

30 JUN
404.376



404376

Int. Cl.²: C₇F

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

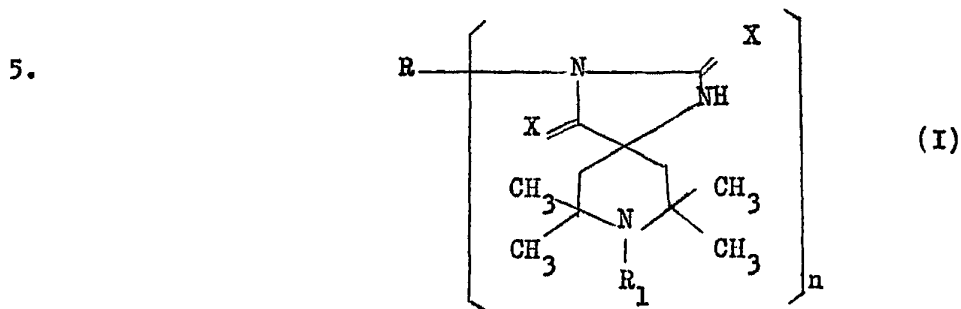
registro de una PATENTE DE INVENCION por
veinte años en España, a favor de SANKYO
COMPANY LIMITED, de nacionalidad japonesa,
domiciliada en 1-6, 3 chome, Nihonbashi
Honcho Chuo ku, TOKYO (JAPON),

por:

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PRE-
PARACION DE DERIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO
HIDANTOINA".



Procedimiento perfeccionado y ventajoso para preparar un compuesto de piperidina-espiro-hidantoína, que tiene la fórmula:



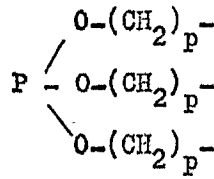
10. donde \underline{X} es un átomo de oxígeno o átomo de azufre; \underline{n} es un entero de 1 a 4, inclusive;

\underline{R} representa:

- cuando \underline{n} es 1, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo que puede sustituirse con halógeno, un grupo alquinilo que puede sustituirse con fenilo, un grupo aralquilo que puede sustituirse con halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o halometilo, un grupo hidroxialquilo, un grupo alcoxialquilo, un grupo alquenoloxialquilo, un grupo ariloxialquilo, un grupo -alquiltioalquilo, un grupo aciloxialquilo, un grupo epoxialquilo,
15. un grupo N-alquilo-aminoalquilo sustituido, un grupo alcoxicarbonialquilo, un grupo acilo alifático, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo ariloxicarbonilalquilo, un grupo acilo alifático, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo fosfino que es sustituido con fenoxi o alcoxi, o un grupo fosfinilo que es sustituido con fenoxi o alcoxi;
20. cuando \underline{n} es 2, un grupo alquilenilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenileno de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo dialquilenoloxialquilo, un grupo aralquilenilo, un grupo bis(aciloxialquilenilo, o un grupo alquilenilo-bis(oxicarbonilalquilo); cuando \underline{n} es 3, un grupo alcanetrilo de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo tris(aciloxialquilenilo), un grupo alcano-tris (oxicarbonilalquilo), o un
25. un grupo alquilenilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenileno de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo dialquilenoloxialquilo, un grupo aralquilenilo, un grupo bis(aciloxialquilenilo, o un grupo alquilenilo-bis(oxicarbonilalquilo); cuando \underline{n} es 3, un grupo alcanetrilo de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo tris(aciloxialquilenilo), un grupo alcano-tris (oxicarbonilalquilo), o un
30. un grupo alquilenilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenileno de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo dialquilenoloxialquilo, un grupo aralquilenilo, un grupo bis(aciloxialquilenilo, o un grupo alquilenilo-bis(oxicarbonilalquilo); cuando \underline{n} es 3, un grupo alcanetrilo de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo tris(aciloxialquilenilo), un grupo alcano-tris (oxicarbonilalquilo), o un



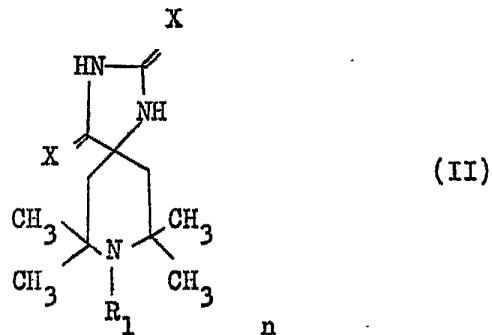
grupo de la fórmula



404376

5. donde p es un entero de 1 a 8, inclusive, y las pes pueden ser iguales o diferentes; y cuando n es 4, un grupo tetraquis (aciloxialquileo) o un grupo acano-tetraquis(oxicarbonialquilo); y R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenoilo, un grupo alquenoílo
10. lo que puede ser sustituido con arilo, un grupo hidroxialquilo, un grupo alcoxialquilo, un grupo aciloxialquilo, un grupo cianoalquilo o grupo nitroso, que comprende el reaccionar un compuesto que tiene la fórmula:

15.



20. donde R₁ y X son tal y como se define arriba o una sal metálica alcalina del mismo, con un hálido que tiene la fórmula;



- donde: n y R son tal y como se define arriba y Z es un átomo de halógeno. Los compuestos (I) son útiles para estabilizadores contra el fotodeterioro y el termodeterioro de varios polímeros sintéticos.
- 25.

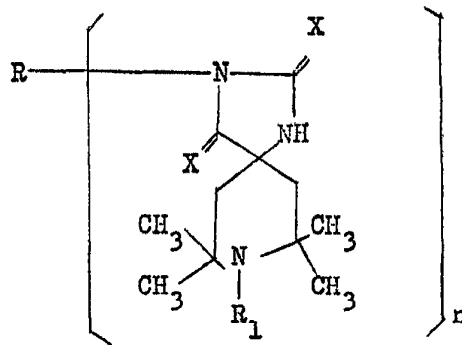
La presente invención se refiere al perfeccionamiento en la preparación de cierto grupo de derivados de piperidina-espirohidantoina.

30. Más particularmente, la presente invención se refiere a un



proceso nuevo y perfeccionado para la preparación de derivados de piperidina-espiro-hidantoína, que tienen la fórmula:

5.



