

436.964

16 JUN. 1975

P.- 60.345

PL/EL

4169 VO

Memoria descriptiva

Incl. Cl. (07)

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHREIBANSTALT
VORWALS ROESSLER

entidad alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3,6-BIS-
-(2-METILMERCAPTOETIL)-2,5-PIPERAZINDIONA"

7.6.75.

- 1 -

**POOR
QUALITY**

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona. Este compuesto sirve, por ejemplo, como antioxidante para aceites minerales, como agente protector contra el envejecimiento para caucho vulcanizado y especialmente como sustancia de partida para la producción de la sustancia aditiva para alimentos metionil-metionina.

Es sabido preparar piperazindionas a partir de los correspondientes aminoácidos o de los ésteres de estos aminoácidos. La reacción se lleva a cabo en general por calentamiento de los aminoácidos o de sus ésteres, eventualmente en disolventes apropiados (Elderfield, Heterocyclic Compounds, Wiley and Sons, Nueva York, 1957, volumen 6, páginas 437 a 438). También bajo presión a temperatura por encima de 150°C y en presencia de dióxido de carbono, amoníaco y agua se hacen reaccionar los aminoácidos para formar las piperazindionas (memoria de publicación holandesa 6.714.031). En todos los procedimientos conocidos los rendimientos son relativamente pequeños.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona, que está caracterizado porque se

hace reaccionar 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína y la reacción se realiza en presencia de agua a temperaturas entre aproximadamente 100 y 200°C y a presión elevada.

5 Mientras que, según los procedimientos conocidos para la preparación de la 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona se necesitan el aminoácido metionina o ésteres de la metionina en calidad de sustancias de partida, es decir en primer término se deben producir de modo usual la metionina o ésteres de la metionina a partir de la 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína, según el procedimiento de acuerdo con el invento la 10 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína es transformada directamente en la 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona. Sorprendentemente, en este caso se logran 15 rendimientos de la piperazindiona esencialmente más elevados que en el caso de la reacción de la metionina o de los ésteres de la metionina.

La reacción, de acuerdo con el invento, de la 20 hidantoína para formar la piperazindiona se efectúa en presencia de agua, convenientemente a temperaturas entre aproximadamente 100 y 200°C, preferiblemente a temperaturas entre 140 y 180°C, a presión elevada. Si bien se puede escoger una presión elevada cualquiera, la presión es ajustada ventajosamente de manera que se encuen- 25

tre por lo menos 0,2 bares, especialmente aproximadamen
te 0,5 a 20 bares, por encima de la presión de vapor del
agua pura a la temperatura correspondiente. Por ejemplo,
a una temperatura de 160°C se utiliza preferiblemente una
5 presión de 8 a 10 bares. Para el ajuste de la presión sir
ve convenientemente el dióxido de carbono que se forma
durante la reacción.

Para la realización del procedimiento de acuer
do con el invento se emplean en general soluciones acuo-
10 sas de la 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína, preferi-
blemente soluciones con un contenido de 10 a 30 por cien
to de la hidantoína. En lugar de la hidantoína se puede
utilizar directamente la mezcla de reacción que resulta
en la preparación de esta hidantoína, a base de 3-metil
15 mercaptopropionaldehído, cianuro de hidrógeno, amoníaco
y dióxido de carbono.

La reacción se lleva a cabo ventajosamente en
presencia de amoníaco. Ciertamente, en el transcurso de
la reacción se forma amoníaco; no obstante, es favora-
20 ble que ya al comienzo de la reacción esté presente en
considerable extensión amoníaco y por lo tanto es con-
veniente emplear una solución de hidantoína que conten
ga amoníaco, a saber especialmente 0,1 a 2,0 moles de
amoníaco por cada mol de hidantoína.

25 Es ventajoso además utilizar una solución de

hidantoína que contenga metionina, a saber especialmen-
te alrededor de 0,1 a 5,0 moles de metionina, preferi-
blemente 0,5 a 1,5 moles de metionina, por cada mol de
hidantoína.

5 La 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-pipera-
zindiona se separa en general como sustancia sólida de
la mezcla de reacción, cuando esta es enfriada aproxima-
damente a la temperatura ambiente. La piperazindiona re-
sultante es tan pura en la mayor parte de los casos, sin
10 necesidad de tratamiento adicional, que es apropiada di-
rectamente para el tratamiento ulterior, por ejemplo pa-
ra ser transformada en metionil-metionina. Las aguas ma-
dres remanentes contienen, además de piperazindiona re-
manente, amoníaco y metionina, que se forma eventual-
15 mente como subproducto en la reacción. Las aguas madres
son utilizadas, con ventaja, en lugar de agua, para la
preparación de la solución de partida para una carga
posterior.

 Es especialmente favorable escoger un modo de
20 trabajo en el cual las aguas madres se conduzcan de mo-
do continuo en el circuito. De modo ventajoso se utili-
za en este caso directamente la mezcla de reacción que
resulta en la preparación de la hidantoína y se la ali-
menta de modo continuo dentro del circuito.

