

PATENTE DE INVENCION

442473

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

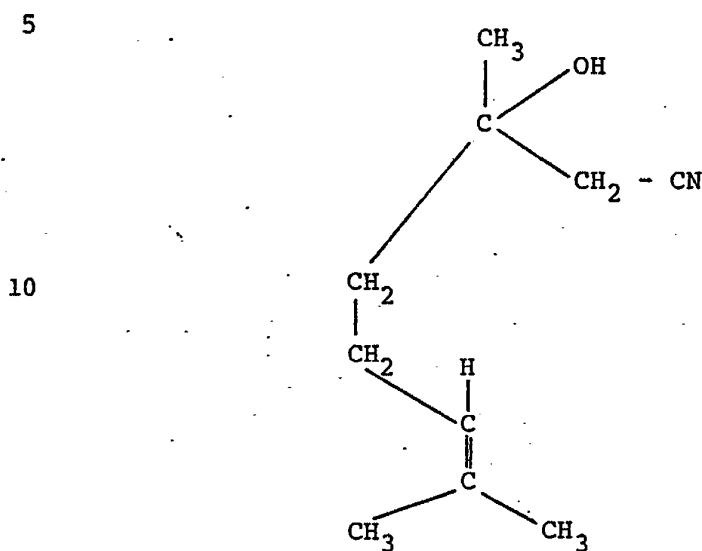
sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3,7-DIMETIL-3-HIDROXI-
6-OCTENONITRILO"

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,
sociedad anónima italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 28955 A/74,
depositada en Italia
en 30 de Octubre de 1974.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo, particularmente de la siguiente fórmula estructural:



constituyendo el compuesto obtenido un útil producto intermedio para síntesis orgánicas. Por ejemplo, constituye un útil material de partida para la preparación de compuestos pertenecientes a la clase de los octenonitrilos, según se describen en una solicitud de patente copendiente a nombre de la propia entidad solicitante, compuestos éstos que hasta ahora se han venido obteniendo a través de procedimientos químicos laboriosos y escasamente selectivos.

El 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo se obtiene haciendo reaccionar 2-metil-hept-2-eno-6-ona con acetonitrilo en presencia de bases fuertes y, en particular, de sodio amida en amoníaco líquido.

La temperatura de la reacción se mantiene entre -60 y

80°C y el producto de la reacción, después de una destilación fraccionada para separar el producto final de 2-metilhept-2-eno-6-ona no reaccionada se ha identificado mediante los datos obtenibles por espectroscopia NMR, IR y de masa.

- 5 El nuevo compuesto se obtiene con buenos rendimientos y selectividades, mediante el procedimiento que se describe a continuación.

Los siguientes ejemplos, ilustrativos pero no limitativos de la presente invención, ilustran el procedimiento para la obtención de dicho nuevo compuesto.

EJEMPLO 1

Procedimiento para la obtención de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo.

En un frasco de 5 l, provisto de un agitador mecánico con paletas de vidrio, de un termómetro y de un embudo de grifo, se introdujeron 1500 cc de amoníaco líquido del cual se había separado el agua mediante una primera pasada sobre pellets de hidróxido potásico y luego mediante dos pasadas sobre sodio metálico. La temperatura de la reacción se mantuvo a -33°C.

Luego se introdujeron, bajo agitación, 0,9 g de nitrato férrico finamente subdividido y después 1,5 g de sodio metálico. Entonces se esperó hasta que el color de la suspensión pasara de azul a gris oscuro. A continuación se cargó sodio adicional (4,85 g) durante 10 minutos; después de 15 minutos a partir del final de la adición de sodio se añadieron, durante 5 minutos, 10,25 g (0,25 moles) de acetonitrilo anhidro disueltos en 250 cc de éter etílico

anhidro.

Después de aproximadamente 30 minutos se añadieron a la mezcla de reacción, durante 5 minutos, 31,5 g (0,25 moles) de 2-metil-hept-2-eno-6-ona disueltos en 250 cc de éter etílico anhidro. Al cabo de 5 minutos se vertió la mezcla de reacción rápidamente en una suspensión de 100 g de cloruro amónico en 1000 cc de amoníaco líquido. Se permitió que se evaporase el amoníaco, y el residuo se hidrolizó con 500 cc de 3N HCl. Luego se separaron las dos capas; la capa acuosa se sometió a extracción tres veces con 200 cc de éter etílico. Luego se juntaron los extractos etéreos y se lavaron con 100 cc de una solución saturada de bicarbonato sódico y después con agua desionizada hasta su neutralización. La fase orgánica se secó durante la noche sobre sulfato sódico anhidro y luego se separó el disolvente mediante destilación. El residuo se sometió a fraccionamiento para la separación de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo de 2-metil-hept-2-eno-6-ona no reaccionada. El hidroxinitrilo así obtenido se destiló a 98°C a una presión de 0,6 mmHg. El rendimiento fue del 79 %, mientras que la selectividad fue del 90 %, con una conversión del 88 %.