(I)

donde: X es un átomo de oxígeno o átomo de azufre; n es un entero

10. de 1 a 4, inclusive;

R representa:

cuando n es 1, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno que puede ser sustituido con halógeno; un grupo alquino que puede ser sustituido con fenilo, un grupo aralquilo

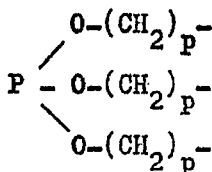
15. que puede ser sustituido con halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o halometilo, un grupo hidroxialquilo, un grupo alcoxialquilo, un grupo alquenoiloxialquilo, un grupo ariloxialquilo, un grupo alquiltialquilo, un grupo aciloxialquilo, un grupo epoxialquilo, un grupo N-alquilo-aminoalquilo sustituido, un grupo al-

20. coxicarbonilalquilo, un grupo ariloxicarbonilalquilo, un grupo acilo alifático, un grupo alcocarbonilo, un grupo fosfino que es sustituido con fenoxi o alcoxi, o un grupo fosfinilo que es sustituido con fenoxi o alcoxi;

25. cuando n es 2, un grupo alquileno de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenoileno de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo dialquilo no-éster, un grupo aralquileno, un grupo bis(aciloxialquileno), o un grupo alquileno-bis(oxicarbonilalquilo);30. cuando n es 3, un grupo alcanotriilo de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo tris(aciloxialquileno), un grupo alcano-tris(oxicarbonilalquilo), o un grupo de la fórmula

404376

-5-



donde p es un entero de 1 al 8, inclusive, y las p pueden ser

5. iguales o diferentes; y
- cuando n es 4, un grupo tetraquis(aciloxialquileno) o un grupo alcanotetraquis(oxicarbonilalquilo); y
- R_1 representa el átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenoilo, un grupo alquenoilo que
10. puede sustituirse con arilo, un grupo hidroxialquilo, un grupo alcoxialquilo, un grupo aciloxialquilo, un grupo cianoalquilo o un grupo nitroso.
- En la fórmula (I), anterior, R , cuando n es 1, se supone que incluye, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, dodecilo o estearilo; aliló, cis- o trans-2-butenilo, 2-metil-alilo o trans-3-bromoalilo; 2-propinilo o 3-fenilo-2-propinilo; bencilo, fenetilo, p-clorobencilo, p-metilbencilo, p-cloro-metilbencilo, m-bromobencilo, m-etilbencilo, m-bromometilbencilo, o-clorobencilo o o-butilbencilo, o-clorometilbencilo; 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi
15. propilo ó 4-hidroxi-butilo; metoximetilo o etoximetilo; 2-fenoxietilo; 2-metiltioetilo; alcanoiloxialquilo, en sus grupos, por ejemplo, de 2-acetoxietilo, 2-octanoiloxietilo ó 4-decanoiloxibutilo; alcanoiloxialquilo, en sus grupos de, por ejemplo, 2-acriloiloxietilo ó 2-metacriloiloxietileno, o grupos arcoiloxialquilo, por
20. ejemplo, 2-benzoiloxietileno, 2-m,toluoiloxietilo, 2-o-metoxibenzoiloxietilo ó 2-p-clorobenzoiloxietilo; 2,3-epoxipropilo; N,N-dimetilaminoetilo; etoxicarbonilmetilo; fenoxicarbonilmetilo; acetilo o propionilo; etoxicarbonilo; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{-P-}$ o $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-O})_2\text{-P-}$; y $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{-P-}$ o $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-O})_2\text{-P-}$.
25. Cuando n es 2, se supone que k incluye, por ejemplo, etileno,
- 30.



trimetileno, propileno, tetrametileno, hexametileno u octametileno;
 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$; $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$; $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$; bis(alcanoiloxialquileo), en sus grupos, por ejemplo, de $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}-$

$(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, o $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-$

5. $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4$ o bis(aroiloxialquileo), en sus grupos, por ejemplo, de $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$; y $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$.

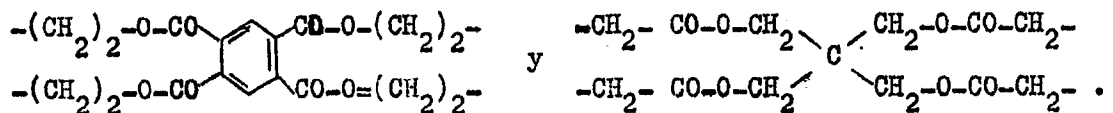
Cuando n es 3, se supone que R incluye, por ejemplo,

$-(\text{CH}_2)_3-$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$; grupos tris(alcanoiloxialquileo), por ejemplo:

10. $\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$
 $|\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-$ o grupos tris(aroiloxialquileo), por ejemplo:
 $|\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$

15. $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO}-(\text{CH}_2)_2)_3$; $\text{CH}_2-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_2-$
 $|\text{CH}-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_2-$; y $\text{P}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3 \equiv$
 $|\text{CH}_2-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_2-$

Cuando n es 4, se supone que R incluye, por ejemplo,



- Se supone que R_1 incluye, por ejemplo, átomo de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo u octilo; alilo o cis- o trans-2-butenilo; acrililo, crotonilo, metacrililo o cinamoilo; 2-hidroxietilo; 2-metoxietilo ó 2-etoxietilo; grupos alcanoiloxialquilo, por ejemplo, 2-acetoxietilo ó 2-octanoiloxietilo; grupos alquenoiloxialquilo, por ejemplo, 2-acriloiloxietilo o grupos aroiloxialquilo, por ejemplo, 2-benzoiloxietileno, 2-m-toluoiloxietileno, 2-o-metoxybenzoiloxietileno ó 2-p-clorobenzoiloxietileno; cianometilo ó 2-cianoetilo; y nitroso.
- 20.
- 25.

- Los derivados de piperidina-espiro-hidantoina (I) obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención, son útiles para
30. estabilizadores contra el fotodeterioro o el termodeterioro de

404376

-7-

30 JUN



- polímeros sintéticos, por ejemplo: poliolefinas, incluidos los homopolímeros de olefinas tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y similares de baja y alta densidad, y copolímeros de olefinas con otros monómeros etilénicamente sin saturar, tales como copolímeros de etileno, propileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno y similares, cloruros de polivinilo y cloruros de polivinilideno, que incluyen un homopolímero de cada cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, un copolímero de cloruro-cloruro de vinilideno y copolímeros de cada cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con acetato de vinilo u otros monómeros etilénicamente sin saturar; poliacetales tales como polioximetileno y polioxiétileno; poliésteres tales como tefetato de polietileno, poliamidas tales como 6-nilón, 6,6-nilón y 6,10-nilón; y poliuretanos.