25 Observación acerca de los ejemplos:

Los volúmenes de gases indicados están calculados en condiciones normales (0°C y 1 bar). Los datos porcentuales conciernen a porcentajes en peso.

5

Ejemplo 1.

En un autoclave de 3 litros de capacidad volumétrica se mezclaron 1.150 ml de agua, que contenían disueltos 150 g de metionina, con 590 g de una solución al 29,6 por ciento, calentada a 60°C, de una 5-(2-metil-mercaptoetil)-hidantoína técnica pura. Luego la mezcla fue mantenida, con agitación durante 5 horas, a 160°C. En las primeras tres horas se alcanzaron presiones hasta de 9,5 bares, y en las dos siguientes horas se alcanzaron presiones de 7,5 a 8,5 bares. A intervalos cada uno de aproximadamente 20 minutos la presión fue disminuida por apertura de una válvula de regulación, a saber en las primeras tres horas en cada caso a 8,5 bares y en las dos siguientes horas en cada caso a 7,2 bares. En este caso se procedió de manera que sólo se desprendiese dióxido de carbono, pero no vapor de agua ni amoníaco. En total se descargaron 21,5 litros de dióxido de carbono. Al enfriar la mezcla de reacción se separó por cristalización la 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona. Esta fue filtrada con suc-

ción, digerida con 250 ml de agua a 40°C, filtrada nuevamente con succión y luego secada bajo depresión a 90°C. El rendimiento fue de 102 g, correspondientes a 78%, referido a la hidantoína empleada. Las aguas madres reunidas con las aguas de lavado fueron concentradas hasta 1150 ml bajo presión normal. Contenían 150 g de metionina y podían ser utilizadas directamente para una carga ulterior.

5

10

Ejemplo 2.

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero por apertura de la válvula de regulación se disminuyó la presión primero a 6,8 bares y seguidamente a 6,3 bares, desprendiéndose en total, además de 2,0 litros de dióxido de carbono, 6,3 de amoníaco así como vapor de agua. El rendimiento de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona fue de 36 g, correspondientes a 28%, referido a la hidantoína empleada. Las aguas madres, además de 150 g de metionina, contenían 125 g de hidantoína que no había reaccionado.

15

20

Ejemplo 3.

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero se emplearon 174 g de 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína que

25

micamente pura. En total se desprendieron 19,5 litros de dióxido de carbono. El rendimiento de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona fue de 109 g, correspondientes a 83%, referido a la hidantoína empleada.

Ejemplo 4.

Un producto obtenido en la reacción de 52 g de 3-metilmercaptopropionaldehído con 14,5 g de cianuro de hidrógeno, 14 g de amoníaco y 26 g de dióxido de carbono fue diluído con agua para formar 400 g de solución acuosa, y luego fue mantenido en un autoclave de 2 litros de capacidad volumétrica, con agitación durante cuatro horas, a 175°C. En el transcurso de este tiempo, al abrir varias veces la válvula de regulación y disminuir la presión en cada caso a 9,5 bares, se desprendieron en total 11,9 litros de dióxido de carbono. Por lo demás, se procedió como en el Ejemplo 1. El rendimiento de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona fue de 26 g, correspondientes a 40%, referido al 3-metilmercaptopropionaldehído empleado. Las aguas madres fueron concentradas a 250 ml y se utilizaron en lugar de agua para una subsiguiente carga. El rendimiento de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona

fue, en el caso de esta carga, de 54 g, correspondientes a 82%, referido al 3-metilmercaptopropional dehidro empleado.

5

Ejemplo 5.

10

15

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero en un autoclave de 2 litros de contenido volumétrico se emplearon 600 ml de agua que contenía disueltos 8,5 g de amoníaco y 75 g de metionina, con 295 g de una solución acuosa al 30 por ciento de la 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína. El rendimiento de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona fue de 56 g, correspondientes a 85%, referido a la hidantoína empleada.

20

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 26 de Junio de 1974, bajo el N° P 24 30 617.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

9.6.75.

- REIVINDICACIONES -
=====

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona, caracterizado porque se hace reaccionar 5-(2-metilmercaptoetil)-hidantoína y la reacción se lleva a cabo en presencia de agua a temperaturas entre aproximadamente 100 y 200°C y bajo presión elevada.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de la hidantoína, que contiene amoníaco.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de la hidantoína, que contiene metionina.

20 4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque las aguas madres son conducidas en circuito.

25 5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una presión que se encuentra 0,5

a 20 bares por encima de la presión de vapor del agua pura a la temperatura de la reacción.

6ª.- Procedimiento para la preparación de 3,6-bis-(2-metilmercaptoetil)-2,5-piperazindiona.

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

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

10

Madrid,

16 JUN. 1975

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

9.6.75.
MJP/.