

367715

SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. C.
CLASE C07
SUBCLASE D

P.- 41.417

Cas S68/13

Memoria descriptiva

27



27 MAY. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de SOLVAY & CIE

entidad / de nacionalidad belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas,
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIAZIRIDINAS
SUSTITUIDAS" (Clase Internacional C07d)

2.5.69

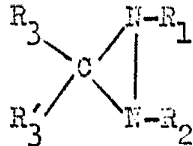
-1-

POOR
QUALITY



El presente invento concierne a un procedimiento perfeccionado para la obtención de diaziridinas sustituidas de fórmula

5



10

en que R_1 , R_2 , R_3 , R'_3 designan H, un radical alcoholilo, o cadenas alcoholadas R_1-R_2 y/o $R_3-R'_3$.

15

Se sabe que estas diaziridinas pueden ser sintetizadas de diversas maneras: a partir de diazirinas y de compuestos órgano-metálicos, a partir de iminas y del ácido hidrazoico, a partir de compuestos carbonilados, de amoniaco o de aminas y del ácido hidroxilamino O-sulfónico, a partir de bases de Schiff y de cloramina o de N-cloroalcoholaminas, o finalmente a partir de compuestos carbonilados, de amoniaco o de aminas y de un manantial de cloro.

20

De todos estos procedimientos, es el último de ellos el que parece el mas fácil de poner en práctica.

25

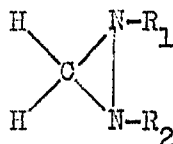
El manantial de cloro utilizado con la mayor frecuencia es cloro gaseoso: éste reacciona por ejemplo con amoniaco o con una amina, y una cetona o un aldehido, en fase gaseosa; según una variante de este procedimiento, el cloro y el amoniaco gaseoso borbotean en una cetona líquida pura o en una solución de una cetona en un disolvente inerte o en el amoniaco; no obstante, también se puede evitar el empleo de disolvente introduciendo el cloro en una solución del compuesto carbonilado en

30



amoníaco líquido.

El cloro gaseoso puede ser reemplazado de modo ventajoso por una solución acuosa de hipoclorito de sodio. De esta manera se han hecho reaccionar soluciones de amoníaco y de un compuesto carbonilado con hipoclorito de sodio acuoso. En particular, un modo de trabajo similar ha sido aplicado a la síntesis de las diaziridinas sustituidas en el nitrógeno, por reacción de una amina con el formaldehído y el hipoclorito de sodio en solución alcalina. Este tipo de reacción ha sido descrito por R. Chme, E. Schmitz y P. Dolge (Chem. Ber., 1966, 99 (7), páginas 2.104-2109); este se aplica a la síntesis de las diaziridinas del tipo



en que R_1 y R_2 son grupos alcoholados idénticos o diferentes, o una misma cadena alcoholada R_1-R_2 para formar una diaziridina bicíclica.

La reacción comprende las fases siguientes: a una solución alcalina de una o varias aminas alifáticas, se añade una solución acuosa de formaldehído, y después una solución acuosa de hipoclorito de sodio. Después de un tiempo de reacción adecuado, la solución de reacción está saturada con hidróxido de sodio, y la diaziridina sustituida es extraída con éter o a veces con cloruro de metileno. La diaziridina es recuperada entonces por destilación.

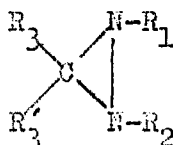
Este procedimiento presenta algunos inconvenientes grandes: en efecto, en el curso de la destilación



de la solución etérea, se observa la precipitación de un sólido, lo cual permite obtener la conclusión de que el disolvente de extracción no es selectivo. Por otra parte, la espectrometría de resonancia magnética nuclear permite observar la formación, además del producto deseado, de un producto secundario de estructura desconocida que es extraído también por el éter. Incluso, después de varias horas de reposo a la temperatura ambiente, se comprueba que el espectro de estos extractos no está modificado.

La firma solicitante ha comprobado que era posible mejorar el grado de pureza y el rendimiento de diaziridina sustituida gracias al empleo de otros disolventes de extracción.

El invento consiste en un procedimiento para la obtención de diaziridinas sustituidas del tipo.



en que R_1 , R_2 , R_3 y R'_3 representan hidrógenos, radicales alcoholados idénticos o diferentes, o cadenas alcoholadas R_1-R_2 y/o $R_3-R'_3$ para formar una diaziridina policíclica, a partir de las soluciones con pH alcalino que provienen de su síntesis y en particular de las 1,2-dialcoholildiaziridinas sintetizadas a partir de formaldehído, de alcoholamina y de hipoclorito de sodio, caracterizado porque se extraen las diaziridinas sustituidas desde dichas soluciones por medio de un disolvente del tipo de amina heterocíclica, amina aromática o derivado nitro-aromático.

En la extracción de una diaziridina sustituida



27 M

por uno de los disolventes según el invento, se observa, por espectrometría de resonancia magnética nuclear, que en el curso del tiempo el producto secundario desconocido se transforma en diaziridina sustituida. La transformación puede ser más o menos rápida, pero se ha podido comprobar que dejando reposar la fase líquida de extracción durante aproximadamente 24 horas, la transformación es entonces prácticamente total en la mayor parte de los casos. Ulteriormente, no se comprueba más formación de sólido en el curso de la destilación. Esto se traduce en una doble ventaja: por una parte, el grado de pureza del producto es mejorado y, por otra parte, el rendimiento del mismo es aumentado por transformación de la impureza en el producto deseado.