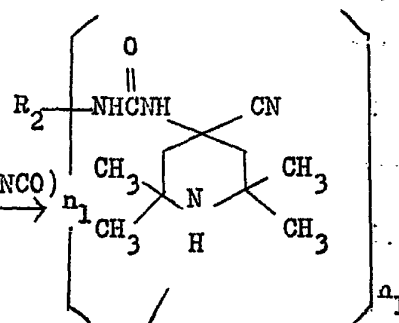
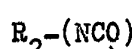
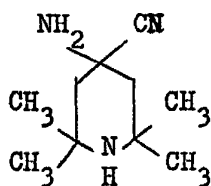
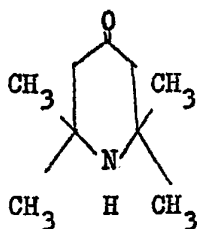
- Los derivados de piperidina-espiro-hidantofna (I) utilizados como estabilizadores en la presente invención, pueden incorporarse fácilmente en los polímeros sintéticos por cualquiera de los diversos procedimientos normales corrientemente utilizados en el gremio. El estabilizador puede incorporarse en los polímeros sintéticos en cualquier fase que se desee, anterior a la fabricación de artículos conformados con ellos. De este modo, por ejemplo, el estabilizador en forma de polvo seco puede mezclarse con el polímero sintético, o puede mezclarse una suspensión o emulsión del estabilizador con una disolución, suspensión o emulsión del polímero sintético. La cantidad de los derivados de piperidina-espiro-hidantofna (I) utilizados en el polímero sintético de acuerdo con la presente invención, puede variarse ampliamente, según los tipos, las propiedades y las utilidades determinadas del polímero sin-



tético que se va a estabilizar. En general, los derivados de 4-piperidina (II) puede añadirse en una cantidad que va del 0,01 por ciento al 5,0 por ciento por peso, a base de la cantidad del polímero sintético.

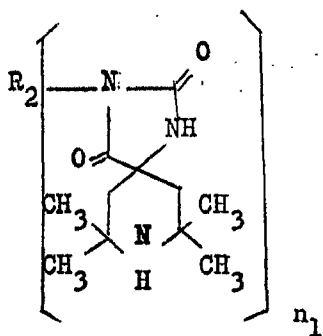
Los derivados de piperidina-espiro-hidantofina de la fórmula (I), donde n es 1, R es un grupo alquilo y R_1 es un átomo de hidrógeno, o donde n es 2, R es un grupo alquileno y R_1 es un átomo de hidrógeno, se prepararon previamente de acuerdo con el esquema o gráfico de reacción que se muestra a continuación (véase la patente británica Núm. 1.196.224, concedida a la Sankyo Company Limited, el 21 de Octubre de 1970):

10.

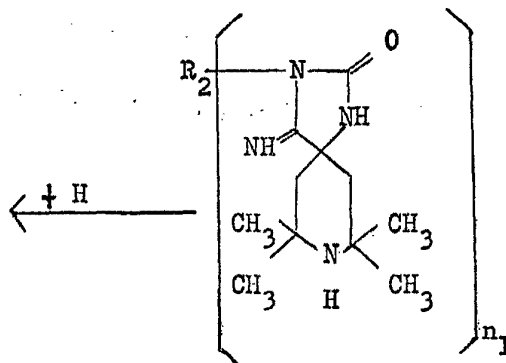


que calienta

15.



20.



En estas fórmulas, n_1 es un entero de 1 ó 2 y R_2 es un grupo alquilo o un grupo alquileno, siempre que, cuando n_1 sea 1, R_2 es un grupo alquilo y, cuando n es 2, R_2 es un grupo alquileno.

El procedimiento antes indicado en primer lugar logró resultados considerablemente satisfactorios para la preparación de estos derivados de piperidina-espiro-hidantofina. Sin embargo, quedan ciertos problemas por resolver o perfeccionar, especialmente en lo que respecta al número de etapas o fases que entran y a sus rendimientos.

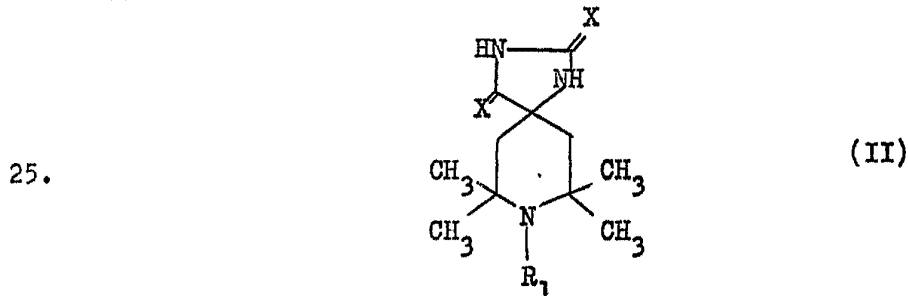


Como resultado de nuestros extensos estudios sobre la preparación de derivados de piperidina-espiro-hidantofina, se ha comprobado que los derivados de piperidina-espiro-hidantofina (I) pueden prepararse, de forma ventajosa, en mayor producción y con un número más reducido de etapas o fases en comparación con los procedimientos anteriores, mediante el procedimiento de esta invención tal y como se trata detalladamente a continuación y, también, que una amplia variedad de nuevos derivados de piperidina-espiro-hidantofina difíciles de obtener de las técnicas anteriores del gremio, puede prepararse fácilmente mediante el procedimiento de la presente invención.

Por consiguiente, es un objetivo primario de la presente invención proporcionar un procedimiento nuevo y perfeccionado para la preparación de los derivados de piperidina-espiro-hidantofina (I).

Otras ventajas y otros objetivos de esta invención resultarán evidentes para los entendidos en la materia, por la descripción que sigue a continuación:

De acuerdo con la presente invención, los derivados de piperidina-espiro-hidantofina (I) pueden prepararse por el presente procedimiento, que comprende reaccionar un compuesto que tiene la fórmula:



donde: R_1 y X son tal y como se definen arriba o una sal metálica alcalina de los mismos, con un hálido que tiene la fórmula:

30. $R - (Z)_n$ (III)



donde: n y R son tal y como se definen arriba y Z es un átomo de halógeno.

