

3. COPIA

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 669-Sp.

Int. Cl. ² : C07D//C23F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1,3-DIHI-DROGENO-HETEROCICLOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,3-dinitrógeno-heterociclos, de cinco o de seis miembros, 1,2-fusionados, así como a su empleo como agentes protectores contra la corrosión.

5

Los compuestos, en parte conocidos, tienen la fórmula

mula general



donde A significa un resto orto- o peri-arileno, en caso dado sustituido, en caso dado polinuclear, y B significa una cade-

5 na alquileo, en caso dado sustituida $-(C \begin{matrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{matrix})_n-$

donde R^1 y R^2 , en cada caso, significan hidrógeno y/o restos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, en caso dado sustituidos, y n representa un número entero de 3 a 6, especialmente de 3 a 5, o un resto 1,8-naftileno, un
10 resto 2,2'-difenileno o un resto 4,5-fenantrileno, en caso dado sustituidos.

Algunos compuestos de esta clase ya son conocidos. En especial, se trata de compuestos de fórmula I, donde B significa una cadena de hidrocarburo alifática $-(CH_2)_n-$.

15 Ya es conocido partir, para la obtención de estos compuestos, de o-nitroclorobencenos y de alquileniminas que se condensan a N-[o-nitrofenil]-alquileniminas. Estas se transforman en los 1,2-alquilenbenzimidazoles [J. Chem. Soc. 3275 (1955); J. Chem. Soc. 1666-1669 (1963)] bien directamente por reducción con $TiCl_3$ en ácido clorhídrico concentrado [Tetrahedron (Londres) 24 (1968) 12, 4581-8] o después de una
20 reducción catalítica por oxidación con ácido de Caro [Ber.

41, 682 (1908)] o con ácido peroxitrifluoroacético [J. Am. Chem. Soc. 83, 3518 (1961)], o por diazotación y descomposición térmica de la azida obtenida por la reacción según Sandmeyer, en nitrobenzoceno a 170°C. Además, el 1,2-tetrametilen-benzimidazol se obtiene en sólo un rendimiento del 16 % por condensación de nitrobenzoceno con N-litio-piperidina [Ann. 594, 159 (1955)]. Finalmente, algunos 1,2-alquilen-benzimidazoles se han obtenido por condensación ciclizante de o-fenilendiamina con hidroclozuros de iminoéster de ácido ω-halogenocarboxílico [J. Org. Chem. 27, 2165 (1962)].

Ninguno de estos métodos propuestos merece, sin embargo, consideración como base para un proceso industrialmente económico, ya que, por una parte, comprende etapas de proceso costosas y, por otra parte, suministra rendimientos muy reducidos.

Se ha descubierto ahora que los 1,3-dinitrógeno-heterociclos, de cinco o de seis miembros, 1,2-fusionados de fórmula



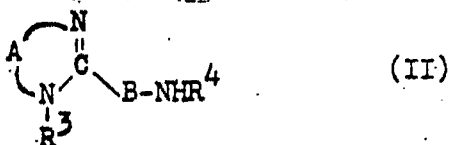
(I)

donde A significa un resto orto- o peri-arileno, en caso dado sustituido, en caso dado polinuclear, y B significa una cade-

na alquilen, en caso dado sustituida $-(C \begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix})_n-$

donde R^1 y R^2 significan especialmente hidrógeno y/o restos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, en caso dado sustituidos, y n representa un número de 3 a 6, espe-

cialmente de 3 a 5, o significan un resto 1,8-naftileno, un resto 2,2'-difonileno o un resto 4,5-fenantrileno, se pueden obtener en forma industrialmente sencilla y en buenos rendimientos, si 1,3-dinitrógeno-heterociclos de cinco y de seis miembros, conteniendo cadenas laterales de 2-(grupos ω -amino), de fórmula general



donde A y B tienen las definiciones arriba indicadas y R^3 y R^4 significan hidrógeno, alquilo inferior, cicloalquilo o aralquilo, donde, como mínimo, uno de los dos restos R^3 y R^4 debe significar hidrógeno, se disocian a temperaturas de 150 a 400°C, preferentemente en presencia de ácidos o de catalizadores ácidos.

La reacción es nueva y no era de esperar según el actual estado de la técnica.

El alcance del significado de los restos A, B, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 antes mencionados, se explica a continuación con más detalle:

Como restos 1,2- u o-arileno, en caso dado sustituidos, entran en consideración, por ejemplo, el resto 1,2-fenileno, el resto 1,2- y 2,3-naftileno, el resto 1,2- y 2,3-antracileno, el resto 1,2-, 2,3-, 3,4- y 9,10-fenantrileno, el resto 2,3- y 3,4-piridileno y el resto quinolinileno, preferentemente el resto 2,3- y 3,4-piridileno, el resto naftileno y el resto fenileno, especialmente el resto fenileno.

5 Como restos 1,8- o peri-arileno, en caso dado sustituidos, polinucleares, entran en consideración, por ejemplo, el resto 1,8-naftileno, el resto 1,9-antracileno, el resto 1,10-fenantrileno y el resto 4,5-quinolinileno, especialmente el resto 1,8-naftileno.

Como restos 2,2'-difenileno, en caso dado sustituidos, entran en consideración el resto 2,2'-difenileno, el resto 4,5-fenantrileno, el resto 4,5-fluorenileno y el resto 4,5-carbazolileno, especialmente el resto 2,2'-difenileno.

10 Como restos alifáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 entran en consideración los de cadena recta con hasta 12, preferentemente con hasta 6, en especial con hasta 4 átomos de carbono.

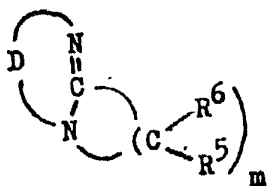
15 Como restos cicloalifáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 entran en consideración aquéllos con hasta 8 átomos de carbono, preferentemente ciclopentilo y ciclohexilo.

Como restos aralifáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 entran en consideración aquéllos con 7 a 12 átomos de carbono, preferentemente 7 a 9, en especial el resto bencilo.

20 Como restos aromáticos R^1 y R^2 , en caso dado sustituidos, entran en consideración aquellos con 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente el resto naftilo o fenilo, en especial el resto fenilo. Siempre que los restos A, B, R^1 y R^2 antes mencionados, sean restos aromáticos monovalentes y divalentes, éstos pueden estar sustituidos, por ejemplo, por halógeno (flúor, cloro, bromo, iodo), preferentemente cloro y bromo, el grupo CF_3 , un grupo alcoxi o ariloxi, un grupo dialquilamino, tal como, especialmente, alquilo inferior.