Las características principales del nuevo compuesto, obtenidas mediante espectroscopia NMR, IR y de masa, fueron las siguientes:

25 NMR (disolvente CCl_4 , standard interno HMDS)

	Tipo de protones	chemical shift (ppm)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5,1 (t)
5	-OH	3,3 (s)
	-CH ₂ - CN	2,5 (s)
	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	1,9 (m)
	-CH = C (CH ₃) ₂	1,6 (d)
10	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,45 (m)
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,3 (s)

15 El espectro infrarrojo confirma la presencia de los siguientes grupos funcionales:

IR: - OH stretching 3460 cm⁻¹
 - CN stretching 2260 cm⁻¹

20 El peso molecular obtenido mediante espectroscopia de masa es de 167.

EJEMPLO 2

En un frasco de 5 l, provisto de un agitador mecánico con paletas de vidrio, de un termómetro y de un embudo de grifo,

se introdujeron 1500 cc de amoníaco líquido del cual se había separado el agua mediante una primera pasada sobre pellets de hidróxido potásico y luego mediante dos pasadas sobre sodio metálico.

5 La temperatura de la reacción se mantuvo a -33°C . Luego se introdujeron, bajo agitación, 1 g de cloruro férrico anhidro y a continuación 8 g de sodio metálico.

Después de aproximadamente 15 minutos se introdujeron, durante 10 minutos, otros 42,8 g de sodio (en total 50,8 g
10 equivalentes a 2,2 moles); después de 15 minutos a partir del término de la adición de sodio se introdujeron 82 g (2 moles) de acetonitrilo anhidro diluido con aproximadamente 250 cc de éter etílico anhidro.

Después de aproximadamente 30 minutos se introdujeron
15 en la mezcla de reacción, durante 5 minutos, 252 g (2 moles) de 2 metil-hept-2-eno-6-ona diluidos con 250 cc de éter etílico anhidro.

Después de 5 minutos se vertió la mezcla de reacción en una suspensión de 400 g de cloruro amónico en 1000 cc
20 de amoníaco anhidro.

El amoníaco se dejó evaporar y el residuo sólido se hidrolizó mediante adición de 3 N ácido clorhídrico hasta su neutralización. Las dos capas se separaron y la capa de agua se sometió a extracción con éter etílico. Los extrac-
25 tos etéreos se juntaron y se secaron durante la noche sobre sulfato sódico anhidro. Después de la separación del disolvente se sometió el residuo a fraccionamiento bajo vacío para la separación de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo de

2-metil-hept-2-eno-6-ona no reaccionada.

La selectividad y conversión (calculadas por cromatografía en fase gaseosa en el producto crudo residual) fueron de 91 % y de 87 %, respectivamente.

5

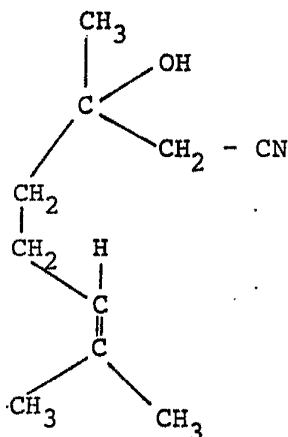
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.

10 También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 28955 A/74, depositada en Italia en 30 de Octubre de 1974, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente
15 de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo, particularmente de la siguiente fórmula estructural:

20



caracterizado porque se hace reaccionar 2-metil-hept-2-
eno-6-ona con acetonitrilo.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción entre 2-metil-hept-2-eno-6-ona
5 y acetonitrilo se verifica a una temperatura comprendida entre -60° y +80°C.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción entre 2-metil-hept-2-eno-6-ona
y acetonitrilo se verifica en presencia de bases fuertes,
10 particularmente de sodio amida en amoníaco líquido.

4^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3,7-DIMETIL-
3-HIDROXI-6-OCTENONITRILO,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de ocho hojas mecanografiadas por una
15 sola cara.

BARCELONA, 30 de Octubre de 1975.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GÓMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. Fdcs.: E. Farregüela Colón