- Al llevar a cabo el procedimiento de esta invención, la reacción puede efectuarse normalmente poniendo íntimamente en
5. contacto el material de partida (II) o la sal metálica alcalina del mismo con el hálido (III) en presencia o ausencia de agua o de un disolvente orgánico inerte, preferentemente disolviendo o suspendiendo el material de partida (II) o su sal en el disolvente y, después, añadiendo el hálido (III) a la disolución o
10. suspensión resultantes. Ejemplos de los disolventes orgánicos comprenden hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno o xilenos y dialquilformamidas, por ejemplo, dimetilformamida. La expresión "metal alcalino", tal y como aquí se utiliza, significa que comprende aquellos metales del Grupo I de la
15. tabla periódica, preferentemente el sodio y el potasio. La temperatura de reacción no es crítica, pero la reacción puede efectuarse generalmente a la temperatura ambiente a una temperatura de reflujo del disolvente, caso de utilizarse. El período de
20. reacción no es crítico, tampoco. No obstante, la reacción se realiza por lo general en, aproximadamente, 5 a 20 horas.
- Quando el material de partida (II) es de forma básica libre, la reacción se efectúa ventajosamente en presencia de un agente
25. ligante de ácido. Ejemplos de este agente que puede emplearse, comprenden bases inorgánicas, tales como los carbonatos de alcalí, por ejemplo, el carbonato sódico o el carbonato potásico, los
- hidróxidos alcalinos, por ejemplo, el hidróxido sódico; y bases orgánicas tales como amina terciaria, N-dimetilanilina o dimetilbencilamina.
30. Cuando el material de partida (II) es de una sal de metal alcalino, la reacción se efectúa en ausencia del agente ligante

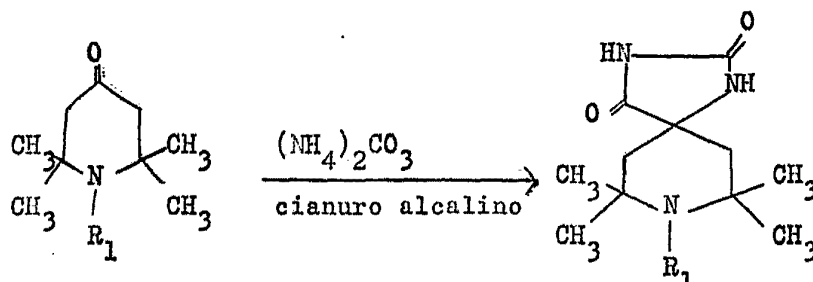


- de ácido. En este caso, la sal puede prepararse, por ejemplo, añadiendo a la disolución de una base libre del material de partida, un álcali apropiado, como por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino, hidruros de metal alcalino o metales alcalinos alquilados, por ejemplo, hidróxido potásico, hidruro sódico o *n*-butilitio y, entonces, la sal así formada in situ puede aislarse de la disolución por concentración o adición de un disolvente orgánico apropiado, seguido por la filtración a fines de su empleo en el procedimiento de la invención. Sin embargo, lo práctico y preferible es emplear la disolución que contiene la sal como tal, sin el aislamiento antes indicado.

- Después de efectuarse la reacción, el producto de reacción (I) puede recuperarse fácilmente de la mezcla de reacción mediante procedimientos normales, por ejemplo, añadiendo una disolución acuosa de un álcali, como, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino y filtrando después la mezcla resultante.

El material de partida (II) puede prepararse mediante varios métodos, según se indica a continuación.

20. (1)



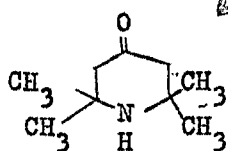
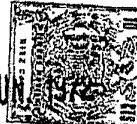
25. En esta fórmula R_1 es tal y como se identifica. La reacción puede efectuarse de acuerdo con las enseñanzas de J. Prakt, Chem., 140, 291 (1934).

- El material de partida que puede emplearse en este procedimiento (I) puede obtenerse como sigue:

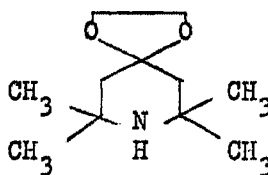
- 30.

404376

30 JUN 1972



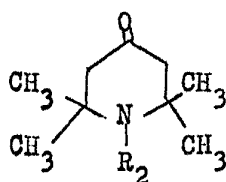
glicol etilénico
catalizador de
ácido.



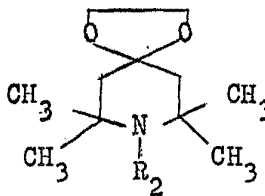
(Patente japonesa
solicitud nº
90988/1971).

(Publicación de
patente japonesa
nº 8538/1972)

5.



Hidrólisis con
ácido

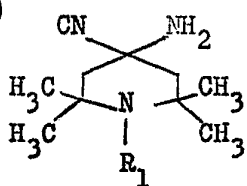


10.

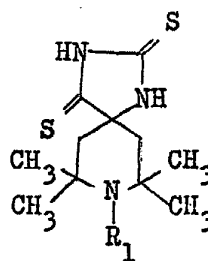
En estas fórmulas, R_2 es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo, un grupo alquenoilo que puede sustituirse con arilo, un grupo hidroxialquilo, un grupo alcoxialquilo o un grupo nitroso, y Z es tal y como se define arriba.

15.

(2)



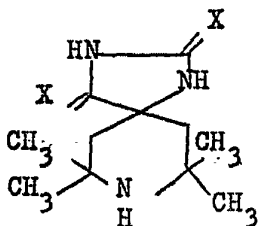
CS_2, S_8



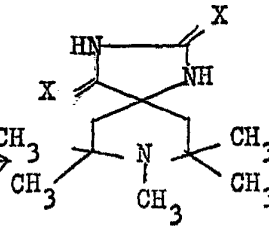
En las fórmulas anteriores R_1 es tal y como se define arriba.

20.

(3)



HCHO, HCOOH



25.

En estas fórmulas, X es tal y como se define arriba. La reacción se descubre en la solicitud de patente japonesa Núm. 14972/1972.

30.



Los ejemplos siguientes se dan a fines de ilustrar esta invención. No deben considerarse en el sentido de que limitan el alcance de la invención.

Ejemplo 1

5. 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-n-octil-espiro (4.5) decano-2,4-diono.

A 113 gramos de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro (4.5) -decano-2,4-diono, se añadieron 200 ml. de metanol y 30 gramos de hidróxido sódico y la mezcla resultante se calentó para formar una disolución.

