anhidro y se calienta la mezcla a 55-60°C durante una hora.
20. Se filtra el conjunto, se lava el K₂CO₃ con 400 cc de heptano, se elimina el disolvente por destilación y se fracciona el residuo bajo presión reducida. Se obtienen 154 g (rendimiento, 61%) de 5,7-dimetil-1,4-diaza-4-ciclohepteno,



1967

337255

líquido incoloro, de punto de ebullición 82-83°C/13 mm de Hg,
 $n_D^{20} = 1,4860$; % de N = 22,3 (% de N calculado $C_7H_{14}N_2 = 22,2$)
Este compuesto no se conoce en la literatura.

EJEMPLO 5

5. Agitando, y refrigerando de manera que no se exceda de 35°C, se añaden 196 g (2 moles) de óxido de mesitilo, diluidos con 300 cc de heptano, a 148 g (2 moles) de 1,2-propilendiamina anhidra.

Se mantiene el conjunto en agitación durante una hora, se añaden 80 g de KOH y se prosigue la agitación durante 15 minutos. Luego se separa de la fase acuosa la fase heptánica, se elimina de ésta el disolvente y el residuo que se obtiene se fracciona bajo presión reducida. Resultan 250 g (rendimiento, 81%) de tetrametil-1,4-diaza-4-ciclohepteno,

15. líquido incoloro, de punto de ebullición 97-98°C/22 mm de Hg; % de N = 18,3 (% de N calculado para $C_9H_{18}N_2 = 18,16$); $n_D^{20} = 1,4735$. Este compuesto no se conoce en la literatura.

EJEMPLO 6

- Agitando y a temperatura de 25 a 30°C, se añaden a 120 g (2 moles) de etilendiamina anhidra, 252 g (2 moles) de



337255

3-metil-3-hepten-5-ona, diluidos con 300 cc de heptano, y luego 200 g de K_2CO_3 anhidro. Se mantiene la mezcla en agitación durante unas horas y luego se filtra y se lava el residuo con 300 cc de metanol. Se eliminan los disolventes por destilación y se fracciona el filtrado bajo presión reducida.

5.

Se obtienen 272 g (rendimiento, 81%) de 7-metil-5,7-dietil-1,4-diaza-4-ciclohepteno, líquido incoloro, de punto de ebullición 99-101°/8 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4844$, % de N = 16,56 (% de N calculado para $C_{10}H_{20}N_2 = 16,65$).

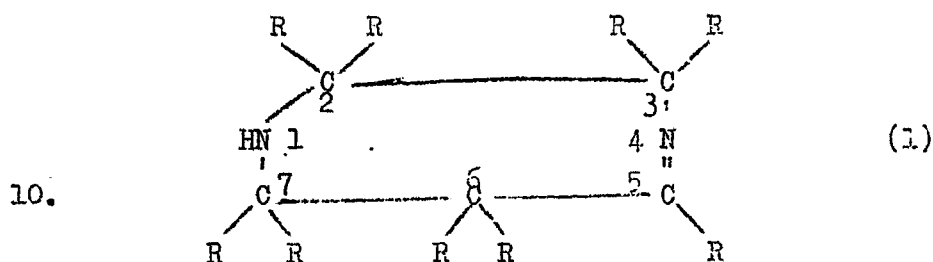


337255

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº prov. 14879 del 25 de Febrero 1966.

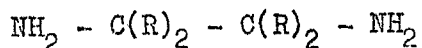
5. 1. Un procedimiento para preparar derivados alquílicos de 1,4-diaza-4-ciclohepteno, de la fórmula general (1)



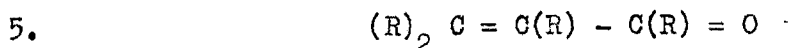
15. en la que R es un átomo de hidrógeno o grupos alquílicos iguales o diferentes, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, caracterizado por reaccionar, en condiciones apropiadas, diaminas de la fórmula general



337255



en la que R tiene el significado expuesto antes, con compuestos carbonílicos alifáticos beta-insaturados, de la fórmula general



en la que R tiene el significado expuesto antes, que se caracteriza por efectuarse la reacción en presencia de reactivos condensantes que tienen caracter deshidratante y, de preferencia, caracter básico.

10. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse hidróxidos, carbonatos y alcóxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos en calidad de agentes condensantes alcalinos.

15. 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por usarse KOH como agente condensante alcalino.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2,



337255

caracterizado por usarse NaOH como agente condensante alcalino.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por usarse K_2CO_3 como agente condensante alcalino.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por usarse etilendiamina en calidad de diamina.

10. 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por usarse 1,2-propilendiamina en calidad de diamina.

15. 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por usarse óxido de mesitilo en calidad de compuesto carbonílico alfa,beta-insaturado.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por usarse metil-propenil-cetona en calidad de compuesto carbonílico alfa,beta-insaturado.

20. 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por usarse 3-metil-3-hepten-5-ona en calidad de compuesto carbonílico alfa,beta-insaturado.



337255

11. Un procedimiento para preparar derivados alquí-
licos de 1,4-diazona-4-ciclohepteno.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria que consta de 12 hojas foliadas y escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Febrero 1967.

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