

342571

P - 35.670

B.1996.3 JCM/ND

Memoria descriptiva

27 JUN 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / ~~de nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RADICALES LIBRES
DEL TIPO NITROXIDO" (Clase Internacional C07c)

24.6.1968



El presente invento de Rose-Marie Dupeyre y André R-
 ssat se refiere a nuevos radicales libres del tipo de ni-
 tróxido, que se caracterizan por una buena estabilidad pese
 a su gran reactividad química.

5 Los radicales libres de acuerdo con el invento pueden
 ser utilizados especialmente como iniciadores de reacciones
 de radicales, como captadores de radicales libres, como in-
 hibidores de la polimerización y como antioxidantes.

10 Estos radicales libres son compuestos bicíclicos nitro-
 genados en los cuales uno de los puentes está constituido
 únicamente por el grupo de radical nitróxido.

15 Su estabilidad es comparable con la de los radicales
 libres que han constituido el objeto de la patente francesa
 número 1376.691. Mientras que la estabilidad de los radica-
 les descritos en esta patente había de ser atribuida a la
 presencia de 2 átomos de carbono cuaternarios que se unían
 directamente con el átomo de nitrógeno, ésta es debida en
 el presente invento al sistema bicíclico.

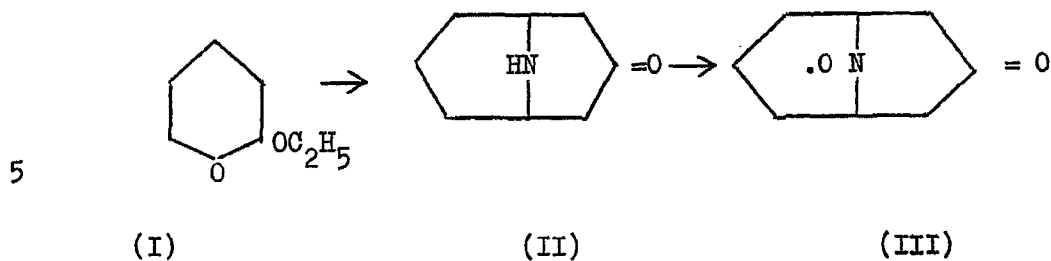
20 A título de ejemplo no limitativo, se va a describir
 la preparación de dos radicales, que responden a la defini-
 ción precedente, de fórmula:



25 en la que $X = CH_2$ y $X = CO$.

La preparación del aza-9-biciclo (3,3,1)nonanona-3-
 oxilo-9 (compuesto III) puede ser esquematizada por las
 reacciones siguientes:

342571



En un matraz Erlenmeyer se han puesto en contacto
10 13,2 ml de ácido clorhídrico concentrado, 99 ml de agua
destilada y 38,2 g de etoxi-2-dihidro-3, 4-2H pirano (0,3
moles del compuesto I). La mezcla ha sido agitada vigorosa-
mente durante 20 minutos y seguidamente se ha dejado repo-
sar durante una hora.

15 A la solución incolora, se han añadido, en este orden,
168 ml de agua destilada, 24 g de cloruro de amonio (0,45
moles) disueltos en 240 ml de agua, 50 g de ácido acetona-
dicarboxílico (0,3 moles) disueltos en 500 ml de agua des-
tilada, y una solución de 53 g de fosfato ácido de sodio
20 hidratado, y 4,3 g de sosa en forma de pastillas disueltos
en 200 ml de agua destilada en caliente. La solución de co-
lor amarillo se ha enturbiado rápidamente y se ha observado
un desprendimiento gaseoso. El pH de la solución, inicial-
mente de 2,5 , ha evolucionado o variado hasta aproximada-
25 mente 4, después de una agitación durante 17 horas. Se han
añadido entonces 20 ml de ácido clorhídrico concentrado, y
se ha calentado durante una hora en baño María hasta la
completa descarboxilación. A la solución enfriada se han
añadido 45 g de sosa en forma de pastillas en 60 ml de
30 agua destilada. La mezcla básica ha sido extraída con 8



porciones de 200 ml de cloruro de metileno. La solución de cloruro de metileno ha sido secada sobre sulfato de sodio anhidro, ha sido concentrada hasta 100 ml aproximadamente, y después ha sido filtrada rápidamente sobre 240 g de alúmina. Se ha eluído con cloruro de metileno hasta la obtención de 450 ml de disolvente.