Después de eliminar el metanol por destilación, al residuo se añadieron 116 gramos de n-cloruro de octilo, 50 ml. de dimetilformamida y 100 ml. de tolueno, y la mezcla resultante se calentó por reflujo durante 10 horas.

15. Después del enfriamiento, se añadió una disolución acuosa al 10 por ciento de carbonato potásico a la mezcla de reacción, después de lo cual la sustancia cristalina se separó in situ. La sustancia cristalina así separada se recuperó mediante filtración y se recrystalizó del n-hexano, para proporcionar el
20. producto deseado, como eran cristales blancos con fusión a 128°-129° C. Rendimiento, 76%.

Análisis para $C_{19}H_{35}N_3O_2$:

Calculado: C, 67,62%; H, 10,45%; N, 12,45%.

Hallado: C, 67,51%; H, 10,41%; N, 12,64%.

25. Ejemplo 2

1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-propinilo)-espiro (4.5) -decano-2,4-diono.

- A una mezcla de 2,6 gramos de sal potásica de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro (4.5) decano-2,4-diono, y 1,2 gramos de bromuro-2-propinílico, se añadieron 10 ml. de dimetilforma
- 30.

404376

-15-

30 JUN



- [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 183° - 184° C).
- 1,3,8-triaza-3-(p-clorobencilo)-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]
-decano-2,4-diono (punto de fusión, 169° - 170° C).
- 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(p-metilbencilo)-espiro [4.5]
5. -decano-2,4-diono (punto de fusión, 170° - 171° C).
- 1,3,8-triaza-3-(p-clorometilbencilo)-7,7,9,9-tetrametil-espiro-
[4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 137° - 138° C).
- 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-fenetil-espiro [4.5]decano-2,4-
diono (punto de fusión, 183° - 184° C).
10. 1,3,8-triaza-3-(2-hidroxietyl)-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]
-decano-2,4-diono (punto de fusión, 188° - 189° C).
- 1,3,8-triaza-3-(3-hidroxietyl)-7,7,9,9-tetrametil-espiro- [4.5]
decano-2,4-diono (punto de fusión, 181'5° - 183° C).
- 1,3,8-triaza-3-(4-hidroxietyl)-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]
15. -decano-2,4-diono (punto de fusión, 113° - 114° C).
- 1,3,8-triaza-3-etoximetyl-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]-decano-
2,4-diono (punto de fusión, 165° - 166° C).
- 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-viniloxyetyl)-espiro- [4.5]
decano-2,4-diono (punto de fusión, 122° - 123° C).
20. 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-fenoxyetyl)-espiro [4.5]-decano-
2,4-diono (punto de fusión 157° - 158° C).
- 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-metilthioetyl)-espiro- [4.5]
decano-2,4-diono (punto de fusión, 146° - 147° C).
- 3-(2-acetoxyetyl)-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]
25. -decano-2,4-diono (punto de fusión, 169° - 170° C).
- 1,3,8-triaza-3-(4-decanoiloxietyl)-7,7,9,9-tetrametil-espiro-
[4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 99° - 100° C).
- 3-(2-acriloiloxietyl)-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro-
[4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 152,5° - 153° C).
30. 1,3,8-triaza-3-(2-benzoiloxietyl)-7,7,9,9-tetrametil-espiro- [4.5]



decano-2,4-diono (punto de fusión, 166,5° - 167,5° C).

1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-m-toluoilóxietyl)-espiro
[4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 155° - 156° C).

5. 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-N,N-dimetilaminoetyl)-
espiro[4.5]decano-2,4-diona (punto de fusión, 78° - 79° C).

1,3,8-triaza-3-etoxicarbonilmetyl-7,7,9,9-tetrametil-espiro-
[4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 153° - 154° C).

3-acetyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]decano-2,4-
diono (punto de fusión, 286° - 287° C).

10. 1,6-bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro[4.5]
-3-decil)hexano (punto de fusión, 254° - 255° C).

1,4-bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro-[4.5]
-3-decil) trans-2-buteno (punto de fusión 300° C).

15. 2,2'-bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro[4.5]
-3-decil)-dietyléter (punto de fusión, 262° - 263° C).

α, α' -bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro-
[4.5]-3-decil)-p-xileno (punto de fusión, 293° - 295° C).

bis[2-(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro[4.5]
-3-decil) etil] adipato (punto de fusión, 200° - 201° C).

20. bis[2-(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro[4.5]
-3-decil) etil] tereftalato (punto de fusión, 282° - 283° C).

tris[2-(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro[4.5]
-3-decil) etil] trimelitato (punto de fusión, 183° - 185° C).

25. 2,2',2''-tris(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-ditioxo-
espiro[4.5]-3-decil) trietylfosfito (punto de fusión, 228° -
229° C).

tetraquis[2-(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro-
[4.5]-3-decil) etil] piromelitato (punto de fusión, 288° - 291° C).

Ejemplo 3

30. 1,3,8-triaza-3-bencil-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]decano-2,4-

404376 -17-



diono.

5. A una mezcla de 4 gramos de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]decano-2,4-diono, 2,27 gramos de carbonato sódico y 2,71 gramos de cloruro de bencilo, se añadieron 10 ml. de tolueno y 10 ml. de dimetilformamida y la mezcla resultante se calentó bajo reflujo, con agitación durante 15 horas.

10. Después del enfriamiento, a la mezcla de reacción se añadió un 10 por ciento de disolución acuosa de carbonato potásico, después de lo cual se separó la sustancia cristalina in situ. La sustancia así separada fué recuperada por filtrado y se disolvió en benceno caliente. La disolución de benceno se concentró y el residuo fué recristalizado del benceno, para proporcionar el producto deseado como cristales blancos, fundiéndose a 178° - 179° C. Producción, 84,4 por ciento.

Análisis para $C_{18}H_{25}N_3O_2$:

Calculado: C, 68,54%; H, 7,99%; N, 13,32%

Hallado: C, 68,73%; H, 7,94%; N, 13,39%

Ejemplo 4

20. 1,3,8-triaza-3-(2,3-epoxipropil)-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]-decano-2,4-diono.