25

Con preferencia, se obtienen, según el procedimiento de la presente invención los compuestos de fórmula



5 donde D significa un resto 2,3- ó 3,4-piridileno, un resto 1,2-, 2,3- ó 1,8-naftileno o un resto 1,2-fenileno, pudiendo, estos restos, estar también sustituidos, preferentemente, por alquilo con hasta 6 átomos de carbono, R⁵ y R⁶ significan hidrógeno o alquilo con hasta 6 átomos de carbono, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo y m representa uno de los números 3, 4, 5 ó 6, pudiendo los m radicales R⁵ y m radicales R⁶ ser también diferentes.

10 Los productos de partida para el procedimiento de la presente invención son conocidos y/o se pueden obtener según procedimientos conocidos, por ejemplo, según la patente alemana 1.131.688, patente británica 1.023.793, publicación alemana DOS 2.110.227 o publicación alemana DOS 2.321.054.

15 Para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear 1,3-dinitrógeno-heterociclos de 5 ó 6 miembros, polinucleares, 2-(ω-amino-sustituidos), de fórmula II, por ejemplo, 2-(3'-aminopropil)-, 2-(3'-amino-1'-metilpropil)-, 2-(3'-amino-1',2'-dimetil-propil)-, 2-(3'-amino-3',3'-dimetil-propil)-, 2-(3'-amino-3'-etil-propil)-, 2-(3'-amino-3'-bencil-propil)-, 2-(4'-aminobutil)-, 2-(4'-amino-1'-metil-butil)-, 2-(4'-amino-3'-butil-butil)-, 2-(4'-amino-2',3'-dimetil-butil)-, 2-(4'-amino-4',4'-dimetil-butil)-, 2-(4'-amino-4'-fenil-butil)-, 2-(5'-aminopentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis-5'-metil-pentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-etilpentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-propilpentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-isopropil-pentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-butilpentil)-, 2-(5'-amino-1'-

20

25

bis 5'-isobutil-pentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-terc.butil-pentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-ciclohexil-pentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-bencil-pentil)-, 2-(5'-amino-1'-bis 5'-fenil-pentil)-, 2-(5'-amino-1',3'-dimetil-pentil)-, 2-(5'-amino-2'-etil-3'-p-clorofenil-pentil)-, 2-(5'-amino-4'-m-metoxi-fenil-pentil)-, 2-(5'-amino-2'-m-trifluormetil-fenil-pentil)-, 2-(5'-amino-3'-p-tolil-pentil)-, 2-(6'-aminohexil), 2-(3'-metil-aminopropil)-, 2-(4'-etilaminobutil)-, 2-(3'-terc.butil-amino-propil)-, 2-(5'-ciclohexilaminopentil)-, 2-(5'-bencil-amino-pentil)-, 2-(5'-fenetilaminopentil)-, 2-(o-amino-bencil)-, 2-(o-metilamino- α,α -dimetil-bencil)-, 2-(o-amino-p-dimetil-amino-bencil)-, 2-(o-aminometilfenil)-, 2-(o-propil-amino-metilfenil)-, 2-(o-amino-fenetil)-, 2-(o-isopropilamino-p-bromofenetil)-, 2-(o-amino-hexahidrofenetil)-, 2-[o-(2'-aminoetil)-fenil]-, 2-[o-(2'-metilaminoetil)-p-fluorfenil]-, 2-(o-amino-metil-fenetil)-, 2-[β '-amino-naftil-(1')]-, 2-[β '-etilamino-5'-bromo-naftil-(1')]-, 2-[α '-amino-difenilil-(2')]-, 2-[α '-amino-4'-etoxi-difenilil-(2')]-, 2-[5' amino-fenantril-(4')]-, 2-[5'-bencilaminofenantril-(4')]-benzimidazol, -4-metil-benzimidazol, -5-metil-benzimidazol, -5-fluor-benzimidazol, -5-icoro-benzimidazol, -5-metoxi-benzimidazol, -5-fenoxi-benzimidazol, -5-trifluormetil-benzimidazol, -4,6-dimetilbenzimidazol, -5-terc.butil-benzimidazol, -6-bencilbenzimidazol, -nafto-(1,2)-imidazol, -nafto-(2,3)-imidazol, -antracen-(1,2)-imidazol, -antracen-(2,3)-imidazol, -fenantren-(9,10)-imidazol, -pirido-(2,3)-imidazol, -pirido-(3,4)-imidazol, -quinolino-(2,3)-imidazol, -quinolino-(6,7)-imidazol, -perimidina, -benzperimidina, -azaperimidina y, siempre que las cadenas laterales 2-(O'-amino), arriba mencionadas, contengan un grupo amino primario, también -1-metil-benzimidazol-, -1-etil-benzimidazol, -1-terc.butil-benzimidazol, -1-ciclohexilbenz-

imidazol, -1,4-dimetilbenzimidazol, -1-bencil-5-metilbenzimidazol, -1-fenetil-5-trifluormetilbenzimidazol, -1-etil-naftimidazol, -1-sec.butil-perimidin y -1-bencil-benzperimidina.

5 Si bien, el procedimiento de la presente invención se puede realizar, en caso dado, también sin la adición de un catalizador, es ventajoso emplear, para la disociación térmica, ácidos o catalizadores ácidos.

10 Como ácidos entran en consideración, para el procedimiento de la presente invención, cualquier ácido arbitrario. Por ejemplo, se pueden emplear: ácidos minerales, tales como hidrácidos halogenados, especialmente ácido clorhídrico y bromhídrico, ácido sulfuro, bisulfatos, especialmente de los metales alcalinos, ácido fosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bórico, ácido tetrafluorbórico; ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos, tales como ácido metanosulfónico, ácido 15 hexanosulfónico, ácido dodecanosulfónico, ácido ciclohexanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido paraclorobencenosulfónico, ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácidos naftaleno-disulfónicos; 20 ácidos fosfóricos y fosfínicos alifáticos y aromáticos, tales como ácido ciclohexilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido dimetilfosfínico.

25 Asimismo, se pueden emplear también ácidos Lewis, por ejemplo, cloruro de cinc(II), cloruro de estaño(II) y trifluoruro de boro, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio.

30 Como catalizadores ácidos se pueden emplear las tierras de sílice y de blanqueo activadas con ácido, tales como montmorrillonita, silicoaluminatos y gel de sílice, entendiéndose por tierras de sílice materiales finamente parti-

culados, que contienen ácido silícico y/o óxido de aluminio. Tales tierras de sílice y de blanqueo se pueden activar en forma conocida mediante tratamiento con ácidos (Chemie für Labor und Betrieb, 1956, página 422; Ullmann, 3ª edición, tomo 9, página 271 y siguientes; tomo 8, páginas 801 a 804), pudiéndose emplear para esto ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido perclórico o ácido fluorhídrico.