Después de la concentración, se han obtenido 40 g de producto viscoso de color pardo. La nor-pseudo-peletierina (Compuesto II) ha sido separada de este producto bajo la forma de picrato. Se han obtenido 15 g de agujas amarillas, cuyo punto de fusión era de 216°C (bajo vacío).

Por cromatografía de 5,3 g del picrato sobre 500 g de alúmina, se han eluído, con la mezcla de 95% de cloruro de metileno y 5% de metanol, 1,75 g de nor-pseudo-peletierina, o sea un rendimiento de 87%. Este producto fundía a 123-125°C y tenía un espectro de infrarrojos caracterizado principalmente por la presencia de una banda de C=O a 1705 cm⁻¹.

A 1,5 g del compuesto II disueltos en 15 ml de agua destilada, se han añadido aproximadamente 10 mg de ácido fosfowolfrámico y 1,8 ml de agua oxigenada de 110 volúmenes. Después de dos horas de agitación, se ha saturado la solución con cloruro de sodio, y después se ha extraído con tres porciones de 50 ml de éter etílico. La solución etérea ha sido lavada con una solución saturada de cloruro de sodio, y después ha sido secada sobre sulfato de sodio anhidro. Después de evaporación del éter, se han obtenido 900 mg de cristales amarillos (mezcla de II y de III), que se han separado por cromatografía sobre 120 g de alúmina "Woehler" de actividad 3. La elución con benceno ha separado

11.9.67.

- 4 - 342571



mente se ha dejado a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar la solución, se ha añadido agua destilada y se ha efectuado un arrastre con vapor. La solución acuosa obtenida ha sido extraída con 3 porciones de 100 cm³ de éter etílico, ha sido lavada con una solución saturada de cloruro de sodio y ha sido secada sobre sulfato de sodio anhidro. Después de evaporar el éter, se han obtenido 1,7 g de compuesto volátil. Después de una destilación molecular, se han obtenido 1,52 g de líquido incoloro (Compuesto IV), o sea un rendimiento de 82%.

El espectro de infrarrojos de este compuesto está caracterizado por la presencia de una banda de N-H a 3300 cm⁻¹.

A 1 g del compuesto (IV) disuelto en 15 ml de agua destilada, se añaden 10 mg de ácido fosfowolfrámico y 1,5 ml de agua oxigenada de 110 volúmenes. Después de 1,5 horas de agitación, se satura la solución con cloruro de sodio y después se extrae con tres porciones de 50 ml de éter etílico. La solución etérea ha sido lavada con una solución saturada de cloruro de sodio, y después ha sido secada sobre sulfato de sodio anhidro. Después de evaporar el éter en baño María, se han obtenido 800 mg del compuesto (V). Este se presentaba bajo la forma de un producto rojo mal cristalizado.

Una cromatografía de 242 mg de este compuesto sobre 250 g de alúmina "Woehler" de actividad 3, ha dado 210 mg de cristales eluidos con la mezcla de 95% de pentano y 5% de éter. Después de recristalización, en pentano, se han obtenido 200 mg de cristales rojos, o sea un rendimiento de 56%.

342571



5 El espectro de infrarrojos en tetracloruro de carbono está caracterizado principalmente por la presencia de una banda a 1385 cm^{-1} , que no existe en el espectro de la amina. El espectro ultravioleta en ciclohexano muestra la absorción característica de los radicales nitróxido con $\lambda_{\text{max}} = 482,5 \text{ m}\mu$ (coeficiente de absorción específico $\epsilon = 8,5$).

Estos radicales, estables en estado sólido pueden reaccionar una vez se encuentran en solución.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el día 4 de Julio de 1966, bajo el N^o PV 68.112, se acoge a los beneficios del art^o 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

20 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:

25 1.- Procedimiento de preparación de radicales libres del tipo nitróxido, caracterizado porque comprende la preparación de un compuesto bicíclico nitrogenado en el cual uno de los puentes está constituido por el grupo NH y la oxidación de la amina por una mezcla de ácido fosfotungstíco y agua oxigenada.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

342571



caracterizado porque el compuesto bicíclico nitrogenado está constituido por pseudopelletierina.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pseudopelletierina se trata con hidrazina.

4.- Procedimiento de preparación de radicales del tipo nitroso.

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

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

Madrid,
P.A.

27 JUN 1968

Asiento de Elsbere
[Signature]

342571

24.6.1968

IAG/