25. A una disolución de 2,4 gramos de hidróxido sódico en 100 ml. de agua, se añadieron, con agitación, 11,3 gramos de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]decano-2,4-diono, para formar la correspondiente sal sódica in situ. A la mezcla resultante, se añadieron 5,5 gramos de epiclorohidrina y la mezcla resultante fué agitada a la temperatura ambiente durante 60 horas.

30. Después de efectuarse la reacción, la sustancia cristalina así formada fué recuperada por filtración, se lavó con agua y se secó para proporcionar el producto deseado, como cristales



- crudos. Los cristales se disolvieron calentándolos en 150 ml. de benceno, se eliminaron las impurezas mediante filtrado y el producto de filtración se enfrió. La sustancia cristalina así separada se recuperó por filtración, para proporcionar el
5. producto deseado, como cristales blancos, con fusión a 168,5° 169,6° C. Producción, 79,0 por ciento.

Análisis para $C_{14}H_{23}N_3O_3$:

Calculado: C, 59,76%; H, 8,24%; N, 14,94%.

Hallado: C, 59,56%; H, 8,22%; N, 14,82%

10. Ejemplo 5.

1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-difenoxifosfinilo-espiro-
(4.5)-decano-2,4-ditiona.

15. A una suspensión de 3,0 gramos de sal potásica de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro (4.5) decano-2,4-ditiona, en 70 ml. de dimetilformamido, se añadieron, con agitación, 2,8 gramos de cloruro de difenoxifosfinilo, mientras se calentaba a 40° - 50° C, y la mezcla resultante se agitó a esa temperatura durante 3 horas y, después, a 70° - 80° C, durante 5 horas más.

20. Después de lograrse la reacción, el dimetilformamido se destiló y al residuo se le añadió una disolución acuosa al 5 por ciento de carbonato de sodio. La mezcla resultante, que contenía sustancia cristalina separada in situ, fué filtrada y la sustancia cristalina fué recristalizada del benceno, para proporcionar el producto deseado, como cristales blancos con fusión
25. a 227° - 229° C. Producción, 79,5 por ciento.

Análisis para $C_{23}H_{28}N_3O_3S_2P$:

Calculado: C, 56,42%; H, 5,76%; N, 8,58%

Hallado: C, 56,34%; H, 5,70%; N, 8,65%

30. Espectro IR (Nujol mull): $\checkmark_{NH} 3200 \text{ cm}^{-1}$

404376

30 JUN.



Ejemplo 6

1,3-bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-2,4-dioxo-espiro-[4.5]-3-decil) propano.

5. A una suspensión de 26,3 gramos de sal potásica de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono, en 250 ml. de dimetilformamido, se añadieron 11,1 gramos de 1,3-dibromo-propano y la mezcla resultante se calentó a 125° C durante 8 horas.

10. Después de la reacción, la mezcla de reacción se concentró y el residuo cristalino se lavó con agua. La recristalización del etanol dió el producto deseado, como eran cristales blancos a 246° - 248° C. Producción, 73,5%.

Análisis para C₂₅H₄₂N₆O₄:

Calculado: C, 61,20%; H, 8,63%; N, 17,13%

15. Hallado: C, 61,13%; H, 8,37%; N, 17,00%

Espectro IR (Nujol mull): \checkmark C=O 1705, 1765 cm⁻¹

Ejemplo 7

1,3,8-triaza-3-bencil-7,7,9,9-tetrametil-8-n-octil-espiro [4.5]decano-2,4-diono.

20. A una disolución de 0,5 gramos de sal potásica de 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-8-n-octil-espiro [4.5]decano-2,4-diono, en 5 ml. de dimetilformamida se añadió 0,3 g. de bromuro de bencilo y la mezcla resultante se calentó a 60° - 80° C, con agitación, durante 6 horas.

25. Después de conseguir la reacción, la mezcla de reacción se concentró y el residuo se disolvió en 20 ml. de benceno. La disolución de benceno se lavó sucesivamente con una disolución acuosa al 5 por ciento de carbonato sódico y agua, se secó con sulfato sódico anhidro y el benceno se destiló. El residuo cristalino así obtenido se recristalizó de la bencina de petróleo

30.



para proporcionar el producto deseado, en forma de cristales blancos, con fusión a 175° - 176° C. Producción, 79,3 por ciento.

Análisis para $C_{26}H_{41}N_3O_2$:

5. Calculado: C, 73,02%; H, 9,66%; N, 9,83%

Hallado: C, 72,87%; H, 9,72%; N, 9,80%

Espectro IR (Nujol mull): \checkmark $C=O$ 1770, 1713 cm^{-1}

10. Siguiendo el mismo procedimiento, esencialmente, que el establecido en el anterior Ejemplo 7, se prepararon los compuestos siguientes:

1,3,8-triaza-3,7,7,8,9,9-hexametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 209° - 210° C).

1,3,8-triaza-3-n-butyl-7,7,8,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 135° - 137° C).

15. 1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-3-n-octil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 127° - 128° C).

1,3,8-triaza-3,8-dietil-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión 162° - 164° C).

1,3,8-triaza-3-n-butyl-8-etil-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]

20. -decano-2,4-diono (punto de fusión, 105° - 107° C).

1,3,8-triaza-8-etil-7,7,9,9-tetrametil-3-n-octil-espiro [4.5]
-decano-2,4-diono (punto de fusión, 137° - 138° C).

8-allyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-n-octil-espiro [4.5]
decano-2,4-diono (punto de fusión, 123° - 124° C).

25. 1,3,8-triaza-3-n-butyl-8-(2-hidroxietil)-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 112° - 114° C).

1,3,8-triaza-8-(2-hidroxietil)-7,7,9,9-tetrametil-3-n-octil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 138° - 139° C).

1,3,8-triaza-8-(2-etoxietilo)-3,7,7,9,9-pentametil-espiro [4.5]

30. decano-2,4-diono (punto de fusión, 135° - 136° C).