Asimismo, se pueden emplear intercambiadores de iones ácidos, naturales o sintéticos, tales como zeolitas o resinas intercambiadoras, entendiéndose bajo resinas intercambiadoras las resinas insolubles que se componen de polímeros inertes 2- ó 3 dimensionalmente reticulados, que están sustituidos por grupos reactivos, tales como grupos fosfóricos, fosfónicos, sulfúricos o sulfónicos.

En especial, se pueden emplear aquellas resinas que contienen un grupo ácido sulfónico por cada 0,5 a 2 unidades monómeras de la resina (Ullmann, 3ª edición, tomo 8, páginas 806 a 822, especialmente página 816; patente alemana 915.267).

Asimismo, es posible emplear tamices moleculares activados con ácido; siendo igualmente posible el empleo de mezclas de los ácidos antes mencionados y/o tierras de sílice y de blanqueo activadas con ácido y/o intercambiadores de iones ácidos.

La cantidad del ácido así como de catalizador ácido que se emplea en el procedimiento de la presente invención, se puede variar entre límites muy amplios. Por lo general, se empleará por mol del compuesto de fórmula II una cantidad

0,0001 a 2 veces equivalente de ácido, pero tampoco son críticos excesos mayores.

Se pueden emplear, tanto cantidades catalíticas, como también estequiométricas de ácido.

5. Si se emplean sólo cantidades catalíticas de ácido, entonces éstas pueden ascender, por lo general, a 0,0001 hasta unos 0,2, especialmente unos 0,01 a unos 0,1 equivalentes de ácido por mol de compuesto de partida de fórmula II empleado.

10 Si el procedimiento de la presente invención se efectúa con cantidades de ácido aproximadamente estequiométricas, se pueden emplear desde 0,8 hasta unos 2,5, especialmente 1 hasta unos 2 equivalentes de ácido por mol de compuesto de partida de fórmula general II. Ventajosamente se emplean
15 cantidades de ácido aproximadamente estequiométricas si, como producto del procedimiento, se quiere obtener, por ejemplo, una sal o un compuesto de adición de ácido del producto del procedimiento de fórmula general I.

20 La cantidad en catalizador ácido se encuentra, por lo general, entre aproximadamente 0,1 a 200 % en peso, preferentemente entre aproximadamente 1 y 25 % en peso, referido al compuesto de partida de fórmula II.

25 Las temperaturas de reacción dependen de la reactividad o bien de la labilidad de los productos de partida II. Por lo general, se encuentran entre 150 y 400°C, preferentemente entre 180 y 350°C, en especial entre unos 200 y 300°C.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar tanto en forma discontinua (en tandas), como también en forma continua, en la fase de pié o también en fase gaseo-

sa. Aquí se puede seleccionar la presión, por lo general, en forma arbitraria; se puede trabajar a presión normal, a presión más reducida, pero también a presión más elevada.

5 Una forma de ejecución general del procedimiento de la presente invención, consiste, por ejemplo, en mezclar el compuesto de partida de fórmula II, en caso dado diluido en un disolvente inerte, ventajosamente con ácido o catalizador ácido, calentar, en caso dado, bajo protección con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, en caso dado, bajo agitación, a la temperatura de reacción y mantenerle a la temperatura de reacción hasta que haya completado la disociación de amoníaco o alquilamina o bien aralquilamina. La disociación térmica de la amina, así como, en caso dado, su eliminación de la mezcla de reacción, se pueden fomentar aquí mediante aplicación de vacío o conduciendo un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

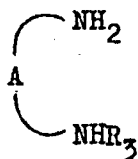
10 En una variante continua del procedimiento de la presente invención, se conduce, por ejemplo, el producto de partida de fórmula II, en caso dado diluido en gas inerte o en un disolvente inerte, en forma líquida o gaseosa a la temperatura de reacción deseada a través del catalizador ácido que se encuentra en un lecho fijo o arremolinado.

25 Terminada la reacción se aísla y/o purifica la mezcla de reacción en la forma usual, por ejemplo, por destilación fraccionada y/o recristalización. Aquí puede ser ventajoso, especialmente al emplear mayores cantidades de ácido, neutralizar el ácido empleado antes de aislar el producto de reacción. Para ello se pueden emplear, en forma en sí conocida, las soluciones acuosas de los hidróxidos, carbonatos e hidrógenocarbonatos de los metales alcalinos y/o alcalino-térricos.

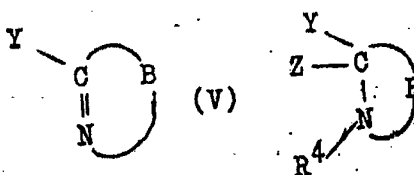
Una ejecución ventajosa del procedimiento de la presente invención, empleando cantidades catalíticas de ácidos o catalizador ácido, consiste en emplear varias veces el ácido o el catalizador ácido. Para ello, se retira, una vez terminada la reacción, el producto de reacción, por ejemplo, por destilación y al residuo de destilación que contiene el ácido o el catalizador ácido, se le agrega simplemente, de nuevo, el producto de partida a emplear en la cantidad correspondiente.

Una forma de ejecución especialmente ventajosa del procedimiento de la presente invención, consiste en no agregar el producto de partida de fórmula general II como tal, sino preparar éste "in situ" y transformarle, sin aislamiento intermedio, por disociación térmica, ventajosamente en presencia de ácidos o catalizadores ácidos, según una de las formas de ejecución arriba mencionadas, en el producto final deseado de fórmula general I.

