

406960

F. E. 9-5-75

Case 1-7748/1+2

Int. Cl.²: C07C



12447

P A T E N T E

406960

D E

I N V E N C I O N

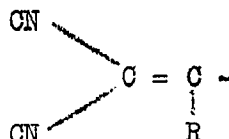
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE DICIANOVINILO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de compuestos de dicianovinilo aromáticos, heteroaromáticos o alifáticos que contienen a lo menos un grupo de la fórmula

5.



en la que

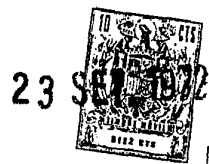
10. R significa preferentemente hidrógeno o un grupo aralquílico, cicloalquílico o, de preferencia, alquílico de peso molecular bajo. Conocida es la preparación de los compues-

406960



- tos de esta índole, y en particular de aquellos en los que R significa hidrógeno, por condensación de un aldehído correspondiente con malodinitrilo. Los aldehídos necesarios deben prepararse previamente, por ejemplo mediante una reacción de Vilsmeier, de manera que se necesitan dos pasos de reacción para llegar a los compuestos de dicianovinilo deseados. Se sabe además por la literatura (K. Friedrich, *Synthesis* 1970, página 23) que el 1-cloro-2,2-dicianoetileno permite la introducción del grupo dicianovinílico en un núcleo aromático con una reacción de Friedel-Crafts. Pero esta reacción únicamente puede emplearse cuando el compuesto en que ha de introducirse el grupo dicianovinílico no contiene sustituyentes o grupos que puedan reaccionar con los ácidos de Lewis empleados como catalizadores en la reacción de Friedel-Crafts descrita (por ejemplo, cloruro de aluminio o cloruro de zinc anhídros). Por este motivo no existe buena posibilidad de hacer reaccionar con 1-cloro-2,2-dicianoetileno por el procedimiento que ha descrito K. Friedrich compuestos aromáticos que están substituidos, por ejemplo, con grupos amínicos terciarios, dado que el grupo amínico forma complejos con los catalizadores empleados.
- Ahora se ha descubierto sorprendentemente
5. 10. 15. 20. 25.
- que en casos en que un núcleo aromático o respectivamente heteroaromático está suficientemente activado para un ataque electrófilo por sustituyentes donadores de electrones (sustituyentes del primer orden) la introducción del grupo dicianovinílico es posible

406960



- aún sin la adición de ácidos de Lewis, o sea sin catalizador. Como medida de la tendencia de los sustituyentes a ceder electrones al sistema π del anillo aromático pueden emplearse las constantes de sustituyentes δ_p de Hammett o mejor (dado que en la nueva reacción de sustitución electrófila deben tomarse en cuenta también efectos conjugativos) las constantes δ_p^+ , modificadas según Brown. Estas constantes son tanto menores cuanto mayor es la acción donadora de electrones que tienen los sustituyentes. Más detalles sobre estos valores y su cálculo se hallan en J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, 1ª edición, páginas 69-80, 1956, Mc Graw-Hill Book Co. (véase también la traducción alemana, 2ª edición, 1966, página 88,
5. Georg Tieme Verlag, Stuttgart); R.W. Alder, R. Baker, J.M. Brown, *Mechanism in Organic Chemistry*, páginas 30-34, Wiley-Interscience, London & New York 1971; y P.R. Wells, *Linear free energy relationships*, Academic Press, Londres y Nueva York 1968. Para los com-
10. puestos aromáticos y heteroaromáticos en los que de acuerdo con el procedimiento de este invento ha de introducirse un grupo dicianovinílico entran en consideración como sustituyentes los que tienen valores δ_p^+ negativos, en cuyo caso la reacción se desarrolla con
15. tanto mayor facilidad cuanto menores, es decir, cuanto más negativos son los valores δ_p^+ . Especialmente favorables son los grupos de dialquilamino, alcóxido y tioalquilo.
- 20.
- 25.

En el caso de los heteroaromáticos con ex-



- ceso de π , o sea heteroaromáticos con cargas netas negativas en los átomos de carbono y cargas correspondientemente positivas en un heteroátomo, como nitrógeno, oxígeno o azufre, no se necesitan, para introducir
5. sin catalizador un grupo dicianovinílico, substituyentes donadores de electrones, porque tales heterociclos son ya suficientemente activos. Representantes típicos de los heterociclos con exceso de π son los pirroles, los pirazoles, los imidazoles, los indoles,
10. los furanos, los tiofenos y los oxazoles. Más indicaciones, y en especial también diagramas de distribución de cargas, se hallan en A. Albert, Heterocyclic Chemistry, The Athlone Press, Londres 1959 (traducción alemana: Chemie der Heterocyclen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962), o M.H. Palmer, The Structure and Reactivity of Heterocyclic Compounds, Edward Arnold, Londres 1967.

20. Se ha descubierto además que la introducción de un grupo dicianovinílico con dicianoetilenos es posible también en compuestos CH-ácidos, en cuyo caso se hacen reaccionar eventualmente sus sales alcalinas.

25. Para la introducción de un grupo dicianovinílico pueden emplearse 2,2-dicianoetileno que contengan halógenos en la posición 1, en particular 1-bromo- y 1-cloro-2,2-dicianoetilenos. Para el compuesto de cloro se conoce ya una posibilidad de síntesis relativamente barata (patente norteamericana 2.774.783), de modo que se prefiere este eductor.

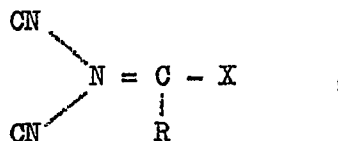
406960



El procedimiento de este invento se caracteriza por lo tanto por hacerse reaccionar un compuesto aromático o heteroaromático que lleve uno o varios substituyentes donadores de electrones con constantes de substituyentes de Brown δ_p^+ negativas y sin átomos de hidrógeno móviles, un compuesto heteroaromático con exceso de γ o un compuesto CH-ácido, con un 1-halogen-2,2-dicianoetileno de la fórmula

5.

10.



en la que

X significa un átomo de halógeno (como cloro o bromo) y

15.

R significa un átomo de hidrógeno o un radical de alquilo, cicloalquilo o aralquilo, sin presencia de ácidos/Lewis y en un medio anhidro, de preferencia orgánico, y añadirse eventualmente, como un componente más, un agente aceptor de ácido. Por

20.