30 JUN. 1972



- 1,3,8-triaza-8-cinamoil-3,7,7,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 279° - 280° C).
- 1,3,8-triaza-3,7,7,9,9-pentametil-8-nitroso-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 228° - 229° C).
5. 3-alil-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 137° - 139° C).
- 3-alil-1,3,8-triaza-8-etil-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 166° - 167° C).
- 3,8-dialil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 154° - 155° C).
10. 1,3,8-triaza-3,8-bis(2-hidroxi-etilo)-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 188° - 190° C).
- 1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentametil-3,8-bis(2-metoxi-etil)-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 34° - 36° C).
15. 1,3,8-triaza-3-etoximetil-7,7,8,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 176° - 177° C).
- 1,3,8-triaza-8-etil-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-viniloxi-etil)-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 149°-150° C).
- 8-alil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3-(2-fenoxi-etil)-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 175° - 176° C).
20. 3,8-bis(2-acetoxi-etilo)-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 149° - 150° C).
- 1,3,8-triaza-2,2,6,6-tetrametil-3,8-bis(2-n-octanoiloxi-etil)-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 69° - 70° C).
25. 8-acriloil-3-(2-acriloiloxi-etil)-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 173° - 174° C).
- 3,8-bis(2-acriloiloxi-etil)-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4 diono (punto de fusión, 119° - 120° C).
- 1,3,8-triaza-3-(2-benzoiloxi-etil)-8-etil-7,7,9,9-tetrametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 166° - 167° C).
- 30.

404376

-22-

30 JUN 1972



- 1,3,8-triaza-3,8-bis(2-benzoiloxietil)-7,7,9,9-tetrametil-
 espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 187° - 188,5° C).
- 1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-3,8-bis(2-m-toluoloxietil)-
 espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 152° - 153° C).
5. 3,8-bis(2-o-anisoiloxietil)-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-
 espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 141° - 142° C).
- 1,3,8-triaza-3,8-bis(2-p-clorobenzoiloxietil)-7,7,9,9-tetrame-
 til-espiro [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión 202° - 202,5°
 C).
10. 1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-3-(2-metiltioetil)-espiro
 [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 138° - 139° C).
- 1,3,8-triaza-3-etoxicarbonil-7,7,8,9,9-pentametil-espiro-
 [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 133° - 134° C).
- 1,3,8-triaza-3-bencil-7,7,8,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-
 2,4-diono (punto de fusión, 206° - 208° C).
15. 1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-3-(p-metilbencil)-espiro-
 [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 162° - 163° C).
- 1,3,8-triaza-3-(p-clorobencil)-7,7,8,9,9-pentametil-espiro-
 [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 170,5° - 171,5° C).
20. 8-acriloil-1,3,8-triaza-3-bencil-7,7,9,9-tetrametil-espiro-
 [4.5]decano-2,4-diono (punto de fusión, 131° - 132° C).
- 1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-3-difenoxifosfinil-espiro
 [4.5]decano-2,4-ditiona (punto de fusión, 176° - 177° C).
- 1,6-bis(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro-
 [4.5]-3-decil)hexano (punto de fusión, 213° - 234° C).
25. 1,4-bis(1,3,8-triaza-1,7,7,8,9,9-hexametil-2,4-dioxo-espiro
 [4.5]-3-decil)-trans-2-buteno (punto de fusión, 175° - 177° C).
- 2,2'-bis(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro
 [4.5]-3-decil)-diéter (punto de fusión, 235° - 236° C).
30. α, α' -bis(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro-

404376

-23-

30 JUN.



- (4.5)-3-decil)-p-xileno (punto de fusión, 293° - 295° C).
 bis [2-(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro-
 (4.5)-3-decil)etil]adipato (punto de fusión, 206° - 210° C).
 bis [2-(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro-
 5. (4.5)-3-decil)etil]tereftalato (punto de fusión, 272° - 273° C).
 tris [2-(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro (4.5)
 -3-decil)etil]trimelitato (punto de fusión, 279° - 281° C).
 tetraquis [2-(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro
 (4.5)-3-decil)etil]piromelitato (punto de fusión, 237° - 238° C).

10. Ejemplo 8

1,3,8-Triaza-3-n-butil-7,7,9,9-tetrametil-8-nitroso-espiro (4.5)
 decano-2,4-diono.

- A una disolución de 14,5 gramos de sal potásica de 1,3,8-
 triaza-7,7,9,9-tetrametil-8-nitroso-espiro (4.5)decano-2,4-diono,
 15. en 200 ml. de dimetilformamida, se añadieron 4,7 gramos de clo-
 ruro de n-butilo, y la mezcla resultante se calentó a 90° - 100°
 C, con agitación, durante 8 horas.

- Después de la reacción, la mezcla de reacción se concentró
 y al residuo se añadió agua, separando con ello la sustancia
 20. cristalina, que, después, se recuperó por filtración y se recris-
 talizó de la bencina de petróleo para proporcionar el producto
 deseado, en forma de cristales blancos, con fusión a 131° - 132°
 C. Producción, 77,4%.

Análisis para $C_{15}H_{26}N_4O_3$:

25. Calculado: C, 58,04%; H, 8,44%; N, 18,05%

Hallado: C, 58,26%; H, 8,43%; N, 18,14%

Espectro IR (Nujol mull): \checkmark C=O 1763, 1718 cm^{-1} .

Ejemplo 9

- 1,3,8-triaza-3-etoxicarbonilmetil-7,7,8,9,9-pentametil-espiro
 30. (4.5)decano-2,4-diono.

404376

-24-

30 JUN 1952



5. A una disolución de 2 gramos de 1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono, en 25 ml. de dimetilformamida y 25 ml. de tolueno, se añadieron 0,45 grs. de un 50 por ciento de hidrido sódico y la mezcla resultante se calentó a 85° - 88° C, durante una hora.

10. Después de cesar la evolución del gas hidrógeno, la mezcla de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente y se añadió a ella 1,7 g. de bromoacetato etílico. Después, se continuó la reacción por calentamiento, con agitación, a 40° C durante una hora más y se concentró la mezcla de reacción. El residuo fué elaborado con benceno y se eliminaron los insolubles mediante filtración. El filtrado se lavó con agua y se secó con sulfato sódico anhidro. Se destiló el benceno y el residuo cristalino se recrystalizó del éter, para proporcionar el producto deseado, en forma de agujas incoloras, con fusión a 145° - 146° C. Producción, 60%.

Análisis para $C_{16}H_{27}N_3O_4$:

Calculado: C, 59,03%; H, 8,36%; N, 12,91%

Hallado: C, 58,83%; H, 8,33%; N, 12,77%

20. Ejemplo 10

Pentaeritritol tetraquis(1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-2,4-dioxo-espiro [4.5] -3-decilmethylcarboxilato).