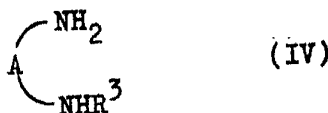
Para la obtención "in situ" de los productos de partida II, se condensan, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.110.227, orto- o peri-arilendiaminas de fórmula (IV)



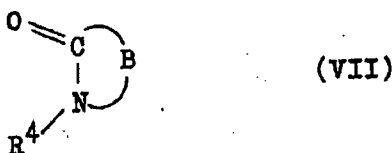
con derivados de lactima reactivos (V) o derivados de lactama (VI)



5 donde A, B, R³ y R⁴ tienen los significados arriba indicados e Y significa halógeno, -OR⁵ o SR⁵ y Z tiene el mismo significado que Y o significa -OPCl₄, -OPOCl₂, -OPCl₂, -OSO₂Cl, -OSO₂R⁵, OCOCl u OCOR⁵, cuando Y significa cloro, donde R⁵ significa un resto alquilo o arilo, o, en especial, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.321.054, orto- o peri-arilendiaminas (IV)

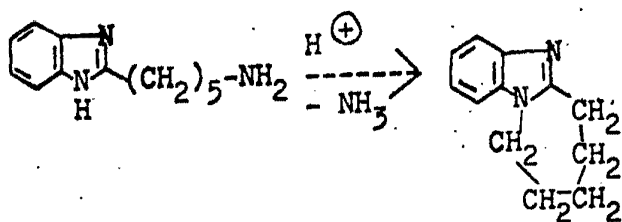


10 con lactamas (VII)

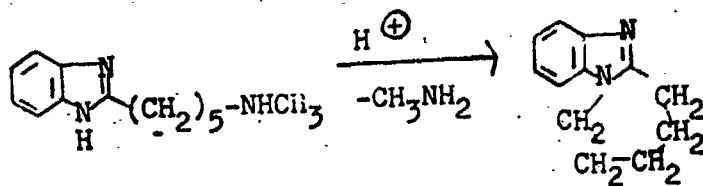


15 donde A, B, R³ y R⁴ tienen los significados arriba indicados, preferentemente en presencia de ácidos o catalizadores ácidos a temperaturas de unos 100 a 300°C.

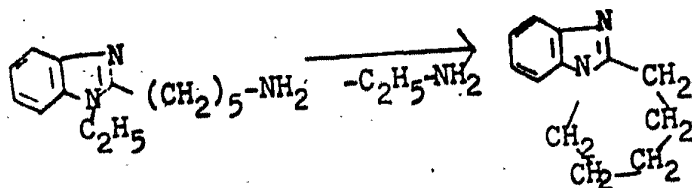
El procedimiento de la presente invención se explica en el ejemplo de la disociación de 2-(5'-aminopentil)-benzimidazol mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Si se parte de 2-(5'-metilaminopentil)-benzimidazol, vale el esquema siguiente:



5 y en la disociación térmica de 2-(5'-aminopentil)-1-etilbenzimidazol, en forma correspondiente:



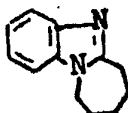
10

Los compuestos que se pueden obtener según el procedimiento de la presente invención, representan excelentes agentes protectores y agentes sinérgicos contra la corrosión para sistemas puramente acuosos, acuoso-alcohólicos, alcohólicos, (mineral)oleginosos, así como para emulsiones de aceite en agua o emulsiones de agua en aceite; por ejemplo, se emplean para intercambiadores térmicos (circuitos de re-

frigeración o de calentamiento), aceites para motores, aceites para máquinas taladradoras y cortadoras, decapados, tuberías de aciete (mineral) y similares (véanse los ejemplos 13-14). Se pueden emplear, por ejemplo, en sistemas acuosos, alcohólicos en las zonas de temperatura desde -40 a 120°C y en los sistemas compuestos de aceites en la zona de temperaturas desde -40 a 300°C en concentraciones de 1 a 2000 ppm, preferentemente de 50 a 300 ppm.

Ejemplo 1 a

203 g (1 mol) de 2-(5'-aminopentil)-benzimidazol se funden bajo agitación. Se lleva la temperatura a 300°C , con lo que comienza lentamente a disociarse amoníaco, y se mantiene durante 15 horas a $300-310^{\circ}\text{C}$. En la destilación fraccionada en vacío, efectuada a continuación, se obtienen, además de 75 g (40,3 % de la teoría), de 1,2-pentametenbenzimidazol del p.eb._{0,05} $145-148^{\circ}\text{C}$ y p.f. 126°C , 70 g (34,5 %) de producto de partida del p.eb._{0,05} $210-215^{\circ}\text{C}$. En el matraz que dan 42 g de residuo de destilación resinoso.



Ejemplo 1 b

A 203 g (1 mol) de 2-(5'-aminopentil)-benzimidazol se agregan 5 g de ácido metanosulfónico, la mezcla se calienta, bajo agitación, en el plazo de una hora a 300°C y se mantiene durante unas 10-15 horas a $300-320^{\circ}\text{C}$, hasta terminar el desarrollo de NH_3 . En la destilación fraccionada de la mezcla de reacción, efectuada a continuación, se obtienen 159 g

(85,4 % de la teoría) de 1,2-pentametilen-benzimidazol del p.eb._{0,05} 145-148°C y p.f. 126°C, en forma de cristales incoloros al recrystalizar en tres partes de éster acético.

Ejemplo 1 c

5 74,5 g (0,5 moles) de hidrocioruro de caprolactama y 60 g (0,55 moles) de o-fenilendiamina, se funden bajo agitación y bajo nitrógeno; la disociación de H₂O comienza a unos 180°C. La temperatura de la mezcla de reacción se aumenta en el plazo de 5 horas lentamente a 300°C. A continuación, se
10 vierte la fusión en 750 cc de agua, se pone alcalina con unos 75 g de NaOH al 45 % y la fase orgánica se recoge, mediante agitación, con unos 500 cc de CH₂Cl₂. Después de secar sobre Na₂SO₄, se concentra bajo presión más reducida y se destila fraccionalmente en vacío a la bomba de aceite. De esta manera
15 se obtienen 73,5 g (79 % de la teoría) de 1,2-pentametilen-benzimidazol, en forma de cristales bastos, casi incoloros del p.eb._{0,05} 145°C y p.f. 126°C, después de recrystalizar en tres partes de éster acético.

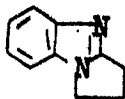
Ejemplo 1 d

20 Una mezcla de 57 g (0,5 moles) de caprolactama, 99 g (0,5 moles) de N-bencil-o-fenilendiamina y 7 g de ácido metanosulfónico, se calienta bajo agitación, bajo nitrógeno, a 200°C, la temperatura se sube entonces, en el transcurso de 1 1/2 horas, a 250°C, separándose a través de un puente por
25 destilación el agua de condensación. En el plazo de otras 2 horas se aumenta la temperatura a 320°C y se mantiene aún durante 3 horas a 320-340°C, destilándose la bencilamina. En la ulterior destilación del residuo que queda, se obtienen 60 g

(64,5 % de la teoría) de 1,2-pentametilbenzimidazol del p.eb._{0,05} 145°C y p.f. 126°C.

