



La invención se refiere a nuevas triaminas bicicloalifáticas, que representan valiosos productos intermedios para materiales sintéticos, ante todo, para materiales sintéticos de poliuretano estables a la luz y a los agentes atmosféricos y, en especial, para lacas de poliuretano puros o libres de disolvente.

Las poliaminas, como productos intermedios para lacas de poliuretano estables a la luz y a los agentes atmosféricos ya son conocidas. Como ejemplo sean mencionadas la hexametildiamina, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, que como productos previos han alcanzado gran importancia industrial. Los diisocianatos obtenidos de estas diaminas presentan, sin embargo, considerables desventajas cuando se han de emplear para la obtención de lacas de poliuretano de 2 componentes: tienen una funcionalidad baja de 2, es decir, que las lacas de poliuretano de 2 componentes precisan de unos tiempos de endurecimiento no usuales en la práctica. Además, tienen como desventaja muy gravante una alta presión de vapor que influye desfavorablemente su utilización como lacas de reacción de 2 componentes, pues pueden conducir a daños en la salud. Esto ha conducido en la práctica a que los diisocianatos puros no hayan alcanzado importancia como lacas de poliisocianato y se empleen como componente endurecedor en los productos de reacción de estos diisocianatos que aún contienen grupos NCO libres.

Ya se conocen los productos de reacción de diisocianatos con polialcoholes, tales como, por ejemplo, trimetilolpropano. También han alcanzado considerable importancia industrial los productos de reacción de diisocianatos (por

ejemplo, hexametilendiisocianato) con agua, formándose poliisocianatos conteniendo grupos biuret.

5 Los mencionados productos tienen en comparación con los diisocianatos antes mencionados como componente de reacción en las lacas de poliuretano de 2 componentes unas ventajas esenciales, tal como, por ejemplo, su funcionalidad, que es superior a 2, su alta presión de vapor y, por lo tanto, su compatibilidad fisiológica. Por la formación del producto de adición se presentan, sin embargo, también  
10 desventajas. La viscosidad ha subido en un múltiplo (en comparación con el diisocianato monómero), el contenido en grupos reactivos NCO ha bajado a menos de la mitad, su obtención exige procedimientos de producción costosos para la liberación de los diisocianatos monómeros, tales como, por  
15 ejemplo, una destilación de capa delgada o extracción.

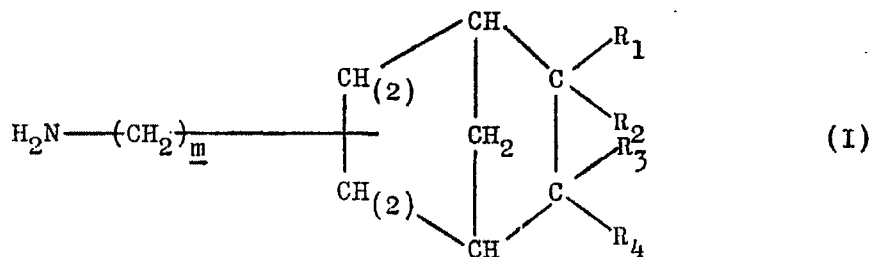
Estas desventajas dificultan en parte la moderna aplicación industrial de estos productos. Teniendo en consideración la legislación sobre la protección del medio ambiente y también el ahorro en materias primas (disolventes)  
20 y energía, tiene el usuario de las lacas de poliuretano la tendencia de trabajar con la menor cantidad posible de disolvente o hasta sin disolvente alguno y da, por lo tanto, gran importancia a los aglutinantes de baja viscosidad. Para la aplicación de lacas pobres en disolvente en las instalaciones de pulverización de baja presión usuales en la industria deberá tener el aglutinante de laca pigmentado a temperatura ambiente una viscosidad de 190 - 240 cP. Todos los poliisocianatos alifáticos, fisiológicamente compatibles,  
25 hasta ahora conocidos, se encuentran con su viscosidad por encima y, por lo tanto, se han de diluir con disolventes.  
30

Existía, por lo tanto, la necesidad de una poliamina que se pudiese transformar en un poliisocianato y que no poseyera estas desventajas.

5 El cometido de la presente invención era, por lo tanto, poner a disposición poliaminas con más de dos grupos amino en la molécula y un procedimiento para su obtención. Las poliaminas a obtener se deberán poder transformar por reacción con fosgeno en poliisocianatos inodoros, líquidos a temperatura ambiente, que se puedan elaborar a lacas de poliuretano fisiológicamente compatibles.