25. A una disolución de 3 gramos de 1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-espiro [4.5]decano-2,4-diono, en 16 ml. de hexametilfosforamida, se añadieron, bajo refrigeración por hielo, 5,3 grs. de una disolución al 15 por ciento de litio de butilo en n-hexano y, después, se añadieron 1,1 g. de monocloroacetato de pentaeritritol. La mezcla resultante fué agitada a la temperatura ambiente durante 30 minutos y, después, se calentó a 68° - 72° C durante un minuto más.

30.

404376

-25-

30



- Después, la mezcla de reacción se vertió en agua de hielo y la sustancia cristalina, separada in situ, fué recuperada por filtración. La sustancia se lavó sucesivamente con agua y benceno y se recrystalizó del dimetilformamido, para proporcionar el producto deseado, en forma de cristales blancos, con fusión a 250° C. Producción, 85%.

Análisis para $C_{61}H_{96}N_{12}O_{16}$:

Calculado: C, 58,45%; H, 7,72%; N, 13,41%

Hallado: C, 58,26%; H, 7,69%; N, 13,23%

10. Ejemplo 11

1,3,8-triaza-3-(2,3-epoxipropil)-7,7,8,9,9-pentametil-espiro-[4.5]decano-2,4-diono.

- A una disolución de 2,4 g. de hidróxido sódico, en 100 ml. de agua, se añadieron, con agitación, 12 gramos de 1,3,5-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-espiro[4.5]decano-2,4-diono, para formar la correspondiente sal sódica in situ. A la mezcla resultante se añadieron 0,56 grs. de epiclorohidrina y la mezcla resultante fué agitada a la temperatura ambiente, durante 60 horas. La sustancia cristalina así separada, fué recuperada por filtración, lavada y sacada para proporcionar el producto deseado, en forma de cristales cruzados, que luego se disolvieron calentándolos en 150 ml. de tolueno. Los insolubles fueron eliminados de la disolución por filtración, el filtrado se enfrió para separar la sustancia cristalina y, después, se filtró para recuperar el producto deseado en forma de cristales blancos, con fusión a 174° - 176° C. Producción, 93,9%.

Análisis para $C_{15}H_{25}N_3O_3$:

Calculado: C, 60,99%; H, 8,53%; N, 14,23%

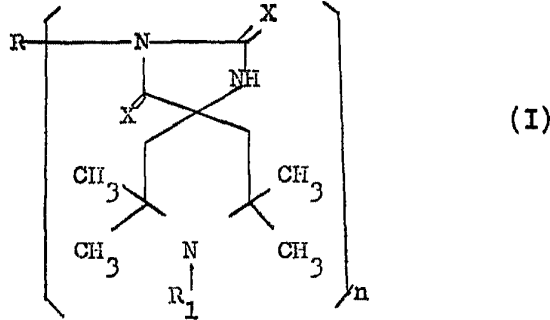
Hallado: C, 60,77%; H, 8,42%; N, 14,45%



NOTA REIVINDICATORIA

1ª.- PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO-HIDANTOINA, que comprende un compuesto que tiene la fórmula

5.



10.

donde:

X es un átomo de oxígeno o átomo de azufre; n es un entero de 1 a 4, inclusive;

R representa:

15.

cuando n es 1 un grupo alquil de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenil que puede ser sustituido con halógeno, un grupo alquilil que puede ser sustituido con fenilo, un grupo aralquil que puede ser sustituido con halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o halometilo, un grupo hidroxialquil, un grupo alco

20.

xialquil, un grupo alqueniloxialquil, un grupo ariloxialquil, un grupo alquiltioalquil, un grupo aciloxialquil, un grupo epoxialquil, un grupo N-alquilo-aminoalquil sustituido, un grupo alcoxi carbonilalquil, un grupo ariloxicarbonilalquil, un grupo de acilo alifático, un grupo alcocarbonil, un grupo fosfino que es sustituido con fenoxi o alcoxi, o un grupo fosfinil que es sus

25.

tituido con fenoxi o alcoxi;

cuando n es 2 un grupo alquileno de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenileno de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo dialquileno-eter, un grupo aralquileno, un grupo bis (aciloxialquileno) o un grupo alquileno-bis (oxicarbonilalquil);

30.

cuando n es 3 un grupo alcanetril de 3 a 10 átomos de carbono,



404376 30 JUN



un grupo tris (aciloxialquileno), un grupo alcano-tris (oxicar-
bonilalquil) o un grupo de la fórmula:



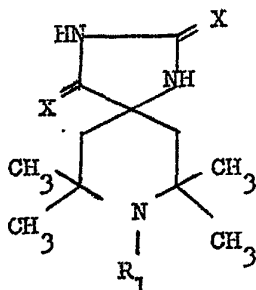
5.

donde p es un entero de 1 a 8, inclusive, y las pes pueden ser
iguales o diferentes; y cuando n es 4: un grupo tetraquis (aci-
loxialquileno) o un grupo alcano-tetraquis (oxicarbonilalquilo);

10.

y R₁ representa el átomo de hidrógeno, un grupo alquil de 1 a
10 átomos de carbono, un grupo alquenil, un grupo alquenoil
que puede ser sustituido con arilo, un grupo hidroxialquil, un
grupo alcoxialquil, un grupo aciloxialquil, un grupo cianoalquil
o un grupo nitroso que comprende el reaccionar un compuesto que
tiene la fórmula:

15.



20.

donde R₁ y X son tal y como se define arriba o una sal metálica
alcalina del mismo, con un hálido que tiene la fórmula:



donde n y R son tal y como se definen arriba y Z es un átomo de
halógeno.

25.

2ª.- PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE
DERIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO-HIDANTOINA de acuerdo con la rei-
vindicación 1, donde dicho compuesto (II) es de forma de sal
metálica alcalina.

3ª.- PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE DE-

30.

RIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO-HIDANTOINA , de acuerdo con la rei



404376

30 JUN 1972



vindicación 1, donde dicho compuesto (II) es de forma libre y la reacción se efectúa en presencia de un agente ligante de ácido.

5. 4a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO-HIDANTOINA, de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho agente ligante de ácido se seleccionada del grupo consistente en carbonatos alcalinos y aminas terciarias.

10. 5a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO-HIDANTOINA, de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha reacción se efectúa en presencia o ausencia de agua o un disolvente orgánico inerte.

6a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIPERIDINA-ESPIRO-HIDANTOINA.

15. Todo según se indica en la presente memoria, que consta de veintiocho páginas escritas a máquina.

Madrid, 30 de Junio de 1.972

JOSE MARIA DEL CORRAL DIAZ