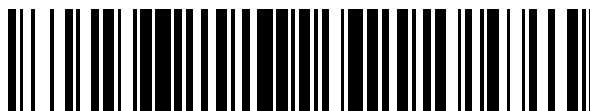


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 546**

51 Int. Cl.:

G07F 15/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2009** **E 09774843 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014** **EP 2380152**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de complejos de 3,7-diaza-biciclo [3.3.1] nonano-metales**

30 Prioridad:

19.12.2008 DE 102008064009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.07.2014

73 Titular/es:

**WEYLICHEM SWITZERLAND AG (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**SAJITZ, MELANIE;
DUECKER, BARBARA y
WESSLING, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

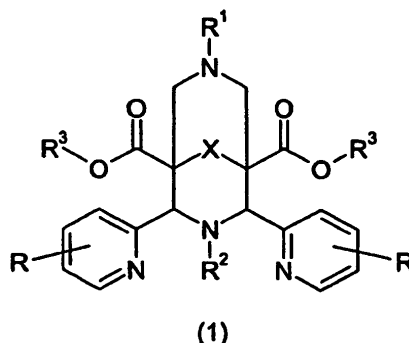
ES 2 477 546 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de complejos de 3,7-diaza-biciclo [3.3.1] nonano-metales

- 5 Ligandos de 3,7-diaza-biciclo [3.3.1] nonano de fórmula (1) representan compuestos interesantes para diversas aplicaciones. Entre otras cosas, sus complejos de metales de transición son catalizadores de blanqueo y oxidación muy eficaces.



- 10 Su uso como catalizadores de blanqueo en detergentes y productos de limpieza se reivindica, entre otros, en el documento WO 02/48301, US 2003/0 162 681 y WO 03/104 234.

- 15 La producción de estos complejos de hierro se describe, entre otros, en Inorg. Chimica Acta, 337 (2002) 407- 419 a escala de laboratorio. Solicitudes de patentes tales como EP 0765381, EP 0909809 y WO 02/48301 muestran asimismo la síntesis de estos complejos de metales.

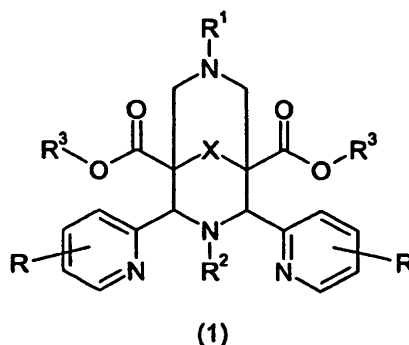
- 20 Estas síntesis conocidos tienen lugar mediante reacción del ligando respectivo con una sal de metal en un disolvente orgánico tal como acetonitrilo. En este caso se trabaja bajo argón o nitrógeno y condiciones anhidras. Los rendimientos son en este caso sólo moderados y oscilan entre 40 y 70%. El procedimiento de síntesis descrito requiere para el aislamiento del producto final grandes adiciones de disolventes para la purificación tales como, p. ej., metanol, acetato de etilo, acetona o diclorometano. La elección de los disolventes y las condiciones estrictamente anhidras (disolventes anhidros, reacción de transposición de argón o nitrógeno) conduce a problemas y a un encarecimiento en la reacción a gran escala.

- 25 La misión de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento mejorado y simplificado para la preparación de estos complejos de metales. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la reacción de ligando y sal de metal se puede llevar a cabo en disolución o suspensión acuosa, accediendo a los complejos de metales con altos rendimientos y purezas.

- 30 Objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de complejos de 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-metales de la fórmula (2)



- 35 en la que M representa los siguientes metales: Mn(II)-(III)-(IV), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V) y Co(I)-(II)-(III); L es un ligando de fórmula (1), o bien su forma protonada o desprotonada, en donde R puede representar hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄; R¹ puede representar alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₀, piridinil-alquilo C₁-C₄, (CH₂)_n1N(CH₃)₂ (n1 es 1-10); R² puede representar alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₀; R³ puede representar alquilo C₁-C₄, X puede representar C=O o C(OH)₂,



Z es un compuesto de coordinación, seleccionado de aniones mono-, bi- o tri-cargados o moléculas neutras que pueden coordinar de forma mono-, bi- o tri-dentada a un metal tal como, p. ej., OH^- , NO_3^- , NO , S^{2-} , RS^- , PO_4^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , ROH , Cl^- , Br^- , CN^- , ClO_4^- , RCOO^- , SO_4^{2-} ;

Y es un anión que compensa la carga del complejo;

a es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4;

k es un número entero de 1 a 10;

n es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4;

m es un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 8.

El ion conjugado Y en la fórmula (2) compensa la carga z del complejo formado por el ligando L, metal M y la especie de coordinación Z.

Iones conjugados preferidos son, p. ej., RSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- .

El procedimiento de acuerdo con la invención consiste, de forma muy general, en que el ligando se disuelve o suspende en agua, preferiblemente se suspende, y se compleja con una sal de metal. La sal de metal contiene como metal un metal M y como anión un anión Y. Como sal de metal se utiliza preferiblemente una sal de metal (II) y, de manera particularmente preferida, cloruro de Fe(II). Particularmente preferida es la preparación del compuesto cloruro de cloro[*dimetil* 9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil- κ N)-7-[(2-piridinil- κ N)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato- κ N3, κ N7]-hierro (1+)] (1:1).