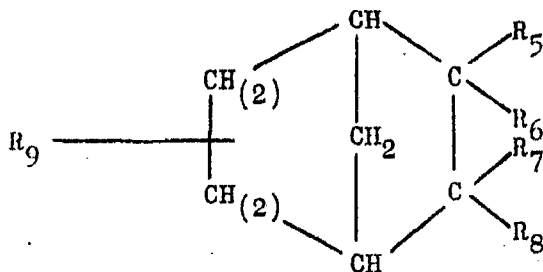
10 Este cometido se solucionó mediante la síntesis descrita a continuación de nuevas triaminas bicicloalifáticas.

15 Objeto de la presente invención son, por lo tanto, triaminas de fórmula (I)



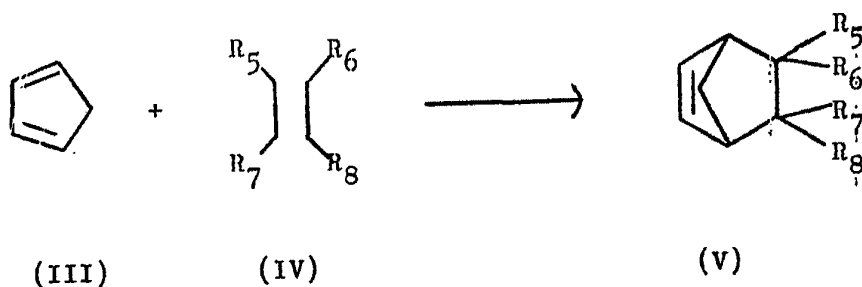
20 donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo metilo, o el resto -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, donde n representa un número entero entre 1 y 3 y donde dos de los restos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ó R<sub>4</sub> significan -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, y m representa 1 ó 2.

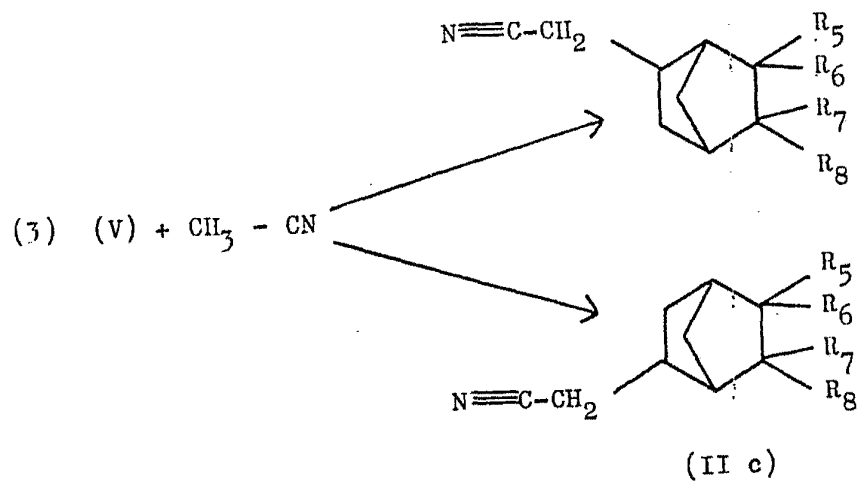
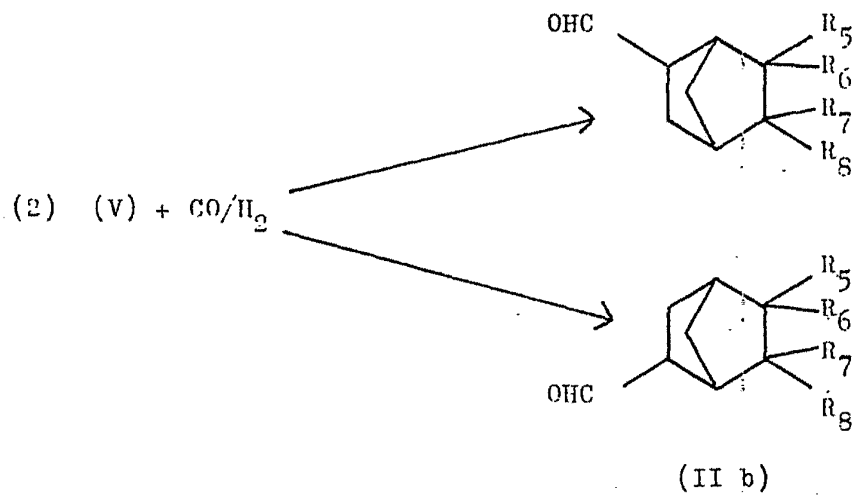
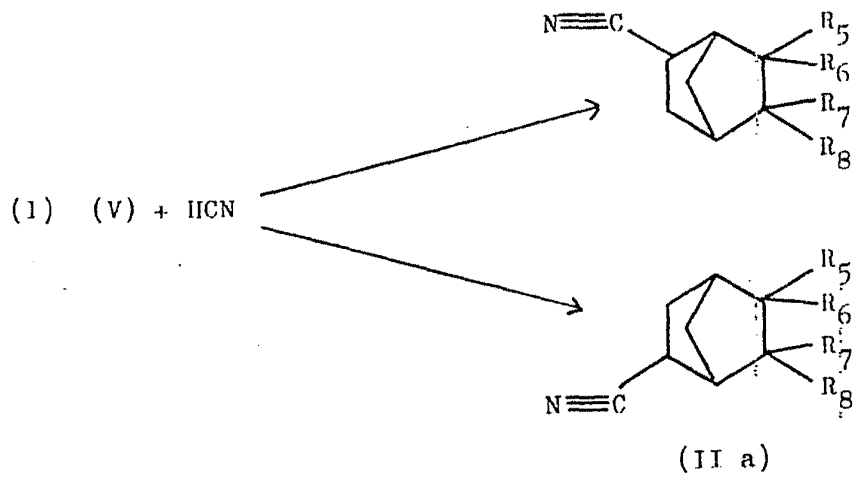
Objeto de la presente invención es, asimismo, un procedimiento para la obtención de estas triaminas, que se caracteriza porque compuestos de fórmula (II)