En calidad de disolventes particularmente adecuados, se pueden citar, sin limitarse a ellos no obstante, nitrobenzeno, anilina, colidina, alfa-picolina, piridina y quinoleina.

Entre los disolventes definidos por el invento, se escogerán preferentemente aquellos en los cuales la solución de reacción es poco soluble para simplificar las ulteriores separaciones por destilación.

El ejemplo siguiente, que no tiene ningún carácter limitativo, muestra los notables resultados obtenidos según un modo de realización del invento que concierne a la síntesis de las 1,2-dialcohildiaziridinas.

Ejemplo. Separación de la 1,2-dietildiaziridina de su solución de síntesis.— A 34 g de una solución al 33% en peso de etilamina (0,25 moles) se añaden sucesivamente 0,25 moles de NaOH acuoso, 12,5 g de una solución



al 30% de formaldehído (0,125 moles) y 75 cm³ de una solución 1,7 molar de hipoclorito de sodio (0,125 moles). Después, la solución es agitada durante una hora al mismo tiempo que es mantenida a la temperatura del ensayo; se
 5 deja volver la mezcla a la temperatura ambiente, se sigue agitando durante una hora y después se deja reposar la solución. Cuando el ensayo tiene lugar a 20°C, se mide por valoración yodométrica un rendimiento igual a 31% del
 10 rendimiento teórico. No obstante, el espectro de resonancia magnética nuclear del medio de reacción muestra la existencia de un producto secundario de estructura desconocida cuya concentración es al menos igual al 10% de la concentración de 1,2 dietildiaziridina. La mezcla de reacción es saturada por medio de carbonato de sodio antes de
 15 la extracción.

Extracción según los procedimientos anteriores.

Cuando la 1,2-dietildiaziridina es extraída de la solución de reacción por medio de éter, de cloruro de metileno, de tricloroetileno, de percloroetileno o de monoclorobenceno, el producto desconocido pasa a la fase orgánica.
 20 Después de 48 horas de reposo a la temperatura ambiente no se observa transformación de este producto en 1,2-dietildiaziridina. En el curso de la destilación de estos extractos se observa la precipitación de un sólido.

Extracción según el invento:

Cuando la solución es sometida a dos extracciones por 1/5 de su volumen de nitrobenzono, el espectro de resonancia magnética nuclear de estos extractos muestra que el producto desconocido ha pasado a la fase orgánica y que se transforma poco
 25 a poco en 1,2-dietildiaziridina, la transformación está
 30



terminada en 24 horas a la temperatura ambiente. Esta transformación del producto desconocido en 1,2-dietildiaziridina presenta una doble ventaja: aumenta el rendimiento de 1,2 dietildiaziridina al menos en 10% de su valor inicial, y permite la obtención de un producto puro. Durante la destilación de los extractos, ya no se observa la precipitación de un sólido.

Se obtiene el mismo efecto extrayendo la diaziridina por medio de quinoleína, de anilina, de piridina, de alfa-picolina o de colidina.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 30 de mayo de 1968, Nº 59054 se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

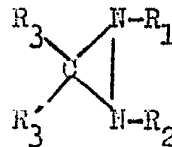
15

REIVINDICACIONES

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:

20

1.- Procedimiento para la obtención de diaziridinas sustituidas del tipo



2.5.69



5 en que R_1 , R_2 , R_3 y R'_3 representan hidrógenos, radicales
alcoholados idénticos o diferentes, o cadenas alcoholadas
 R_1-R_2 y/o $R_3=R'_3$ para formar una diaziridina policíclica,
a partir de las soluciones con pH alcalino que provienen
de su síntesis y en particular de las 1,2-dialcoholodiaziri-
ridinas sintetizadas a partir de formaldehído, de alcoholi-
lamina y de hipoclorito de sodio, caracterizado porque se
extraen las diaziridinas sustituidas desde dichas solucio-
nes por medio de un disolvente del tipo de amina heterocí-
10 clica, de amina aromática o de derivado nitroaromático.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque se deja reposar la fase líquida pro-
cedente de la extracción durante 24 horas aproximadamente
antes de destilarla para separar de ella la diaziridina
sustituída.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
ó 2, caracterizado porque el disolvente de extracción con-
tiene uno o varios de los productos siguientes: nitroben-
ceno, anilina, colidina, alfa-picolina, piridina, quino-
leína.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 3, aplicado a la separación de la 1,2-dietildiaziridina
sintetizada a partir de formaldehído, de etilamina y de
hipoclorito de sodio, caracterizado porque se extrae la
1,2-dietildiaziridina desde su solución de síntesis por
medio de nitrobeneno.

5.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DIAZIRIDI-
NAS SUSTITUIDAS.

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



Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a
máquina por una sola cara. 27 MAY. 1969

MADRID,
p.a.

[Handwritten signature]
A. Ortiz de Eizaburu
Por hacer

2.5.69

TRH/-