Para la complejación del ligando L, la sal de metal se añade, preferiblemente como sólido o como disolución acuosa de sal de metal, a la disolución o suspensión acuosa del ligando L.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente a la temperatura ambiente.

La síntesis tiene lugar preferiblemente de forma que el ligando (1) se suspende en agua en el espacio de 30 a 60 minutos con intensa mezclado a fondo y con agitación, con una cantidad equimolar de disolución acuosa de sal de hierro (II) con una concentración de preferiblemente 30% en peso de sal de Fe(II). La relación ponderal de agua a ligando en el proceso de disolución es en este caso de aproximadamente 4:1 a 1:1, preferiblemente de 1,6:1.

La relación molar de ligando a sal de hierro(II) es de aprox. 0,9:1,2 a 1,2:0,9, preferiblemente de 1:1,05. Después de haber agitado a la temperatura ambiente durante 3 a 5 horas, la disolución se aísla mediante granulación por pulverización o filtración y secado. El rendimiento es de aprox. 98% con una pureza del 95 - 98%.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar en agua. En comparación con el procedimiento conforme al estado conocido de la técnica, se consigue un mayor rendimiento en el proceso de acuerdo con la invención. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención trabaja mediante la renuncia a disolventes orgánicos de manera significativamente más económica.

Los siguientes Ejemplos deben ilustrar la invención con mayor detalle, sin limitarla a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

En una caldera de reacción se cargaron 33,6 kg (2.000 mol) de agua y 20,6 kg (40 mol) de 2,4-di(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dimetil-dicarboxilato (N2Py3o) y se mezcló agitando en el espacio de 30 minutos para formar una disolución homogénea. El recipiente de reacción se cerró y se llenó con nitrógeno. Después de la inertización con nitrógeno, se añadieron 17 kg (40,6 mol) de disolución acuosa de cloruro de hierro(II) (al 30,2%) en el espacio de 30 minutos y el embudo de adición por goteo se continuó lavando con 5 kg de

agua. La disolución de reacción se agitó durante cinco horas a temperatura ambiente, y luego se secó, preferiblemente a través de un procedimiento de secado por pulverización. De esta manera se obtuvo el compuesto con la denominación cloruro de cloro[dimetil 9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil-kN)-7-[(2-piridinil-kN)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-kN3,kN7]-hierro (1+) (1:1).

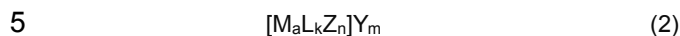
5 El producto se obtuvo en forma de un polvo amarillo con una pureza de > 95% (HPLC) y un rendimiento de 28,2 kg (98%).

Ejemplo 2:

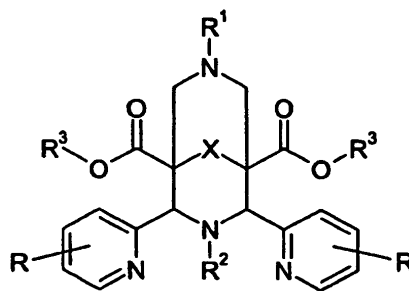
10 Se pulverizaron 64,45 g (0,125 mol) del mismo compuesto 3,7-diazabicyclo [3.3.1] nonano que en el Ejemplo 1, y de esta forma se suspendió en 107,5 g (5,97 mol) de agua. Entonces se añadieron 52,28 g de una disolución de cloruro de hierro (II) al 30,2% y la mezcla de reacción se agitó durante tres horas a temperatura ambiente. La suspensión fina del producto se transformó entonces, mediante filtración y secado en un armario de secado en vacío, en un producto
15 final amarillo en forma de polvo. De esta manera se obtuvo, con un rendimiento de 81 g (98%) con una pureza de > 95% (HPLC), el mismo producto que en el Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de complejos de 3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonano-metales de la fórmula (2)



en la que M representa los siguientes metales: Mn(II)-(III)-(IV), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V) y Co(I)-(II)-(III); L es un ligando de fórmula (1), o bien su forma protonada o desprotonada, en donde R significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄; R¹ significa alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₀, piridinil-alquilo C₁-C₄, (CH₂)_{n1}N(CH₃)₂; R² significa alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₀; R³ significa alquilo C₁-C₄, X significa C=O o C(OH)₂,



(1)

Z es un compuesto de coordinación, seleccionado de aniones mono-, bi- o tri-cargados o moléculas neutras que pueden coordinar de forma mono-, bi- o tri-dentada a un metal tal como, p. ej.: OH⁻, NO₃⁻, NO, S²⁻, RS⁻, PO₄³⁻, H₂O, CO₃²⁻, ROH, Cl⁻, Br⁻, CN⁻, ClO₄⁻, RCOO⁻, SO₄²⁻;

Y es un anión que compensa la carga del complejo;

a es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4;

k es un número entero de 1 a 10;

n es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4;

m es un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 8;

n1 es un número entero de 1 a 10;

caracterizado por que el ligando L se disuelve o suspende en agua y se compleja con una sal de metal.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la sal de metal es cloruro de Fe(II).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que se prepara cloruro de cloro[dimetil 9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil-N)-7-[(2-piridinil-N)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-N3,N7]-hierro (1+).

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la sal de metal para la complejación del ligando L se añade en forma de un sólido o en forma de disolución acuosa de sal de metal a la disolución o suspensión acuosa del ligando L.

5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se lleva a cabo a la temperatura ambiente.