"alquilo" se significa sobre todo alquilo de C_1-C_4 ; por "cicloalquilo", ciclohexilo; y por "aralquilo", bencilo. Los compuestos aromáticos son en particular compuestos de la serie bencénica; y los heteroaromáticos, en particular heterocíclon hexagonales nitrogenados, como

25.

piridina, pirimidina y piridacina. En calidad de compuestos CH-ácidos cabe señalar especialmente el cianuro de bencilo, el malonitrilo, el éster de ácido malónico, el éster de ácido acetoacético, el éster fenilacético, el éster de ácido cianoacético, especialmente

406960



sus ésteres alquílicos de peso molecular bajo, y las amidas de ácido acetoacético, eventualmente N-substituidas (N,N'-disubstituidas).

5. La reacción se realiza preferentemente en disolventes anhidros con constante baja de dielectricidad, para la que puede señalarse como límite superior el valor de 15. Son aptos particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados (por ejemplo, el cloruro de metileno, el cloruro de etileno, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el benceno, el tolueno o el clorobenceno), lo mismo que los éteres alifáticos y los ácidos grasos de peso molecular bajo (por ejemplo, el ácido acético glacial).
- 10.
15. La temperatura de reacción necesaria para la introducción del grupo dicianovinílico depende en gran medida de los participantes de la reacción y del disolvente que se emplee. Para la reacción con 1-cloro-2,2-dicianoetileno en clorobenceno de una m-toluidina N,N'-disubstituida bastan ya temperaturas por encima de 0°C, preferentemente de 40 a 50°C. La misma reacción con 1,3-dimetoxibenceno debe, en cambio, efectuarse a temperaturas de 120° a 140°C.
- 20.

25. El compuesto aromático o heteroaromático puede emplearse en cantidad estequiométrica o en exceso doble hasta triple.

En la dicianovinilación con 1-halogeno-2,2-dicianoetileno se desprende ácido halohídrico. Siempre que el compuesto de partida contiene grupos bási-

406960

23 SEP



- cos (por ejemplo, grupos dialquilamínicos), éstos son protonizados por el ácido y la sal formada no puede ya hacerse reaccionar con los 1-halogen-2,2-diciano-etilenos. En consecuencia, o bien hay que emplear el
5. aductor básico en exceso del 100%, o bien de la sal formada debe volverse a liberar la base, por adición de un agente aceptor de ácido (por ejemplo, trietilamina). Sin embargo, los compuestos como la trietilamina no deben ponerse en contacto con los 1-halogen-
 10. 2,2-dicianoetilenos, porque reaccionarían de manera indeseada. Este problema se ha resuelto en el procedimiento conforme a este invento mediante la reacción escalonada del material de partida con los 1-halogen-2,2-dicianoetilenos. Para ello se hace reaccionar en
 15. cada etapa siempre la mitad del material de partida básico existente, o sea en la primera etapa el 50%, con lo cual el ácido es captado por el eductor sobrante, formándose sal. Luego se añade una cantidad de trietilamina equivalente a la del ácido originado y
 20. se recupera la base libre del eductor. En las etapas siguientes se hace reaccionar de la misma manera otra vez la mitad del material de partida básico todavía existente, o sea en la segunda etapa el 25%, en la tercera el 12,5%, etcétera, hasta que al cabo de 6 etapas
 25. se ha hecho reaccionar el 98,4% del eductor. La adición del 1-halogen-2,2-dicianoetileno y de la trietilamina puede controlarse con un electrodo de vidrio.

Siempre que en el compuesto en que ha de introducirse un grupo dicianovinílico no existan gru-



406960

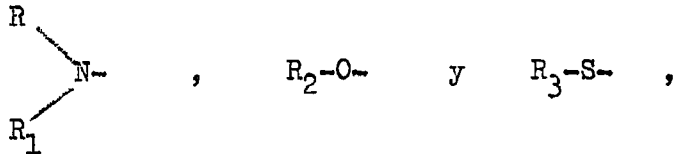
pos básicos o a lo sumo existan grupos débilmente básicos, el ácido que se origina puede separarse con ayuda de una corriente de gas. Para este fin se hace pasar, por ejemplo, nitrógeno por la solución.

5.

Un grupo dicianovinílico puede introducirse según el procedimiento de este invento especialmente en derivados bencénicos y heterociclos hexagonales nitrogenados que lleven, como substituyentes donadores de electrones, grupos de éter, de tioéter o de amina terciaria que, eventualmente, formen parte de un anillo heterocíclico. Estos grupos corresponden de preferencia a las fórmulas

10.

15.



donde

R, R₁, R₂ y R₃ significan cada uno un radical de alquilo, cicloalquilo o arilo de peso molecular bajo, eventualmente substituido.

20.

Los grupos alquílicos, sobre todo, pueden llevar substituyentes; por ejemplo, arilo, cicloalquilo, alcoxilo de peso molecular bajo, alquilcarboniloxilo de peso molecular bajo o alquilaminocarboniloxilo, lo mismo que arilcarboniloxilo o arilaminocarboniloxilo, ciano o halógeno (en particular, cloro).

25.

La expresión "de peso molecular bajo" significa aquí un contenido de carbono de 1 a 4 átomos; con "arilo" se significan en particular fenilo y toliilo;



y con "cicloalquilo" se significa ciclohexilo. Los derivados bencénicos o heterociclos mencionados pueden estar ligados con otros anillos yuxtacondensados, carbocíclicos o heterocíclicos.

5. El núcleo aromático de los derivados bencénicos puede, además de los grupos de éter, tioéter o amina que se han indicado, contener todavía otros sustituyentes más, como, por ejemplo, radicales de alquilo de peso molecular bajo, alcoxilo, alcancilamino, alcoxycarbonilamino, carboalcoxilo o benzoilamino, halógeno o halogenalquilo (en particular, cloro o trifluorometilo).
- 10.