5 se someten en presencia de amoníaco a una reacción de hidrogenación, donde  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  son restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo metilo o  $-(CH_2)_3-CN$ , donde  $r$  representa 0, 1 ó 2 y dos de los restos  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  ó  $R_8$  significan  $-(CH_2)_r-CN$ , y  $R_9$  significa  $-CN$ ,  $-CH_2-CN$  ó  $-CHO$ .

10 Los productos de partida de fórmula II a emplear en el procedimiento de la presente invención se obtienen según el siguiente esquema de fórmulas. En estas fórmulas tienen  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  los significados arriba indicados.





Se prepara en una primera etapa de reacción de ciclopentadieno (III) y un diciticloalqueno (IV) según la reacción de Diels-Alder en sí conocida un producto intermedio (V) simplemente insaturado. En la realización de esta primera reacción se procede preferentemente como sigue:

Ciclopentadieno se hace reaccionar a presión normal y temperaturas entre 20 y 200°C con el dienofilo bajo agitación, formándose en la reacción de Diels-Alder el dinitrilo bicicloalifático. También se puede proceder efectuando la adición en el reactor bajo presión autógena a temperaturas entre 100 y 180°C en un disolvente inerte. El producto de Diels-Alder se obtiene en este caso después de retirar el disolvente.

Mediante reacción del producto intermedio (V) con ácido prúsico, monóxido de carbono/hidrógeno o bien acetonitrilo se obtienen los compuestos de partida (II) a emplear en el procedimiento de la presente invención. En estos compuestos de partida (II) se trata, por lo general, de mezclas de dos isómeros, donde los sustituyentes -CN, -CHO o bien -CH<sub>2</sub>-CN están fijadas en la posición 5 ó bien 6 en el sistema bicíclico. Lo correspondiente vale para los productos de procedimiento según la presente invención (posición del sustituyente -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH<sub>2</sub>).

En la reacción del producto intermedio (V) con ácido prúsico se forma según la ecuación (1) de arriba la mezcla de isómeros (II a). En la realización de esta reacción (1) se procede, por lo general, como sigue:

El producto intermedio (V) insaturado se pone con ácido prúsico, preferentemente la cantidad dos veces a la equivalente, entre 50 y 150°C, preferentemente entre 100

y 120°C, en el reactor en un disolvente inerte, tal como THF o tolueno bajo presión autógena. Como catalizadores son adecuados un gran número de complejos, preferentemente del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, tal como, por ejemplo,  $Ni \left[ P(OC_6H_5)_3 \right]_4$  junto con cloruro de cinc y trifenilfosfito.

