



de acetona y/o alcohol diacetónico
o bien

b) con la cantidad equimolar (respecto a la acetona) de agua, a lo menos.

5. Además, procediendo según b), se puede actuar en presencia de acetona y/o diacetona, triacetona y/o un producto de condensación ácido de la acetona. Un producto de condensación ácido de la acetona es, por ejemplo, la forona, sobre todo el óxido de mesitilo y muy especialmente el alcohol diacetónico.

10. En la reacción según este invento puede emplearse con ventaja un disolvente orgánico.

15. Disolventes orgánicos que resultan particularmente aptos para el procedimiento de este invento son, por ejemplo, los hidrocarburos, como los aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno y xileno) y los alifáticos (como hexano, heptano y ciclohexano), lo mismo que los clorohidrocarburos (como el cloruro de metileno, el tricloroetano, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el cloruro de etileno y el clorobenceno), los
20. éteres (como el tetrahidrofurano, el dioxano y el éter dietílico), los nitrilos (como el acetonitrilo), los disolventes polares apróticos (como el sulfolano, el nitrometano, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la tetrametilurea, la hexametilfosforamida y el sulfóxido de dimetilo) y con especial preferencia los alcoholes, como
25. los alcoholes alifáticos mono- o poli-funcionales, insubstituidos o substituidos; por ejemplo, alcanoles inferiores (como el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol



- y el butanol terciario), el ciclohexanol, el alcohol bencílico, el éter monometílico de etilenglicol, el glicol y el propan-1,3-diol, lo mismo que la acetona. Es sobre todo apropiado un alcohol de C_1-C_4 (como el metanol) y/o, en particular, la acetona, el alcohol diacetónico, el óxido de mesitilo, la forona, la diacetonaamina, la triacetondiamina y también las mezclas de estos disolventes. Especialmente aptos son: los alcoholes como el metanol o el etanol, los éteres como el éter monometílico de etilenglicol o las cetonas como la acetona. Se prefieren la acetona o el metanol, o sus mezclas. Igualmente se prefiere el empleo del alcohol diacetónico.
- 5.
- 10.

- La mejora de este procedimiento respecto al estado de la técnica consiste en que, sorprendentemente, se obtiene sin catalizador un buen rendimiento en producto.
- 15.

- La reacción se efectúa a temperatura alta; por ejemplo, entre 40 y 120°C, y particularmente entre 40 y 95°C. En presencia de acetona, la temperatura preferida para la reacción es de 40 a 65°C, y con especial preferencia de 50 a 55°C; y en presencia de alcohol diacetónico u óxido de mesitilo, de 80 a 100°C.
- 20.

- El tiempo de reacción importa de 1/2 hora a 15 horas, y en particular de 1 a 12 horas; con acetona como correactivo, preferentemente de 7 a 14 horas; y con alcohol diacetónico como correactivo, preferentemente de 1/2 hora a 2 horas, y en particular de 1 a 1 1/2 horas.
- 25.

Para el desarrollo de la reacción es favorable la presión; por ejemplo, de 1 a 30, en particular de 1 a 10 y sobre todo de 1 a 3 átomosferas de sobrepresión.



La cantidad que se ha de emplear de acetona, de diacetonamina, de triacetondiamina o respectivamente de producto de condensación es de 1,5 moles, a lo menos, por mol de material pirimidínico de partida, pero puede llegar hasta 10 moles. Por motivos prácticos, la escala preferida es de 2 a 6 moles, y en particular de 3 a 4 moles. Pero se puede emplear también con ventaja menos de 1,5 moles.

Muy apropiado es el empleo del alcohol diacetónico como correactivo, pues cabe entonces una realización más rápida de la reacción a causa de la posibilidad de una temperatura de reacción más alta.

La elaboración final puede efectuarse de manera ya conocida; por ejemplo, mediante adición de agua y separación en forma de hidrato, o bien mediante adición de ácido (como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido oxálico) y separación en forma de sal, o bien mediante adición de un exceso de lejía (en particular, lejía concentrada, como lejía acuosa sódica o potásica) y separación como fase orgánica, o bien, en especial, mediante destilación.

Resulta ventajoso emplear en la reacción de este invento un poco de agua, ya sea en forma de agua de hidratación de la pirimidina, ya sea como una pequeña cantidad de agua añadida, ya sea en ambas formas. Como donador del agua puede servir también, en términos generales, un hidrato de una sal.

El invento se ilustra a continuación con los ejemplos que siguen.



EJEMPLO 1

5. Se calienta en reflujo durante 13 horas una mezcla de 250 g de hidrato de 2,2,4,4,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina, 100 g de acetona y 100 g de metanol. A continuación se concentra la solución en vacío y se destila en vacío el aceite que queda. Se obtienen 185 g de un aceite ligeramente amarillento, de punto de ebullición 80-86° C / 12, que después de la adición de unos 22 cc de agua se solidifica formando una masa cristalina de hidrato de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.

10.

EJEMPLO 2

15. Se agitan a 55°C durante 12 horas 43 g de hidrato de acetona, 75 g de acetona y 10 g de etanol. Después de la evaporación del disolvente, se fracciona el residuo en vacío. Se obtienen 32 g de triacetona (de punto de ebullición 72-74° a 5 Torr), lo que corresponde a un rendimiento del 82 %.

EJEMPLO 3

20. Se agitan a 55°C durante 12 horas 43 g de hidrato de acetona, 75 g de acetona y 10 g de benceno. Luego se evapora el disolvente y se fracciona el residuo en vacío. Se obtienen 25 g de triacetona (de punto de ebullición 72-74° a 5 Torr), lo que corresponde a un rendimiento del 64%.