15. Particular interés presenta la dicianovinilación en las anilinas N,N-disustituidas cuyo átomo de nitrógeno lleva los sustituyentes R_1 y R_2 definidos antes y cuyo núcleo aromático puede estar substituido de la manera que se ha expuesto. Tales anilinas corresponden, por ejemplo, a la fórmula



en la que

- 25.
- Y_1 significa hidrógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo;
 - Y_2 significa hidrógeno, un radical de peso molecular bajo de alquilo, alcoxilo, alcancilamino, alcoxycarbonilamino o benzoilamino,

406960²³



cloro o trifluorometilo; y

R y R₁ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

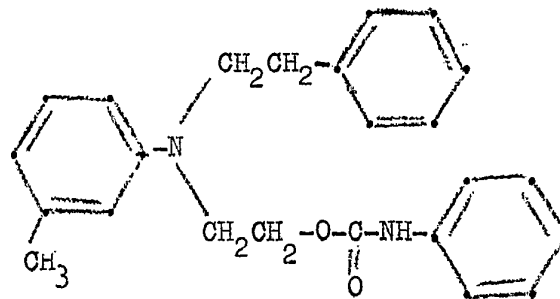
- En los heteroaromáticos de las series furánica, tiofénica, isoxazólica y pirazólica son posibles, pero no necesarios, los sustituyentes donadores de electrones que se han mencionado antes, pues éstos representantes de los heteroaromáticos con exceso de π incurren fácilmente en reacciones de sustitución electrófilas.
5. La introducción de un grupo dicianovinílico es pues posible por el procedimiento de este invento en los compuestos siguientes, por ejemplo:
- metoxibenceno,
 - 1,3-dimetoxibenceno,
 - 15. 1-metil-3-metoxi-benceno,
 - dimetilanilina,
 - 4,N,N-dimetilamino-6-N'-isopropilaminopirimidina,
 - 2-N,N-dimetilaminopiridina,
 - metiltiobenceno,
 - 20. tiofeno,
 - furano,
 - 2-metilfurano,
 - 1-fenil-3-metil-pirazolona,
 - 1-(2'-clorofenil)-3-metilpirazolona,
 - 25. 3-fenil-isoxazolona,
 - anilida de ácido acetoacético,
 - éster etílico de ácido acetoacético,
 - éster etílico de ácido cianoacético,
 - N,N-dimetilacetoacetamida,



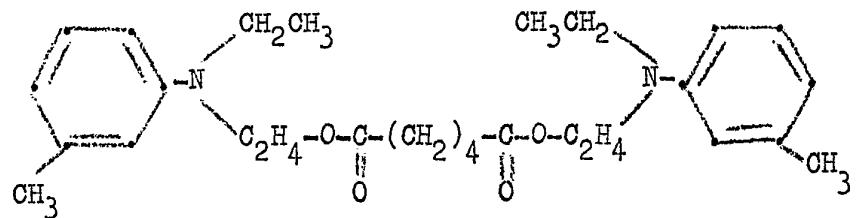
406960

- N-metilanilida de ácido acetoacético,
- N-metil-N-bencilanilina,
- N-metil-beta-cianoetil-anilina,
- N-etil-N-beta-cloroetil-anilina,
- 5. N-etil-N-beta-metoxietilanilina,
- N,N-dietyl-3-trifluorometilanilina,
- N,N-dietyl-3-acetilaminoanilina,
- N-etil-N-beta-cianoetil-3-benzoilaminoanilina,,

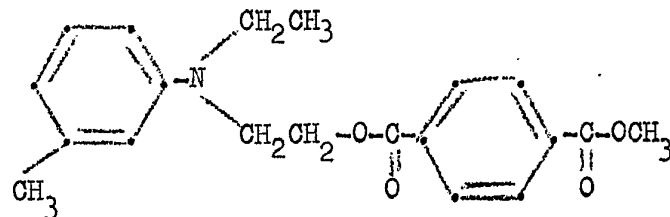
10.



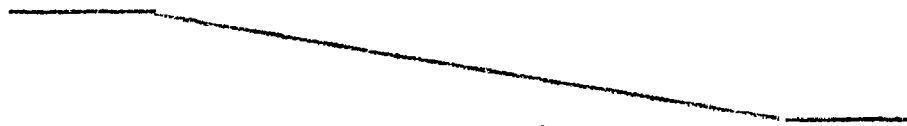
15.



20.



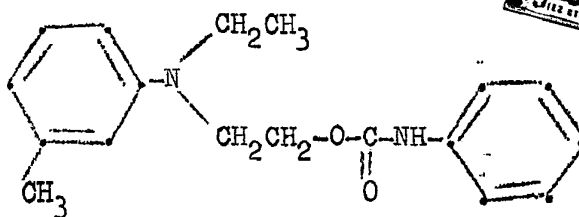
25.



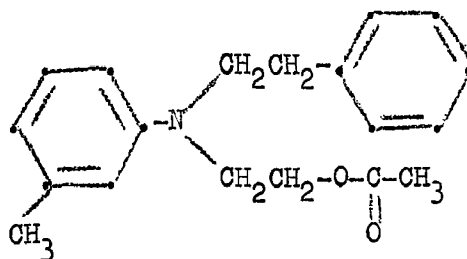


1972

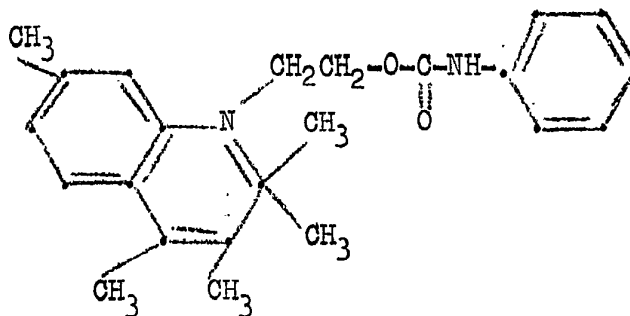
5.



10.



15.



20.

Se prefieren los 1-halogen-2,2-dicianoetilenos (sobre todo, el 1-cloro-2,2-dicianoetileno) insubstituidos, a causa de su asequibilidad relativamente fácil.

25.

Para la síntesis de los 1-halogen-2,2-dicianoetilenos existen las posibilidades conocidas siguientes: Se puede condensar dinitrilo de ácido malónico con un éster y a continuación introducir, con oxicloriguro u oxibromuro de fósforo, un átomo de cloro o de bromo. El 1-cloro-2,2-dicianoetileno puede además prepararse convenientemente pirolizando 1-acetoxi-1,1-dicianoeta-

406960¹

23



no según la patente norteamericana 2 774 783 y, sin aislar el 1,1-dicianoetileno originado, introduciendo cloro en la mezcla reaccional y volviendo a pirolizar. El procedimiento de este invento tiene la ventaja de que

5. la introducción de un grupo dicianovinílico en un núcleo aromático o heteroaromático o en un compuesto CH-ácido es posible en un paso, mientras que hasta ahora se introducía primeramente un grupo aldehídico, por ejemplo en una reacción de Vilsmeier, y en el paso

10. siguiente se condensaba éste con malodinitrilo.

Las condiciones de reacción son muy suaves; en muchos casos la dicianovinilación se desarrolla llanamente ya a temperatura de 20° a 40°C. No se necesita ningún catalizador. Los rendimientos son excelentes.