En la reacción del producto intermedio (V) con monóxido de carbono/hidrógeno según (2) se forman las mezclas de isómeros (II b). En esta reacción se procede, por lo general, como sigue:

Los bicicloheptendinitrilos mencionados se introducen junto con un disolvente inerte bajo las condiciones de la hidroformilación, tales como, por ejemplo, xileno, tolueno, benceno, metilciclohexano, ciclohexano, dioxano, tetrahidrofurano o un alcohol o alcandiol, en un recipiente de alta presión junto con un catalizador de hidroformilación, tal como rodio, o compuestos de cobalto, especialmente complejos del rodio, que pueden contener monóxido de carbono, fosfinas orgánicas terciarias o fosfitos y átomos de halógeno como ligantes. Se introduce monóxido de carbono e hidrógeno bajo presión en una proporción de aproximadamente 0,5 hasta 2 : 1 y la reacción se efectúa a una presión de 50 hasta 300 bar y temperaturas entre 120 y 190°C, especialmente entre 140 y 180°C durante un período inferior a 6 horas. Terminada la reacción se separan los disolventes y los productos de hidroformilación según métodos conocidos, por ejemplo, por destilación, en caso dado bajo presión más reducida, del residuo que contiene el catalizador. El residuo que contiene el catalizador obtenido después de la destilación se puede emplear para ulteriores reacciones o tostar

para la recuperación del metal catalizador. También es posible efectuar en forma continua, en un dispositivo adecuado, la hidroformilación de los bicicloheptendinitrilos.

5 En la reacción del producto intermedio (V) con acetonitrilo según (3) se forman las mezclas de isómeros (II c). En esta reacción se procede, por lo general, como sigue:

10 La olefina (V) se pone para la adición radical de acetonitrilo bajo presión a temperatura más elevada con un iniciador en acetonitrilo o mezclas de acetonitrilo-disolvente. El acetonitrilo se presentará aquí en forma sencilla hasta en un exceso 10 veces molar. La presión autógena se presentará en el reactor conforme a las temperaturas entre 50 y 180°C. Como iniciadores son adecuados todos los 15 compuestos usuales formadores de radicales, especialmente peróxido terc.butílico a 145°C. La reacción se puede realizar también en forma continua.

Además del ciclopentadieno se pueden emplear para la obtención de los productos intermedios (V) los dicianoalquenos de fórmula (IV). Representantes específicos de tales dicianoalquenos son, por ejemplo, dinitrilo de ácido maléico, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido glutacóico, dinitrilo de ácido  $\alpha$ -metilen-glutárico, dinitrilo de ácido  $\alpha$ -metil-glutacóico, dinitrilo de ácido  $\beta$ -metilen-glutárico, dinitrilo de ácido  $\beta$ -metil-glutacóico, dinitrilo de ácido 2-etiliden-glutárico, dinitrilo de ácido dicrotónico, 1,4-diciano-2-buteno, 1,4-diciano-1-buteno y dinitrilo de ácido 2-isopropiliden-glutárico. 20 25

30 De tales dicianoalquenos y ciclopentadieno se forman según los procedimientos arriba mencionados los produc-

tos intermedios (V), que se pueden transformar en los productos intermedios (II a a II c) adecuados para el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, en la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-3-(2-ciano-etil)-5-ciano-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-3-(2-cianoetil)-6-ciano-biciclo-[2,2,1]-heptano; la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-formil-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-3-(2-cianoetil)-6-formil-biciclo-[2,2,1]-heptano; la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-ciano-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-2-(2-cianoetil)-6-ciano-biciclo-[2,2,1]-heptano; la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-cianometil-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-3-(2-cianoetil)-6-cianometil-biciclo-[2,2,1]-heptano; la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-cianometil-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-2-(2-cianoetil)-6-cianometil-biciclo-[2,2,1]-heptano; la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-formil-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-2-(2-cianoetil)-6-formil-biciclo-[2,2,1]-heptano o la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-ciano-2-(2-cianoetil)-3-metil-5-cianometil-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-ciano-2-(2-cianoetil)-3-metil-6-cianometil-biciclo-[2,2,1]-heptano.

En la realización del procedimiento de la presente invención se hidrogenan catalíticamente en presencia de amoníaco los compuestos de partida II (II a, II b o bien II c) mencionados como ejemplo. Se reducen así los grupos nitrilo existentes a los correspondientes grupos amino. Los grupos formilo en caso dado existentes se aminan simultáneamente en forma reductiva a los correspondientes grupos ami-