Ejemplo 2 a

176 g (1 mol) de 2-(3'-aminopropil)-benzimidazol se mezclan con 30 g de catalizador K20 (montmorillonita activa-
5 se calienta en el plazo de una hora, bajo agitación, a 300°C, a partir de 160°C comienza a desarrollarse NH₃, y se mantiene durante 10 horas a 290-310°C. En la destilación a continua-
10 ción bajo presión reducida, se obtienen 120 g (76 % de la teoría) de 1,2-trimetilbenzimidazol del p.eb._{0,25} 148-150°C y p.f. 118°C, después de recristalizar en tres partes de éster acético.



15 Ejemplo 2 b

A 176 g (1 mol) de 2-(3'-aminopropil)-benzimidazol se agregan 10 g de ácido metafosfórico, se calienta bajo agi-
tación a unos 300°C y se mantiene durante 12 horas a esta temperatura. A continuación, se destila bajo presión reducida
20 y se obtienen 135 g (85,4 % de la teoría) de 1,2-trimetilbenzimidazol del p.eb._{0,2} 148 a 150°C y p.f. 118°C, después de recristalizar en tres partes de éster acético.

Ejemplo 2 c

25 La mezcla de 128 g (1,5 moles) de pirrolidona, 180 g (1,66 moles) de o-fenilendiamina y 30 g de H₃PO₄ al 85 %

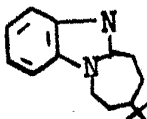
se funde bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima; a partir de una temperatura, en el pie, de 175°C comienza la disociación de agua. En el transcurso de 4 horas se lleva lentamente a 300°C y se mantiene durante 2 horas a esta temperatura; se desarrollan así unos 45 g de agua conteniendo NH₃ así como gas de NH₃. La fusión se vierte en unos 2 l de agua, se pone alcalina (pH 14) mediante adición de lejía sódica al 45 % y la fase orgánica se recoge por agitación con 1000 cc de CH₂Cl₂. Después de concentrar por evaporación bajo presión reducida, se destila fraccionadamente el residuo en vacío a la bomba de aceite y se obtienen 176 g (74,1 % de la teoría) de 1,2-trimetilen-benzimidazol del p.eb._{0,2} 144-146°C y p.f. 118°C, después de recristalizar en dos partes de éster acético.

15 Ejemplo 2 d

75 g (0,75 moles) de N-metilpirrolidona, 90 g (0,83 moles) de o-fenilendiamina y 15 g de H₃PO₄ al 85 % se funden, bajo nitrógeno y agitación, comenzando a partir de 180°C la disociación de agua. Se calienta en el transcurso de 8 horas lentamente a 300°C, obteniéndose a partir de los 200°C, con más fuerza a partir de los 230°C, además de H₂O, también metilamina. Se mantiene aún durante 2 horas a 300°C, la fusión se deja enfriar algo y se introduce y agita en una mezcla de 100 g de NaOH al 45 % y 1500 cc de agua y la fase orgánica se recoge en unos 700 cc de CH₂Cl₂. Continuando la elaboración análogo al ejemplo 2 c, se obtienen 85,5 g (72 % de la teoría) de 1,2-trimetilenbenzimidazol (idéntico al obtenido según el ejemplo 2 c).

Ejemplo 3 a

52 g (0,2 moles) de 2-(5'-amino-3'-terc.butil-pentil)-benzimidazol se funden, bajo agitación, junto con 5 g de ácido metanosulfónico. Mientras se conduce nitrógeno a través de la fusión, se eleva la temperatura a 290-295°C y se mantiene durante 5 horas a esta temperatura hasta terminar la disociación de amoníaco. En la ulterior destilación en vacío se obtienen 45 g (92,7 % de la teoría) de 1,2-(3'-terc.butil-pentametilen)-benzimidazol del p.eb._{0,1} 164°C y p.f. 143°C, después de recristalizar en tres partes de éster acético.



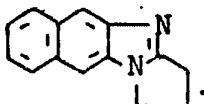
Ejemplo 3 b

Una mezcla de 169 g (1 mol) de 4-terc.butilcaprolactama, 119 g (1,1 moles) de o-fenilendiamina y 15 g de ácido bencensulfónico, se funde agitando bajo nitrógeno. Se separan así, en el plazo de unas 4 horas a una temperatura del pié de 200-230°C, unos 18 g de agua. La temperatura se sube en 3 horas a 315°C, conduciendo nitrógeno a través de la fusión y, después, se mantiene aún durante 2 horas a esta temperatura. A continuación, se destila fraccionadamente en vacío y se obtienen 221 g (91,2 % de la teoría) de 1,2-(3'-terc.-butil-pentametilen)-benzimidazol; al recristalizar se obtienen cristales incoloros del p.f. 143°C y p.eb._{0,1} 164°C.

Ejemplo 4

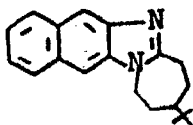
La mezcla de 79 g (0,5 moles) de 2,3-naftilendiamina, 42,5 g (0,5 moles) de pirrolidona y 10 g de ácido fosfórico

al 85 %, se calienta agitando bajo nitrógeno, comenzando a destilar agua a los 200-220°C. En el plazo de 5 horas se calienta a 280°C y se mantiene aún durante 5 horas a esta temperatura. En la destilación fraccionada a continuación, en vacío, se obtienen 65 g (62,5 % de la teoría) de 1,2-trimetilenaftimidazol del p.eb._{0,05} 215-220°C y p.f. 191°C (después de recristalizar en tres partes de éster acético).



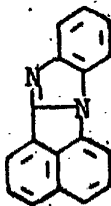
Ejemplo 5

En la mezcla fundida de 34,5 g (0,5 moles) de 4-terc.butil-caprolactama y 119 g (0,75 moles) de 2,3-naftilendiamina, se introducen a 100-200°C 20 g de gas HCl. A continuación se calienta agitando, bajo nitrógeno a 250°C y se mantiene durante 5 horas a esta temperatura, separándose a través de un puente por destilación 9 g de agua. Se pulveriza la fusión después de enfriar, se agita fuertemente con una mezcla de 100 g de lejía sódica al 45 % y 400 cc de agua bajo adición de 1000 cc de CH₂Cl₂. Después de separar la fase orgánica, secar sobre Na₂SO₄, se concentra, bajo presión reducida, y en la destilación fraccionada se obtienen 85 g (58,2 % de la teoría) de 1,2-(3'-terc.butil-pentametilenaftimidazol del p.eb._{0,05} 230-233°C y p.f. 182°C (después de recristalizar en dos partes de acetato de butilo).