15. El procedimiento de este invento inaugura una nueva vía para la preparación sencilla y barata de importantes colorantes y productos intermediarios. Los productos obtenidos según este invento pueden hallar empleo como productos intermedios, como colorantes para las fibras de poliamida y de poliéster y asimismo como pigmentos, agentes antiactínicos y fotosensibilizadores.

20.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

25.

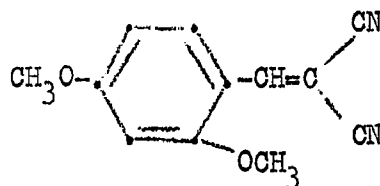
EJEMPLO 1

Se depositan en el matraz de reacción 41,5 partes de 1,3-dimetoxibenceno y se calienta a 120°.



406960

5. A esta temperatura se instilan, en una hora, 22,4 partes de una solución al 50% de 1-cloro-2,2-dicianoetileno en clorobenceno. El ácido clorhídrico que se origina se expulsa continuamente con una corriente de nitrógeno (N₂) y se titula a voluntad. Terminada la adición de 1-cloro-2,2-dicianoetileno, se calienta por una hora más, a 140°. A continuación se enfría hasta 10° con agitación lenta, lo que hace que cristalice el producto originado. Se separa por succión
10. la papilla cristalina amarilla, se lava con un poco de metanol frío el producto de la succión y se le seca a temperatura de 60 a 70°, en vacío. De esta manera se obtienen 20,1 partes (94,1% respecto al 1-cloro-2,2-dicianoetileno depositado) del compuesto analíticamente puro de la fórmula
- 15.



20. (punto de fusión: 141-143°). Si se recristaliza el producto en metanol, se obtienen cristales amarillos con punto de fusión de 143°.

25. Si en lugar de 1-cloro-2,2-dicianoetileno se emplea una cantidad equivalente de 1-bromo-2,2-dicianoetileno y se procede en lo demás tal como se ha indicado antes, se obtiene igualmente el compuesto de la fórmula que se ha expuesto.

EJEMPLO 2

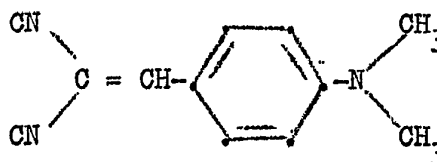
Se disuelven en 100 partes de éter anhidro



406960

23 SE

24,2 partes de dimetilanilina. Agitando, se instila a 20° y en el curso de 30 minutos una solución de 11,2 partes de 1-cloro-2,2-dicianoetileno en 50 partes de éter anhidro. Se hierve en reflujo la mezcla reaccional durante una hora y se la deja reposar por una noche a la temperatura del ambiente. Luego se separan por filtración los cristales de color pardo rojizo y se los lava neutramente con agua. Después de secar se obtienen 14,7 partes (74% respecto al 1-cloro-2,2-dicianoetileno utilizado) del compuesto de la fórmula



15. (punto de fusión: 179°).

Si se reemplazan las 11,2 partes de 1-cloro-2,2-dicianoetileno por

14,1 partes de 1-cloro-1-etil-2,2-dicianoetileno (a)

o

20. 20,3 partes de 1-cloro-1-bencil-2,2-dicianoetileno (b)

o

20,8 partes de 1-cloro-1-ciclohexil-2,2-dicianoetile-

o

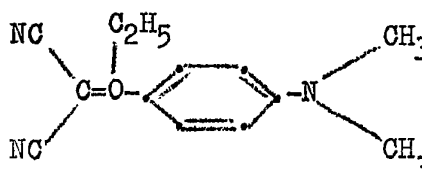
no (c)

19,4 partes de 1-cloro-1-metilciclohexil-2,2-diciano-

25.

etileno, (d)

se obtienen los compuestos siguientes:



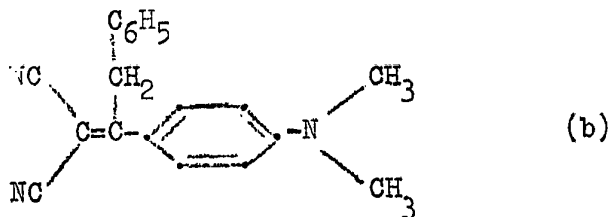
(a)

406960

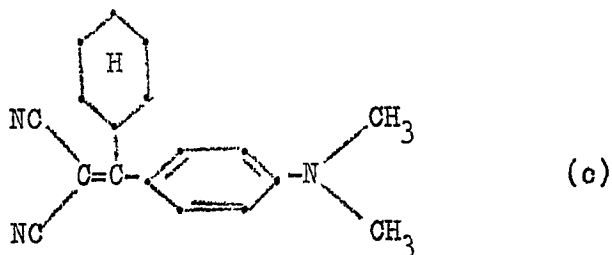


1972

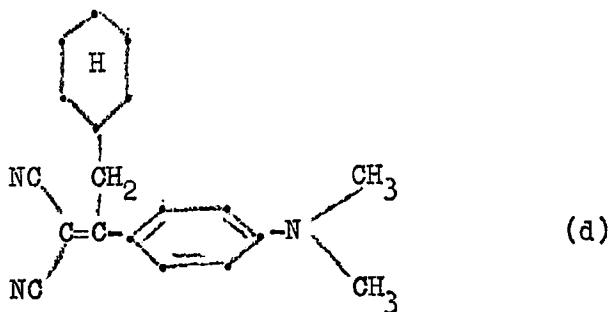
5.



10.



15.



EJEMPLO 3

20. Se disuelven en 50 partes de clorobenceno 24,2 partes de dimetilaniлина y se calienta la solución a 40°. Dado que la adición de los componentes de reacción que sigue conduce a una reacción exotérmica, se interrumpe el calentamiento y se dosifica la adición de modo que la temperatura de la mezcla reaccional no supere los 60°, esperando a añadir cada nuevo componente a que la temperatura de la mezcla reaccional haya vuelto a bajar a 40°.