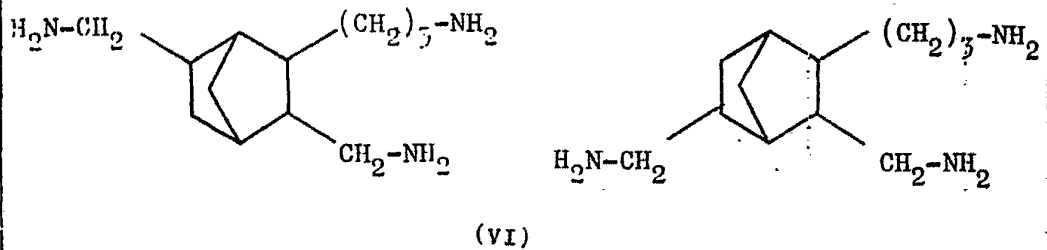
no. La hidrogenación catalítica de los grupos nitrilo y, en caso dado, aminación reductiva de la función aldehído se efectúan simultáneamente. La reducción se realiza en presencia de 2 - 30 moles de  $\text{NH}_3$  por mol del compuesto II, especialmente 3 - 15 moles de  $\text{NH}_3$  por mol del compuesto II a 30 - 180°C y 5 - 200 bar de  $\text{H}_2$ , especialmente a 60 - 150°C y 30 - 150 bar. Como catalizadores para la reducción se emplean preferentemente metales con el número atómico 23 - 30 y 42 - 46. Son adecuados, por ejemplo, los catalizadores que contienen níquel y/o cobalto, tales como níquel Raney y/o cobalto Raney.

En una forma de ejecución preferente se emplean catalizadores de cobalto Raney o catalizadores de cobalto con soportes ácidos, tales como, por ejemplo, ácido silícico. En una forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se efectúa la aminación reductiva catalítica del grupo formilo y la hidrogenación simultánea de los grupos nitrilo en presencia de cantidades catalíticas de ácidos o sales amónicas, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido trifluoracético, cloruro amónico, o fosfato amónico.

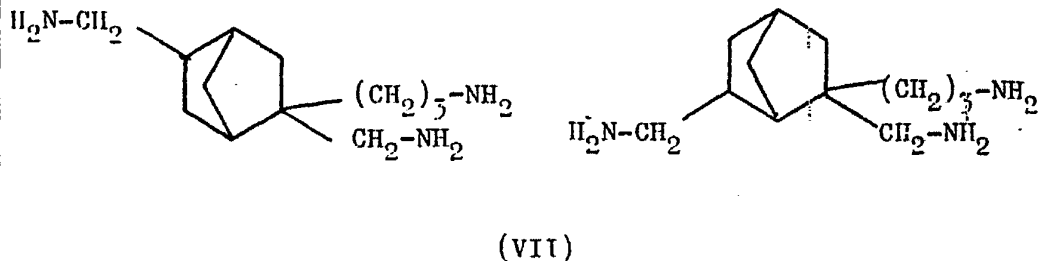
La hidrogenación se puede realizar en un disolvente. Disolventes adecuados son alcoholes, éteres, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano y dioxano, hidrocarburos, tales como ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y agua. Puede ser ventajoso emplear una mezcla de disolventes. En el formilnitrilo obtenido por hidroformilación se puede emplear para la hidrogenación asimismo el disolvente utilizado en la hidroformilación. Disolventes preferentes son tetrahidrofurano y tolueno. Una ventaja especial del proce-

dimiento es que la reducción catalítica se puede realizar en el mismo disolvente, en el que se obtuvo el compuesto nitrilo.

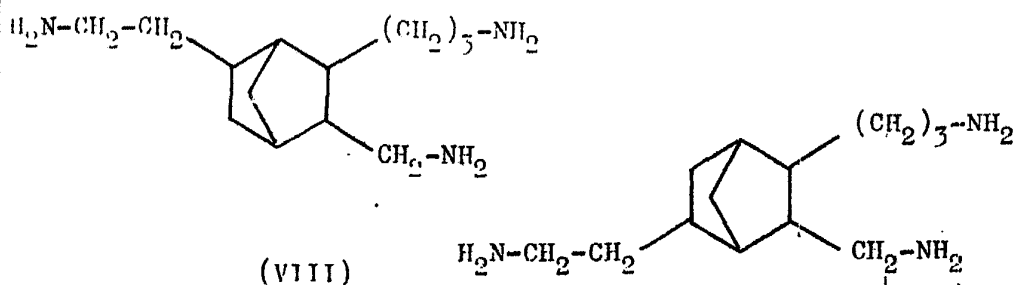
5 En esta reducción o bien aminación reductiva se forman los productos de procedimiento 1 según la presente invención. Representantes especialmente preferentes de los productos de procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, las mezclas de isómeros que se obtienen de los compuestos ciano II mencionados más arriba como ejemplo, 10 tales como, por ejemplo, la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5-aminometil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano y 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-6-aminometil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano de fórmula (VI)



15 la mezcla de isómeros de los dos compuestos 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-aminometil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano y 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-6-aminometil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano de fórmula (VII)