EJEMPLO 4

25. Se agitan a 55° durante 12 horas 43 g de hidrato de acetona, 75 g de acetona y 10 g de éter monometílico de otilonglicol. La elaboración final como en el Ejemplo 1 da 31 g de triacetona, lo que corres-



ponde a un rendimiento del 80%.

5. Si en lugar de los 10 g de éter monometílico de etilenglicol se añaden 20 g de dimetilformamida a la mezcla citada antes de hidrato de acetona y acetona y se procede en lo demás tal como ahí se ha descrito, se obtiene igualmente la triacetona con 80 % aproximadamente de rendimiento.

EJEMPLO 5

10. Se calientan a unos 100° 10 g de hidrato de acetona y 10 g de alcohol diacetónico. A intervalos de tiempo regulares se determina por cromatografía de gases el contenido de la mezcla reaccional en acetona y respectivamente triacetona. Al cabo de 2 horas de reacción a 90-100° se aprecia menos del 3% de la cantidad original de acetona. El resto se ha convertido por transposición en triacetona, que se aísla por destilación fraccionada.

15.

EJEMPLO 6

20. Se calientan a unos 100° 10 g de acetona anhidra y 10 g de alcohol diacetónico. A intervalos de tiempo regulares se determina por cromatografía de gases el contenido de la mezcla reaccional en acetona y triacetona. Al cabo de 4 horas de reacción a 90-100° se aprecia menos del 5 % de la cantidad original de acetona. El resto ha transpuesto en su mayor parte a triacetona, que se aísla por destilación fraccionada.

25.

EJEMPLO 7

Se calientan en reflujo durante 24 horas 15,4 g de acetona anhidra y 20 g de acetona. Trans-



5. currido este tiempo de reacción, un examen por cromatografía gaseosa de la mezcla reaccional muestra que se ha originado alrededor del 80% de triacetona, en relación a la cantidad incluida de acetona. Se aísla la triacetona por destilación.

 Si a la mezcla reaccional anterior se añaden todavía 0,9 g de agua y se procede en lo demás tal como se ha descrito antes, se obtiene una transposición casi igualmente buena de la acetona a triacetona.

10. EJEMPLO 8

 Se calientan en reflujo durante 24 horas 17,2 g de hidrato de acetona, 20 g de acetona y 1,8 g de agua. Transcurrido dicho tiempo de reacción, un examen de la mezcla reaccional por cromatografía de gases muestra que se ha originado alrededor de 80% de triacetona, respecto a la cantidad incluida de acetona. Se aísla la triacetona por destilación.

15. Si en lugar de los 1,8 g de agua se añaden 3,6 g ó 5,4 g de agua a la mezcla anterior de hidrato de acetona y acetona y se procede en lo demás tal como ya se ha descrito, se obtiene la triacetona con rendimientos más o menos iguales.

20. EJEMPLO 9

 Se calientan a 45° durante 24 horas 17,2 g de hidrato de acetona y 30 g de acetona, en el tubo de inclusión. Transcurrido dicho tiempo de reacción, queda formado, como revela un examen de la mezcla reaccional por cromatografía de gases, a lo menos 85% (respecto a la cantidad incluida de acetona) de triacetona. Esta se aísla por destilación.



N O T A

5. 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. 9506/73 del 29.6.73, 5440/74 del 19.4.74 y 7019/74 del 22.5.74:

10. 1. Procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina a partir de 2,2,4,4,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina (acetoina), caracterizado por calentarse la acetoina:
15. a) sin agua, o con menos de la cantidad equimolar (respecto a la acetoina) de agua, y en presencia de acetona y/o alcohol diacetónico
o bien
b) con la cantidad equimolar (respecto a la acetoina) de agua, a lo menos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos.

20. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente, acetona, alcohol diacetónico, óxido de mesitilo, diacetona mina, triacetondiamina, forona, un alcohol de C_1-C_4 , éter monometílico de etilenglicol o mezclas respectivas.

25. 4. Procedimiento según la reivindicación 3,



caracterizado en que el alcohol de C_1-O_4 es el metanol.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el disolvente es la acetona.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el disolvente es el alcohol diacetónico.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la reacción bajo presión alta, como la de 1 a 30, especialmente 1 a 10 y sobre todo 1 a 3 atmósferas.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, b), caracterizado por emplearse la acetona respecto al agua en la relación de 1:1 a 1:5.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, b), caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de acetona y/o diacetona, triacetondiamina y/o un producto ácido de condensación de la acetona.

20. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse, en concepto de producto de condensación ácido de la acetona, el alcohol diacetónico y/o óxido de mesitilo.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción a temperaturas entre 40 y 120°C.

25. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones



ciones 9 y 10, caracterizado por efectuarse la reacción en un disolvente orgánico.

5. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por calentarse hidrato de 2,2,4,4,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidro-pirimidina con acetona.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por calentarse a 40-65°C.

10. 15. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente orgánico, una mezcla de acetona y metanol.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado por emplearse, en lugar de la acetona, una mezcla de acetona y metanol.

15. 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9, 10, 12 y 15, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de alcohol diacetónico.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por efectuarse la reacción a 80-100°C.

20. 19. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse en presencia de acetona el pase a) del procedimiento.

20. Procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.

27



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Junio 1974

p.a.

JOAQUÍN SEFÉN

n.º

Firmado JOSE L. MORA