25. La solución de la dimetilaniлина se hace reaccionar escalonadamente, de la manera siguiente:
1ª etapa: Se instilan 22,4 partes de una solución al



406960

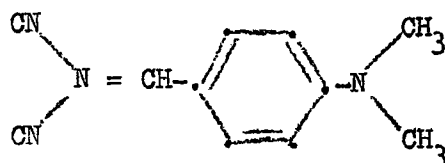
- 50% de 1-cloro-2,2-dicianoetileno (componente de reacción A). Luego se instilan, en las condiciones que se han descrito antes, 10,0 partes de trietilamina (componente de reacción B).
5. 2ª etapa: En las mismas condiciones de la etapa 1, se instilan 11,2 partes del componente de reacción A y luego 5,0 partes del componente de reacción B.
10. 3ª etapa: En las mismas condiciones y por el mismo orden de sucesión que en la etapa 1, se instilan 5,6 partes del componente de reacción A y 2,5 partes del componente de reacción B.
- 4a etapa: De manera análoga a la de la Etapa 1, se instilan 2,8 partes del componente de reacción A y 1,25 partes del componente de reacción B.
15. 5ª etapa: De manera análoga a la de la Etapa 1, se instilan 1,4 partes del componente de reacción A y 0,62 partes del componente de reacción B.
20. 6ª etapa: De manera análoga a la de la Etapa 1, se instilan 0,7 partes del componente de reacción A y 0,3 partes del componente de reacción B.
- En esta etapa se interrumpe la reacción, dado que el grado de transformación de la dimetilamina es de 98,4%. Se agita la mezcla reaccional a 50° por 2 horas todavía y luego se excluye el disolvente bajo presión reducida. Se lava el residuo con agua hasta que está exento del clorhidrato de trietilamina originado, se filtra por succión y se seca en vacío a temperatura de 90 a 100°. Se obtienen de es-
- 25.

= 18 =

406960



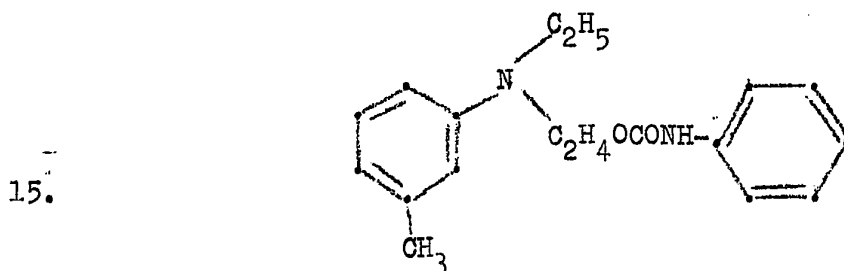
ta manera 33,5 partes del compuesto de la fórmula



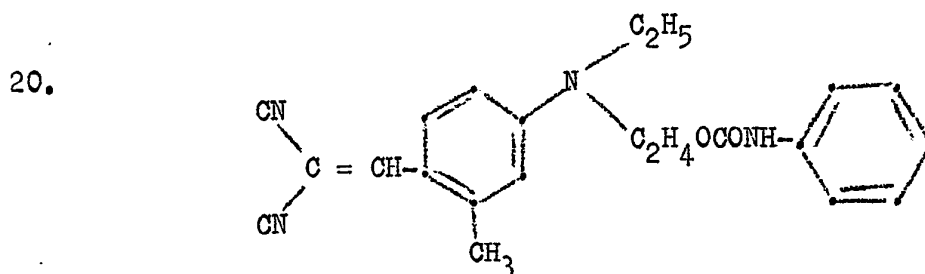
5. (punto de fusión: 177-179°). Si se cristaliza el compuesto en etanol, se obtienen agujas rojas brillantes (punto de fusión: 179-180°).

EJEMPLO 4

10. Si en el Ejemplo 3 se reemplazan las 24,2 partes de dimetilalanilina por 59,6 partes del compuesto de la fórmula



y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen 64,5 partes del componente de la fórmula



25. (punto de fusión: 128-134°). Si se cristaliza el compuesto en un poco de etanol, se obtiene un producto

406960



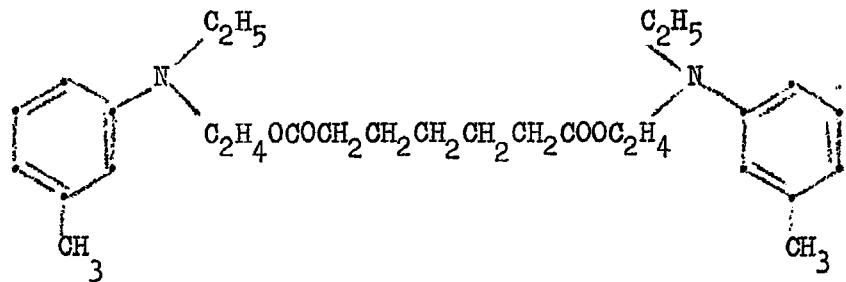
analíticamente puro (punto de fusión: 142°).

EJEMPLO 5

Si se reemplazan las 24,2 partes de dimetil-anilina en el Ejemplo 3 por 46,9 partes del compuesto de la fórmula

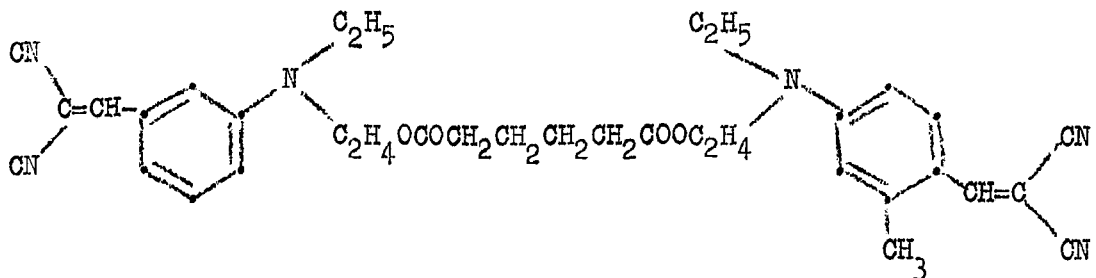
5.

10.



y se procede en lo demás de la misma manera que en el ejemplo indicado antes, se obtienen 52,5 partes del compuesto de la fórmula

15.



(punto de fusión: 97-100°).

25.

Cristalizando el compuesto en un poco de etanol, se obtiene un producto analíticamente puro (punto de fusión: 132°).