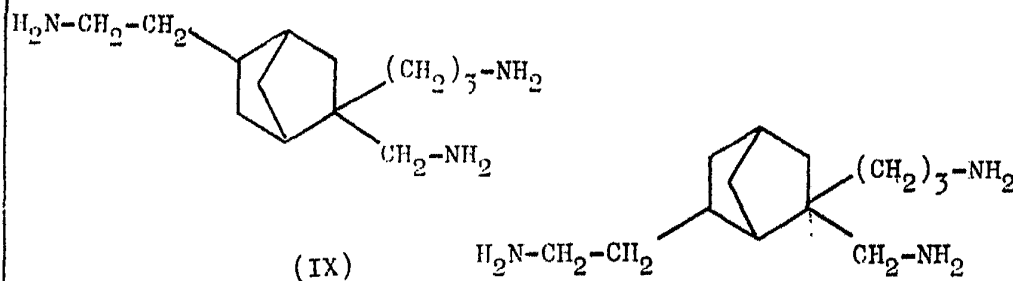


la mezcla de isómeros de las dos sustancias 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5-(2-aminoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-6-(2-aminoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano de fórmula (VIII)



5

y la mezcla de isómeros de las dos sustancias 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-(2-aminoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-6-(2-aminoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano de fórmula (IX)



10

Un producto interesante según la presente invención es también, por ejemplo, la mezcla de isómeros de las dos sustancias 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-3-metil-5-(2-aminoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-3-metil-6-(2-aminoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano.

15

Las poliaminas de la presente invención son a 20°C líquidos claros como el agua, que por reacción con fosgeno en un disolvente se pueden elaborar a poliisocianatos

y éstos elaborar ulteriormente a lacas de poliuretano de dos componentes.

Los poliisocianatos obtenidos de las poliaminas de la presente invención son totalmente inodoros y de una viscosidad ventajosa muy baja.

Además, las poliaminas de la presente invención son también productos intermedios para otros materiales sintéticos. Se pueden emplear, por ejemplo, con éxito como endurecedores para resinas epoxi. Son además adecuados como aditivos inhibidores de la corrosión para propulsantes y combustibles líquidos.

#### Ejemplo 1

2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5-(ó 6)-aminometil-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -heptano (VI)

A) Etapa 1: 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-(ó 6)-formil-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -heptano

342 g (1,98 moles) de 2-ciano-3-(2-cianoetil)-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -5-hepteno (véase F. H. Piepenbrink, Liebigs Ann. Chem. 572, 23 (1951)) se disuelven en 600 cc de tolueno y en el autoclave de acero inoxidable provisto de agitador se hidroformila a 170°C y 200 - 250 bar en el plazo de 4 horas con CO/H<sub>2</sub> (proporción molar 1 : 1) en presencia de 0,05 % de RhCl<sub>3</sub> [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>3</sub> como catalizador. El producto de reacción se elabora por destilación en vacío, donde después de extraer el disolvente destila el 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-(ó 6)-formil-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -heptano a 204 - 207°C y 0,1 Torr, obteniéndose en un rendimiento de 260 g (65 %) como líquido viscoso incoloro.

$n_D^{25}$ : 1,5102

Análisis:

hallado: C 70,6    H 6,8    N 14,2    O 8,5  
teoría: C 71,2    H 6,9    N 13,9    O 7,9

5 B) Etapa 1: 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5(ó 6)-ciano-biciclo-  
/2,2,1/-heptano

172 g (1 mol) de 2-ciano-3-(2-cianoetil)-biciclo-  
/2,2,1/-5-hepteno, 4 g de  $ZnCl_2$ , 20 g de  $Ni[P(OC_6H_5)_3]_4$   
y trifenilfosfito en exceso se hacen reaccionar con 400 cc  
de THF con 80 cc de ácido prúsico durante 2 horas a  $120^\circ C$ .  
10 Después de retirar el catalizador y extraer el disolvente  
se obtiene el 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5(ó 6)-ciano-biciclo-  
/2,2,1/-heptano por destilación en alto vacío a un punto de  
ebullición de  $186^\circ C$  y 0,25 Torr como líquido incoloro en  
un rendimiento de 100 g (50 %).