Ejemplo 6

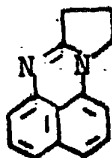
La mezcla de 85 g (0,5 moles) de naftolactama,
59,4 g (0,55 moles) de o-fenilendiamina y 15 g de ácido fosfó-
rico al 85 % se funde agitando bajo nitrógeno. Se separan así
5 por destilación, a partir de 180°C, en total, 8,5 g de agua
de la mezcla de reacción. Se sube la temperatura en el trans-
curso de 2 horas a 300°C y se mantiene aún durante unas 4
horas a esta temperatura. En la destilación fraccionada a con-
tinuación se obtienen 91 g (75 % de la teoría) de 1,2-nafti-
10 len-(1',8')-benzimidazol, en forma de cristales marrones del
p.eb._{0,1} 232-234°C y p.f. 132°C (después de recristalizar en
tres partes de isopropanol).



Ejemplo 7

15 83 g (0,53 moles) de 1,8-naftilendiamina, 43 g
(0,5 moles) de pirrolidona y 15 g de H₃PO₄ al 85 % se mezclan
y la mezcla se funde agitando bajo nitrógeno y, a una tempera-
tura del pié de 150 a 285°C, se separan por destilación, en
el transcurso de 4 horas, unos 17 g de agua, mezclada con
20 amoníaco. Se mantiene aún durante 2 horas a 285°C, la fusión
se agita entonces en 500 cc de agua de hielo, con 50 g de le-
jía sódica al 45 % se pone alcalino y se agita con 500 cc de
cloruro metilénico. Después de separar por succión se obtienen
75 g de cristales oscuros y, después de concentrar por evapo-
25 ración la fase clorurometilénica, otros 30 g. La destilación

fraccionada en vacío suministra 46 g (44,3 % de la teoría) de 1,2-trimetilenperimidina; cristales verdosos del p.eb. 0,04 210-213°C y p.f. 141°C (después de recrystalizar en ocho partes de éster acético).

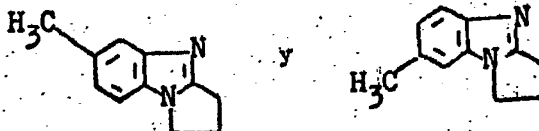


5

Ejemplo 8 a

41 g (0,2 moles) de 2-(3'-metilaminopropil)-5-metil benzimidazol y 2,5 g de ácido metanosulfónico se calientan agitando bajo nitrógeno durante 10 horas a 300-320°C, evacuándose a través de la cabeza la metilamina gaseosa. En la destilación fraccionada a continuación se obtiene una mezcla de los dos isómeros del 5-metil- así como 6-metil-1,2-trimetilen benzimidazol; aceite viscoso que solidifica en forma cristalina del p.eb. 0,2 143-145°C, el rendimiento asciende a 25 g (72,5 % de la teoría).

15



Ejemplo 8 b

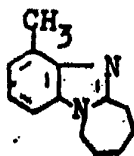
La misma mezcla de isómeros como en el ejemplo 8 a, se obtiene si 64 g (0,75 moles) de pirrolidona, 98 g (0,8 moles) de 3,4-diaminotolueno y 15 g de ácido fosfórico al 85 %, se calienta agitando bajo nitrógeno en el transcurso de 6 horas, lentamente, desde unos 150°C a 300°C, con lo que destilan

20

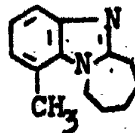
unos 21 g de agua amoniacal y, después, se mantiene aún duran-
te 3 a 4 horas a 300°C, hasta terminar la disociación de amo-
niaco. A continuación, se separa el producto de reacción por
destilación en vacío, al residuo de destilación se le agregan
de nuevo, 64 g de pirrolidona y 98 g de 3,4-diaminotolueno y
se procede como arriba descrito. En la re-destilación de los
destilados reunidos de ambos preparados, se obtienen 183 g
(70,9 % de la teoría) de la misma composición como en el ejem-
plo 8 a; p.eb._{0,3} 147-148°C.

Ejemplo 9

97,5 g (0,5 moles) de dihidrocloruro de 2,3-diamino-
tolueno se mezclan con 56,5 g (0,5 moles) de caprolactama y,
en un baño de aceite, se funde agitando bajo nitrógeno. Se
calienta en el plazo de 2 horas de 180 a 275°C, destilándose
9,5 g de agua. Se mantiene aún durante 6 horas a 300-310°C,
la fusión oscura se introduce y agita en unos 500 cc de agua,
se recubre con 500 cc de CH₂Cl₂, se agregan unos 100 g de le-
jía sódica al 45 % hasta tener reacción alcalina y se agita.
La fase CH₂Cl₂ suministra, después de secar sobre Na₂SO₄ y
concentrar bajo presión reducida, 109 g de un aceite viscoso
que en la destilación fraccionada suministra una mezcla de
ambos benzimidazoles isómeros 4-metil- así como 7-metil-1,2-
pentametilenbenzimidazol; aceite viscoso marrón del p.eb._{0,3}
154-155°C, el rendimiento asciende a 72,5 g (72,5 % de la teo-
ría).

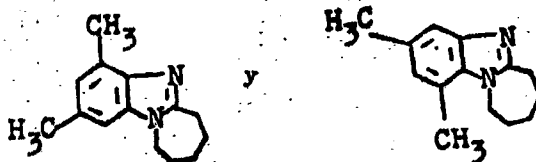


y



Ejemplo 10

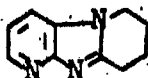
La mezcla de 105 g (0,5 moles) de dihidrocloruro de 4,5-diamino-1,3-dimetilbenceno y 56,5 g (0,5 moles) de caprolactama, se calienta bajo nitrógeno en un baño de aceite. Tan pronto como la fusión semicristalina, a unos 170°C, se pueda agitar, se comienza con la agitación y se mantiene, primeramente durante 5 horas a 170-200°C, durante 5 horas a 250-300°C y durante 5 horas a 310°C. Se destilan así aproximadamente unos 13 g de agua. A continuación, se introduce y agita la fusión en unos 500 cc de agua, se pone alcalino con 150 g de NaOH al 45 % y la fase orgánica se recoge, mediante repetidas agitaciones, con un total de unos 750 cc de CH₂Cl₂. Después de secar sobre Na₂SO₄ se concentra bajo presión reducida y el aceite oscuro que queda se destila fraccionadamente en vacío (108 g). Se obtiene una mezcla de los dos isómeros 4,6-dimetil-1,2-pentametilbenzimidazol y 5,7-dimetil-1,2-pentametilbenzimidazol, aceite viscoso marrón amarillento del p.eb._{0,3} 168-170°C. El rendimiento asciende a 81,7 g (76,3 % de la teoría).