EJEMPLO 6

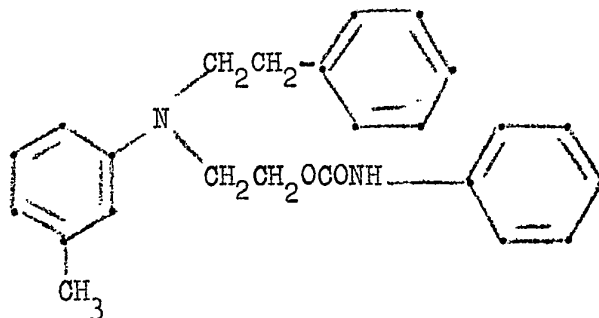
Si se reemplazan las 24,2 partes de dimetil-anilina en el Ejemplo 3 por 74,8 partes del compuesto

406960



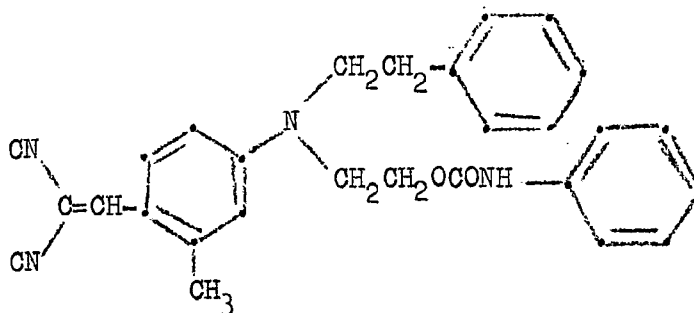
de la fórmula

5.



y se procede en lo demás de la misma manera que en el ejemplo indicado antes, se obtienen 76,5 partes del compuesto de la fórmula

10.



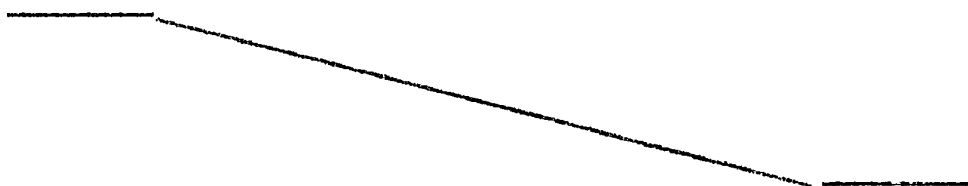
15.

(punto de fusión: 147-149°).

EJEMPLO 7

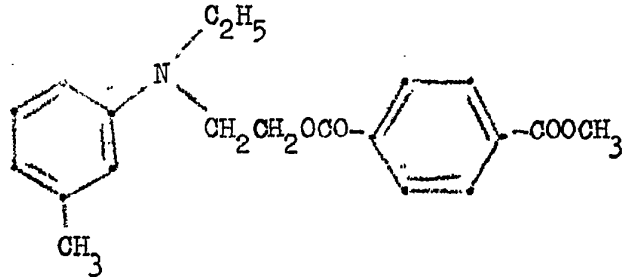
Si se reemplazan las 24,5 partes de dimetil-anilina en el Ejemplo 3 por 68,2 partes del compuesto de la fórmula

20.

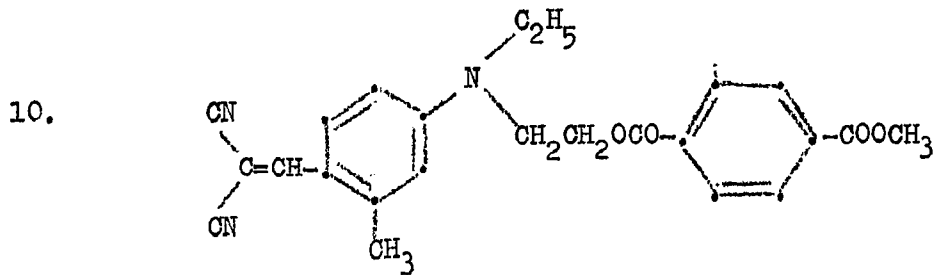


406960

23 SET



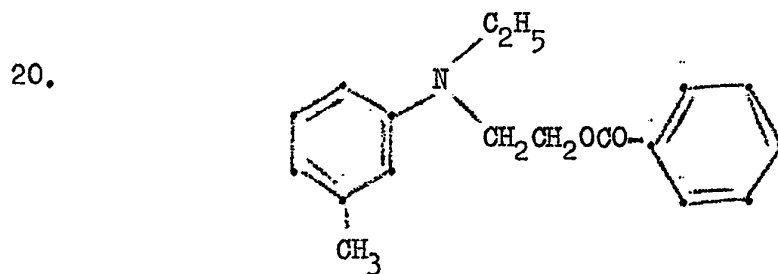
5. y se proce en lo demás de la misma manera que en el ejemplo indicado antes, se obtienen 71,0 partes del compuesto de la fórmula



(punto de fusión: 142°).

15. EJEMPLO 8

Si se reemplazan las 24,5 partes de dimetil-anilina en el Ejemplo 3 por 56,6 partes del compuesto de la fórmula

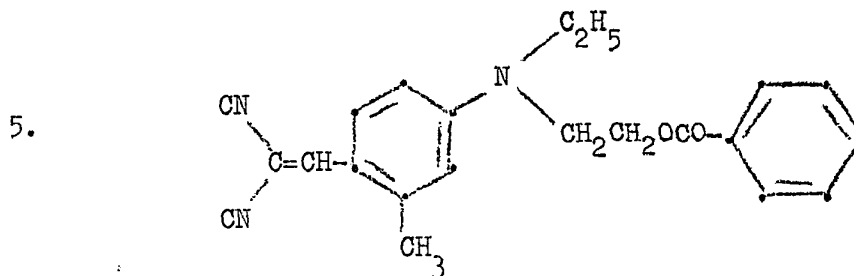


y se procede en lo demás de la misma manera que en el



406960

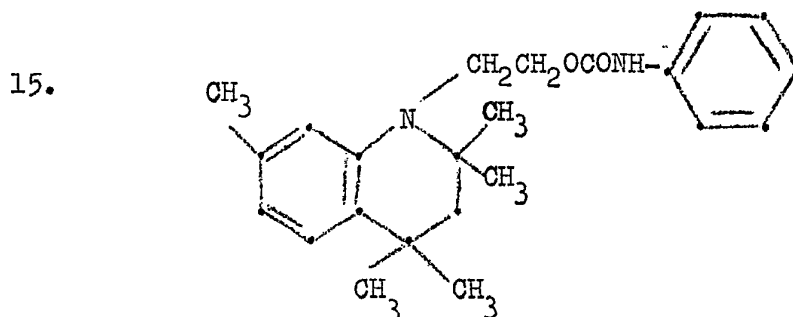
ejemplo indicado antes, se obtienen 61,2 partes del compuesto de la fórmula



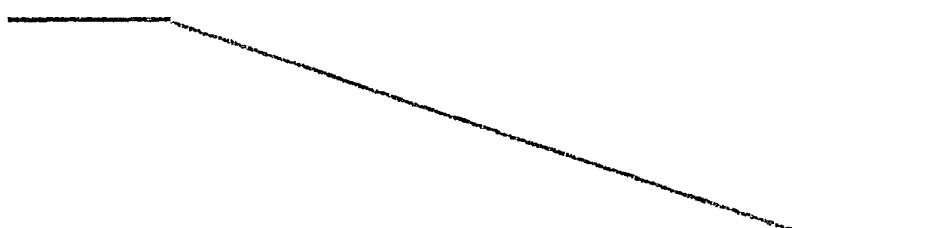
(punto de fusión: 112°).