15  $n_D^{25}$ : 1,5307

Análisis:

hallado: C 72,6    H 6,3    N 20,0  
teoría: C 72,4    H 6,5    N 21,1

C<sub>1</sub>) Etapa 2: Hidrogenación del producto formilo

20 361 g (1,79 moles) de 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-  
(ó 6)-formil-biciclo-/2,2,1/-heptano se hidrogenan en el  
transcurso de 4 horas a  $120 - 150^\circ C$  en la zona de presión  
entre 120 y 150 bar de  $H_2$  en 400 cc de THF en presencia de  
50 g de catalizador de cobalto Raney, 300 cc de  $NH_3$  líqui-  
do y 3 - 4 cc de ácido acético glacial. Se separa a conti-  
25 nuación el catalizador y la solución de reacción se destila.  
La triamina VI hierve a  $138 - 142^\circ C/0,1$  Torr y se obtiene  
como líquido incoloro en un rendimiento de 319 g (85 %).

$n_D^{25}$ : 1,5278

Análisis:

encontrado: C 68,6    H 10,6    N 20,1

teoría:        C 68,2    H 11,8    N 19,9

5    C<sub>2</sub>) Etapa 2: Hidrogenación del producto de adición de HCN.

120 g (0,6 moles) de 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-(ó 6)-ciano-biciclo-[2,2,1]-heptano se hidrogenan en 600 cc de THF en presencia de 100 g de NH<sub>3</sub> y 10 g de catalizador de cobalto Raney durante 3 horas a 120 - 130°C y 100 - 120 bar. La triamina aislada después de separar el catalizador de la mezcla de reacción por destilación en alto vacío se caracterizó como 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5(ó 6)-amino-metil-biciclo-[2,2,1]-heptano con las propiedades de la amina del producto de formilo (ejemplo 1, C<sub>1</sub>).

15    Ejemplo 2

Con este ejemplo se describe la posibilidad para la obtención de un triisocianato, esto es, del 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5(ó 6)-isocianatometil-biciclo-[2,2,1]-heptano a partir de la correspondiente amina (VI / ejemplo 1).

20        2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5(ó 6)-isocianatometil-biciclo-[2,2,1]-heptano:

En un matraz de tres cuellos se disuelven 130 g (0,62 moles) de 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5(ó 6)-aminometil-biciclo-[2,2,2]-heptano en 1,5 l de clorobenceno y bajo hervor del disolvente se mezcla con CO<sub>2</sub> hasta la reacción total. Después se enfría para la fosgenación a -5°C. En la suspensión fría se condensan unos 180 g (1,8 moles)

de fosgeno. Continuando la introducción constante de ulterior fosgeno se calienta la mezcla de reacción lentamente hasta hervir el disolvente. La fosgenación se continúa hasta que se disponga de una solución clara. Esta se libera por enjuagado con nitrógeno del fosgeno en exceso y después se concentra en vacío. Mediante destilación en alto vacío se obtiene el 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-(ó 6)-isocianatometil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano con un punto de ebullición de 176/178°C/0,1 Torr como líquido débilmente amarillento. Rendimiento 167 g (94 %).

$n_D^{25}$ : 1,5243

Análisis:

hallado:	C	62,3	H	6,8	N	14,0	O	15,8
teoría:	C	62,3	H	6,5	N	14,5	O	16,6

15 Ejemplo 3

2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5(ó 6)-aminometil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano (VII)

A) Etapa 1: 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5(ó 6)-formil-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano

20 200 g (1,16 moles) de 2-ciano-2-(2-cianoetil)-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -5-hepteno (véase patente US 3 515 740) se disuelven en 600 cc de tolueno y se hidroformila según las indicaciones en el ejemplo 1 (A). De la mezcla de reacción se obtiene el 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5(ó 6)-formil-biciclo-  
25  $\sqrt{2,2,1}$ -heptano por destilación bajo un punto de ebullición de 184 - 185°C y 0,15 Torr en un rendimiento de 141 g (60 %) como líquido viscoso incoloro.

$n_D^{25}$ : 1,5007

Análisis:

hallado: C 70,7 H 6,8 N 14,0 O 8,3

teoría: C 71,2 H 6,9 N 13,9 O 7,9

5 B) Etapa 1: 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5(ó 6)-ciano-biciclo-  
[2,2,1]-heptano

172 g (1 mol) de 2-ciano-2-(2-cianoetil)-biciclo-  
[2,2,1]-hepteno se hacen reaccionar con los catalizadores  
mencionados bajo el ejemplo 1 (B) con 400 cc de THF a 120°C  
con 80 cc de ácido prúsico. Después de separar el cataliza-  
10 dor y extraer el disolvente se obtiene el 2-ciano-2-(2-  
cianoetil)-5(ó 6)-ciano-biciclo-[2,2,1]-heptano por destila-  
ción en alto vacío bajo un punto de ebullición de 162 -  
168°C/0,15 Torr como líquido incoloro en un rendimiento  
de 109 g (55 %).