Ejemplo 11

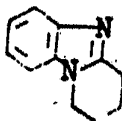
11 g (0,1 mol) de 2,3-diaminopiridina se calientan bajo nitrógeno junto con 8,5 g (0,1 mol) de pirrolidona y 5 g de ácido fosfórico al 85 %; a 150°C se disocia agua y también amoníaco. La temperatura se aumenta en el plazo de 6 horas de 150 a 250°C, obteniéndose 1,9 g de destilado acuoso.

Después de enfriar se trata la mezcla de reacción con 150 cc de lejía sódica 2-n, se agita con unos 300 cc de CH_2Cl_2 , se concentra bajo presión reducida y se destila en vacío. De esta manera, se obtienen 8,1 g (50,9 % de la teoría) de 1,2-tri
5 metilen-pirido/2,3-d/imidazol, como cristales incoloros del p.eb. 0,3 162-168°C y p.f. 185°C.



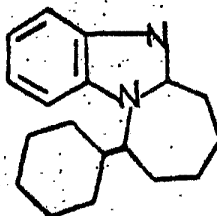
Ejemplo 12

198,5 g (2 moles) de piperidona-2 y 238 g (2,2 moles) de o-fenilendiamina, se funden junto con 30 g de ácido
10 fosfórico al 85 % bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima; a partir de 170°C de temperatura interior comienza la disociación de agua. En el transcurso de 5 horas se calienta lentamente a 320°C y se mantiene aún durante 2 horas a 320°C,
15 hasta terminar el desarrollo de NH_3 . A continuación, se separa por destilación en vacío a la bomba de aceite a unos 130-200°C/0,2 Torr todas las partes volátiles del residuo (unos 60 g), se agregan al residuo de destilación, que contiene aún el ácido fosfórico, de nuevo, 198,5 g (2 moles) de piperidona-2 y 238 g (2,2 moles) de o-fenilendiamina y se procede, de
20 nuevo, como arriba indicado. Este modo de trabajo se repite aún dos veces y, entonces, se redestila fraccionalmente el destilado total que proviene de los cuatro preparados de 2 moles. De esta manera, se obtienen 1145 g (83,2 % de la teoría) de 1,2-tetrametilenbenzimidazol del punto de ebullición
25 147-149°C/0,3 Torr y el punto de fusión de 106°C, después de recristalizar en dos partes de éster acético.



Ejemplo 13

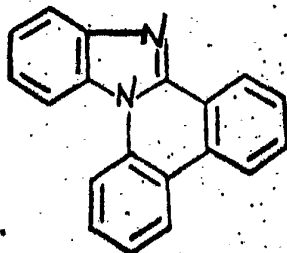
197 g (1 mol) de 6-ciclohexilouprolactama, 108 g (1 mol) de o-fenilendiamina y 15 g de H_3PO_4 al 85 % (el resto agua), se mezcla y, agitando, se funde conduciendo nitrógeno por encima. A partir de $190^\circ C$ comienza la disociación de agua. Se mantiene aún durante 3 horas a $200-230^\circ C$, separándose así unos 20 g de agua y, en el transcurso de 2 horas se sube la temperatura a $300^\circ C$. Después de otras 8 horas a $300-320^\circ C$, se destila fraccionadamente en vacío a la bomba de aceite y se obtienen 86 g (32 % de la teoría) de 1,2-(1'-ciclohexilpentametilen)-benzimidazol como aceite viscoso casi incoloro del punto de ebullición $203-205^\circ C/0,2$ Torr.



Ejemplo 14

97,6 g (0,5 moles) de fenantridona, 60 g (0,55 moles) de o-fenilendiamina y 15 g de H_3PO_4 al 85 % (el resto agua) se mezclan y se funden bajo nitrógeno. A partir de $200^\circ C$ comienza la disociación de H_2O . La temperatura se aumenta bajo agitación, lentamente, en el transcurso de 6 horas a $300^\circ C$ y se mantiene aún durante 8 horas a $300-330^\circ C$. En el transcurso de este tiempo se han separado por destilación unos 12 g de H_2O . A continuación, se destila fraccionadamente en vacío a la bomba de aceite y se obtienen 77 g (57,5 % de la teoría) de benzimidazo-[1,2-f]-fenantridina del punto de ebullición

227°C/0,4 Torr y punto de fusión 153°C, como cristales casi incoloros (después de recrystalizar en cinco partes de etanol).



5 Ejemplo 15

Comprobación de la corrosión de cobre.

Comprobación efectuada según DIN 51 759.

10 Las chapas de ensayo, chapas de cobre de 13 x 75 x 2 mm, se pulen con tela esmeril de la granulación 00, a continuación se desengrasan con una mezcla de alcohol/benceno. Se secan entonces las chapas con una tela de lino. Las chapas de prueba así tratadas previamente se pesan y, a continuación, se recubren en un cilindro de medición de 50 cc con 40 cc de la solución a comprobar. Los cilindros de medición se colocan entonces durante 3 horas en un armario secador
15 calentado a 50 ó bien 80°C.

Después del ensayo se desengrasan las chapas, se muestrean ópticamente y se pesan. Como aceite se emplea aceite de husillo 16 en el que, a 80°C, se disolvieron 1.000 ppm
20 de flor de azufre.

El desactivador de cobre se agrega en concentraciones entre 100 y 500 ppm.

Para la práctica solamente son adecuados aquellos

inhibidores que, independientemente de un buen efecto protector del cobre, se puedan disolver bien hasta en 1.000 ppm en aceite mineral hasta 80°C. Además, los inhibidores deben ser termoestables hasta 300°C.

Tabla 1

Ensayos de aceite a 50°C en aceite de husillo con 1000 ppm de azufre

Inhibidor	Concentración de aplicación en ppm	Aumento en peso de las chapas de cobre en mg	Aspecto de las chapas de cobre	de la solución
1,2-pentametilenzimidazol	100	-	Huellas de revestimiento negro	clara
	200	0,50	idem	"
	500	0,25	casi invariado	"
Inhibidor usual en el mercado	100	4,2	revestimiento negro	"
	200	4,0	idem	"
	500	1,5	Huellas de revestimiento negro	"
Sin inhibidor	-	2,0	Revestimiento negro	"

Tabla 2

Ensayos de aceite a 80°C en aceite de husillo con 1.000 ppm de azufre

Inhibidor	Concentración de aplicación en ppm	Aumento en peso de las chapas de cobre en mg	Aspecto de las chapas de cobre de la solución	
1,2-trimetilbenzimidazol	100	0,5	casi invariado	clara
1,2-tetrametilbenzimidazol	100	1,5	huellas de revestimiento negro	"
1,2-pentametilbenzimidazol	100	-	algo de revestimiento negro	"
	200	-	huellas de revestimiento negro	"
	500	1,0	idem	"
Inhibidor usual en el mercado	100	8,0	fuerte revestimiento negro	"
	200	8,0	idem	"
	500	3,5	algo de revestimiento negro	"
Sin inhibidor	-	3,0	fuerte revestimiento negro	"

Ejemplo 16

Comprobación de los inhibidores de la corrosión en formulaciones protectoras contra la congelación o bien protectoras contra la corrosión.