10. EJEMPLO 9

Si se reemplazan las 24,5 partes de dimetil-anilina en el Ejemplo 3 por 73,1 partes del compuesto de la fórmula



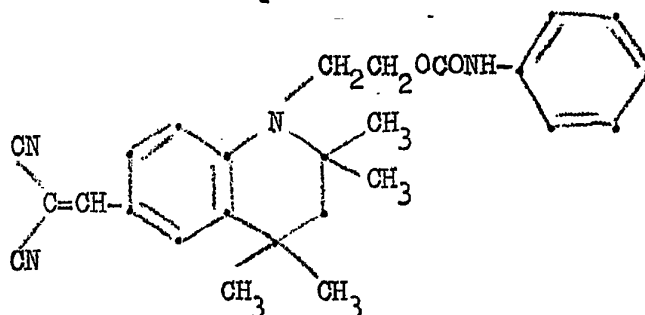
20. y se procede en lo demás de la misma manera que en el ejemplo indicado antes, se obtienen 77,5 partes del compuesto de la fórmula





406960

5.



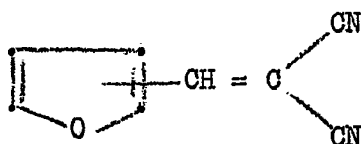
(punto de fusión 181°).

EJEMPLO 10

10. Se disuelven en 50 partes de clorobenceno anhidro 6,8 partes de furano. Se enfría la solución hasta 0° y a esta temperatura se instilan 22,4 partes de una solución al 50% de 1-cloro-2,2-dicianoetileno en clorobenceno. Se deja calentar despacio la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se deja que prosiga la reacción por una noche, con agitación.

15. Luego se separa por succión la papilla cristalina, se lava con un poco de clorobenceno el material separado por succión y se ^{le}seca en vacío a 70°. Se obtienen de este modo 9 partes de un compuesto bruto, de la fórmula

20.



(punto de fusión: 160-170°).

25.

Si se cristaliza el producto en etanol, se obtienen cristales amarillentos (punto de fusión: 193°, con descomposición)

Si se reemplazan las 6,8 partes de furano por 9,5 partes de 2-metiltiofeno y se procede en lo

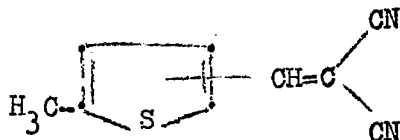
= 24 =

406960₂₃ SEP. 1972



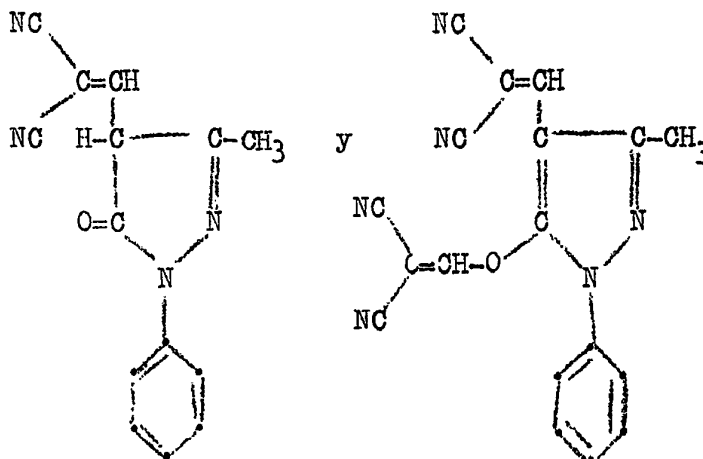
demás de la misma manera, se obtiene un compuesto
bruto de la fórmula

5.



Si en lugar de 6,8 partes de furano se
utilizan 17,4 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolo-
na, se obtiene como producto la mezcla de los com-
puestos

10.



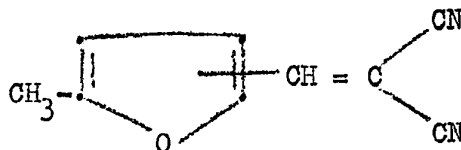
15.

EJEMPLO 11

20.

Si se reemplazan en el Ejemplo 10 las 6,8
partes de furano por 8,2 partes de 2-metilfurano y se
procede en lo demás de la misma manera que en el ejem-
plo indicado antes, se obtienen 7,5 partes de un com-
puesto bruto de la fórmula

25.



406960



23 SET. 1972

(punto de fusión: 75-80°).

Si se recristaliza el producto de ligroína, se obtienen cristales amarillentos de un producto analíticamente puro (punto de fusión: 93°).

5. La reacción se desarrolla de la misma manera si en lugar del clorobenceno anhidro se emplea cloruro de etileno, ácido acético glacial o tetrahydrofurano.

10. Con la modalidad operatoria de los Ejemplos 10 y 11 se obtienen de manera análoga, a partir de los compuestos CH-ácidos indicados en la columna I, los compuestos de dicianovinilo reseñados en la columna II. Como disolventes se emplea cloruro de etileno, ácido acético glacial o tetrahydrofurano.

15.

	I	II
20.	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	
25.	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	

406960



	I	II
5.		
10.		

= . =

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 13992/71 del 24.9.71 y 12093/72 del 15.8.72.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de dicianovinilo, aromáticos, heteroaromáticos o alifáticos que contienen a lo menos un radical de la fórmula



en la que

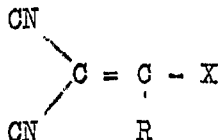




406960 23 SEP 1972

R significa un átomo de hidrógeno o un radical de alquilo, cicloalquilo o aralquilo, caracterizado por hacerse reaccionar con un 2,2-dicianoetileno de la fórmula

5.



en la que

10. X es un átomo de halógeno (de preferencia, cloro o bromo) y

R tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes,

15. un compuesto aromático o heteroaromático que lleva uno o varios sustituyentes donadores de electrones con constantes de sustituyentes de Brown δ_p^+ negativas y sin átomos de hidrógeno móviles, un compuesto heteroaromático, con exceso de N o un compuesto CH-ácido, sin presencia de ácidos de Lewis y en un medio anhidro, de preferencia orgánico, y añadirse eventualmente

20. con un componente más, un agente aceptor de ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de medio, un disolvente orgánico con una constante de dielectricidad inferior a 15.

25. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente, hidrocarburos alifáticos y aromáticos,

406960



eventualmente clorados, éteres alifáticos o ácidos grasos de peso molecular bajo (de preferencia, clorobencono, cloruro de etileno, éter dietílico o ácido acético glacial).

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por actuarse a temperaturas de 0° a 200°, y preferentemente de 20° a 140°.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse el compuesto aromático o heteroaromático en cantidad estequiométrica o en un exceso doble hasta triple.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto aromático o heteroaromático, que en calidad de substituyentes donadores de electrones presenta grupos fuertemente básicos, escalonadamente con un 1-halogeno-2,2-dicianoetileno, de modo que en cada etapa se haga reaccionar la mitad del compuesto básico presente, para formar el compuesto 2,2-dicianovinílico, y el
20. ácido halohídrico así formado se capte luego con la cantidad exactamente equivalente de un agente aceptor de ácido.
25. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, en calidad de agente aceptor de ácido, una amina terciaria alifática, de preferencia, trietilamina.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por hacerse reaccionar con un

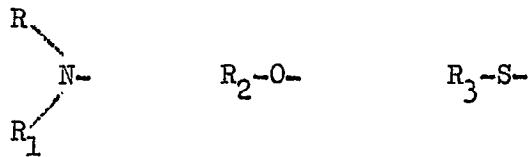


406960



1-halogen-2,2-dicianoetileno sin empleo de agente receptor de ácido compuestos aromáticos o heteroaromáticos no básicos, o a lo sumo débilmente básicos, expulsando eventualmente con una corriente gaseosa el ácido halohídrico que se origina.

5. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse derivados bencénicos o heterociclos hexagonales nitrogenados, eventualmente provistos de otros anillos yuxtacondensados, que llevan como substituyentes donadores de electrones a lo menos un grupo de la fórmula



15. donde
 R, R₁, R₂ y R₃ significa cada uno un radical, eventualmente substituido, de arilo, cicloalquilo o, en particular, de alquilo, grupos que eventualmente pueden formar parte de un anillo heterocíclico.

20. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por hacerse reaccionar con un 1-halogen-2,2-dicianoetileno anilinas disubstituidas cuyo átomo de nitrógeno lleva los substituyentes R y R₁ indicados en la reivindicación 9 y cuyo núcleo aromático está insubstituido o bien substituido con alquilo, alcoxilo, alcancilamino, alcocarbonilamino



406960

23

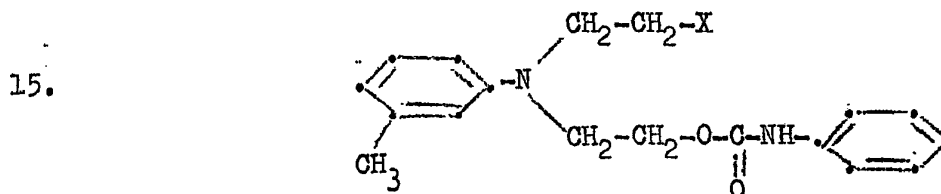


o benzoilamino de peso molecular bajo, halógeno o haloalquilo.

5. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse heteroaromáticos con exceso de π de las series furánica, tiofénica y pirazólica.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por emplearse 1-bromo- o en particular 1-cloro-2,2-dicianoetileno.

10. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, 9, 11 y 12, caracterizado por emplearse como eductor un compuesto de la fórmula

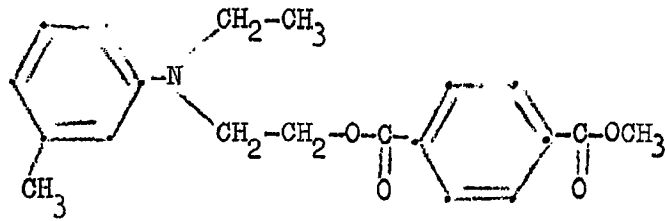


on la que

20. X significa un átomo de hidrógeno o un radical de fenilo.

14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, 9, 11 y 12, caracterizado por emplearse como eductor un compuesto de la fórmula

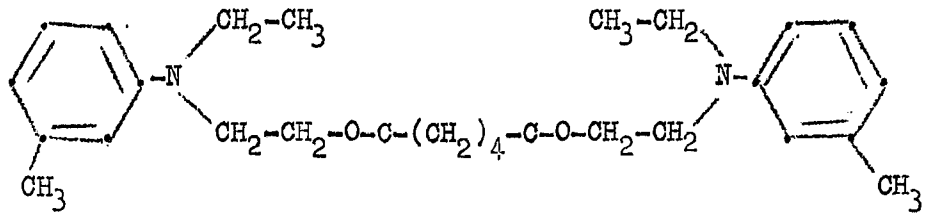
406960



5.

15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, 9, 11 y 12, caracterizado por emplearse como eductor un compuesto de la fórmula

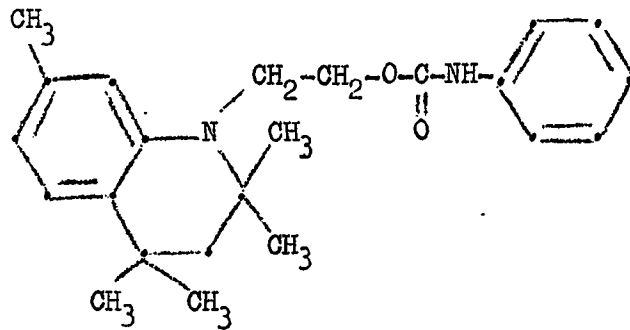
10.



15.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, 9, 11 y 12, caracterizado por emplearse un compuesto de la fórmula

20.



25.

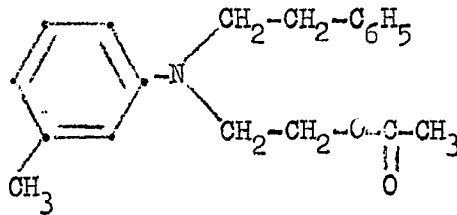
17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, 9, 11 y 12, caracterizado por emplearse un compuesto de la fórmula



= 32 =

406960

23



5. 18. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, 9, 11 y 12, caracterizado por emplearse pirazolonas 1,3-disustituidas.
19. Procedimiento para la preparación de compuestos de dicianovinilo.
10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 Septiembre 1972

p.a.

JAIME ISERN RN

Firmado: JOSE F. NIETO