15  $n_D^{25}$ : 1,5307

Análisis:

hallado: C 73,0 H 5,5 N 19,8

teoría: C 72,4 H 6,5 N 21,1

20 C<sub>1</sub>) Etapa 2: Hidrogenación del producto formilo

150 g (0,74 moles) de 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-  
(ó 6)-formil-biciclo-[2,2,1]-heptano se hidrogenan según las  
indicaciones del ejemplo 1 en 300 cc de THF en presencia de  
catalizador, NH<sub>3</sub> líquido y ácido acético glacial. La mezcla  
de reacción se efectúa después de separar el catalizador  
25 obteniéndose la amina VII con un punto de ebullición de  
135 - 140°C a 0,25 Torr en un rendimiento de 118 g (75 %)  
como líquido incoloro.

$n_D^{25}$ : 1,5272

Análisis:

hallado: C 68,7 H 10,5 N 20,2

teoría: C 68,2 H 11,8 N 19,9

C<sub>2</sub>) Etapa 2: Hidrogenación del producto de adición de HCN

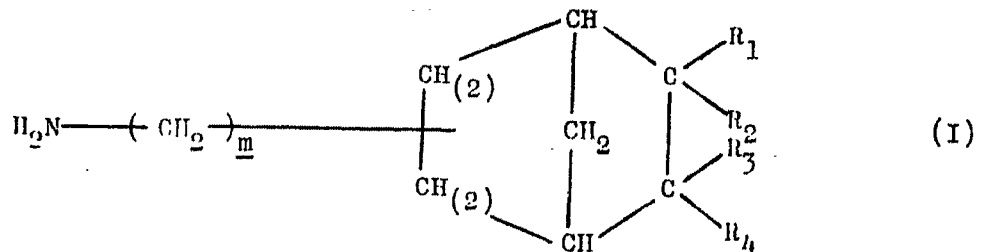
135 g (0,68 moles) de 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-  
5 (ó 6)-ciano-biciclo- $\sqrt{2,2,1}$ -heptano se hidrogenan bajo las  
condiciones indicadas en el ejemplo 1 (C<sub>2</sub>). Después de se-  
parar el catalizador se elabora la mezcla de reacción en va-  
cío. La triamina aislada de esta manera se caracterizó como  
el 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5(ó 6)-aminometil-biciclo-  
10  $\sqrt{2,2,1}$ -heptano y en sus propiedades es idéntico a la amina  
de la etapa C<sub>1</sub> (ejemplo 3).

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe  
15 hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto  
no alteren su principio fundamental.

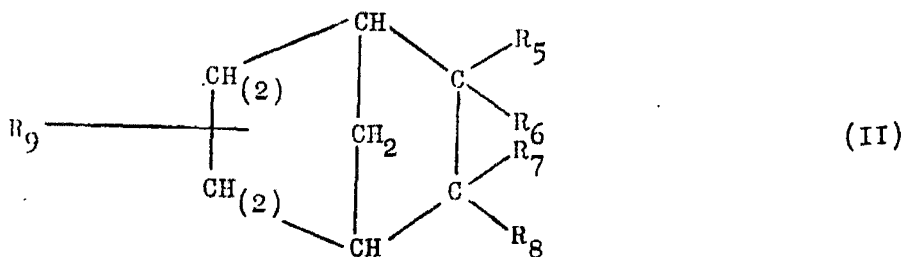
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de triaminas  
20 de fórmula (I)



donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son restos iguales o diferentes y sig-

5 nifican hidrógeno, un grupo metilo o el resto  $-(CH_2)_n-NH_2$ , donde n representa un número entero de 1 a 3, y donde dos de los restos  $R_1, R_2, R_3$  o  $R_4$  significan  $-(CH_2)_n-NH_2$  y m representa 1 ó 2, caracterizado porque compuestos de fórmula (II)



10 se someten en presencia de amoníaco a una reacción de hidrogenación, donde  $R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  son restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo metilo o  $-(CH_2)_r-CN$ , donde r representa 0, 1 ó 2 y dos de los restos  $R_5, R_6, R_7$  o  $R_8$  significan  $-(CH_2)_r-CN$ , y  $R_9$  significa  $-CN, -CH_2-CN$  o  $-CHO$ .

15 2.- Procedimiento para la obtención de triaminas bicicloalifáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -8 FEB. 1970  
 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
 L. GOMEZ ACEBO Y CUGA  
 p. p. Firmados L. Gomez Acebo y Cuga