5 Se comprobó según ASTM-D-1384-70

Los siguientes paquetes de protección anticorrosiva se comprobaron en una concentración de aplicación de un 1,65 % en peso en los ejemplos a - f:

10	Benzoato sódico	66,05 % en peso
	Nitrito sódico	6,65 % en peso
	Borax	13,8 % en peso
	Sosa	7,85 % en peso
	Silicato sódico	0,25 % en peso
	Nitrato sódico	4,9 % en peso
15	Derivado de benzimidazol	0,5 % en peso

Los siguientes derivados de benzimidazol se emplearon en los ejemplos siguientes:

	Ejemplos a y d	1,2-pentametilen-benzimidazol
	b y e	1,2-trimetilen-benzimidazol
20	c y f	1,2-tetrametilen-benzimidazol
	g	agente protector contra la congelación usual en el mercado (compuesto de 0,05 % de nitrito sódico, 3,5 % de borax y silicato sódico)

Tablas

25 Comprobación según ASTM-D-1384-70

Los números en las tablas indican las pérdidas en peso apreciadas, calculadas en g/m^2 .

	<u>Ejemplo</u>			
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>g</u>
Cobre	0,6	1,0	0,4	0,7
Estaño de soldadura	0,4	2,2	3,5	2,7
Latón	0,4	0,0	0,4	1,2

	<u>Ejemplo</u>			
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>g</u>
Hierro fundido	+0,6	0,3	+1,2	0,6
Acero	+0,8	0,8	0,2	1,0
Silumina	0,1	7,8	1,1	1,5

5 La apreciación óptica dió al emplear los productos según a a f, una capa cerrada gris a negra formada por pasiva-
ción. En el ejemplo comparativo g se observó corrosión de
intersticios, picado y granulado.

Medio: agua corrosiva según ASTM-D-1384-70 sin constituyente glicólico.

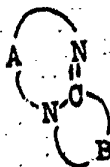
10 Los números en la tabla indican las pérdidas de peso halladas calculadas en g/m^2 .

	<u>Ejemplo</u>		
	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
Cobre	1,0	0,0	0,2
Estaño de soldadura	1,1	2,0	2,2
Latón	+1,6	0,4	0,8
Hierro fundido	5,7	+0,2	+0,8
Acero	+2,6	+0,6	+0,4
Silumina	0,0	4,8	6,3

N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el in-
10 vento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P. 24 35 406.1, de fecha de 23 de julio de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1,3-DIHI-DROGENO-HETEROCICLOS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la obtención de 1,3-dihidrógeno-heterociclos de cinco o de seis miembros, 1,2-fusionados, de fórmula

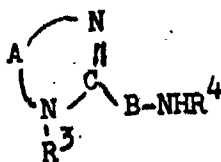


20 donde A significa un resto orto- o peri-arileno, en caso dado sustituido, en caso dado polinuclear, y B significa una

cadena alquileno, en caso dado sustituida $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ C \\ R^2 \end{array} \right)_n$

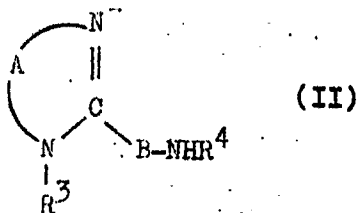
donde R^1 y R^2 , en cada caso, significan hidrógeno y/o restos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, en

caso dado sustituidos, y n representa un número entero de 3 a 6, especialmente de 3 a 5, o un resto 1,8-naftileno, un resto 2,2'-difenileno o un resto 4,5-fenantrileno, en caso dado sustituidos, caracterizado porque 1,3-dinitrógeno-heterociclos, de cinco o seis miembros, que contienen cadenas laterales de 2-(grupos ω-amino), de fórmula general



donde A y B tienen los significados arriba indicados y R³ y R⁴ significan hidrógeno, alquilo inferior, cicloalquilo o aralquilo, donde, como mínimo, uno de los dos restos R³ y R⁴ ha de significar hidrógeno, se disocian a temperaturas de 150 a 400°C, preferentemente en presencia de ácidos o de catalizadores ácidos.

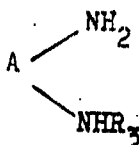
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en lugar de los compuestos de fórmula general



donde A, B, R³ y R⁴ tienen los significados indicados en la reivindicación 1, se emplean sus productos previos, los compuestos de fórmulas

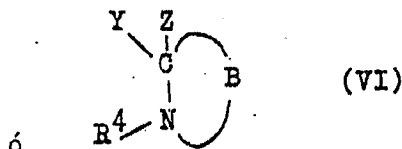
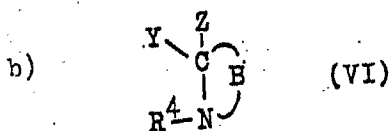
20

a)

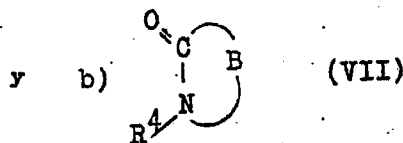
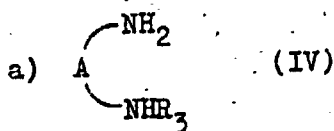


(IV)

y



5 donde A, B, R³ y R⁴ tienen los significados indicados en la reivindicación 1 e Y significa halógeno, -OR⁵ o -SR⁵ y Z tiene el mismo significado como Y, o significa -OPCl₄, -OPOCl₂, -OPCl₂, -OSO₂Cl, -OSO₂R⁵, -OCOCl o -OCOR⁵, cuando Y significa cloro, donde R⁵ significa un resto alquilo o arilo, o los compuestos de las fórmulas



10 donde A, B, R³ y R⁴ tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y los compuestos de fórmula II se preparan in situ y se siguen reaccionando sin aislamiento intermedio.

15 3.- Procedimiento para la obtención de 1,3-dihidrógeno-heterociclos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUL. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEVEDO Y MUDET
P. F. Elmadari L. García Fernández

