



251.896

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una Patente de Introducción, por diez años, para España y sus Posesiones, a favor de D. Manuel JAUREGUI GONZALEZ, de nacionalidad española, residente en Madrid, calle de Quintiliano núm. 4.-, por : "UN PROCEDIMIENTO DE REDUCCION BASADO EN EL MÉTODO DE WOLFF-KISHNER" .-

- - - - -

Los métodos de reducción corrientemente empleados se basan en técnicas que en general requieren instalaciones costosas, como sucede en las que utilizan el hidrógeno en presencia de catalizadores que a su vez son frecuentemente metales caros, tales como el platino y el paladio.- Es cierto que a veces se emplean catalizadores relativamente baratos, (níquel, etc.) pero en estos casos se requieren altas presiones lo que exige aparatos complicados.-

Otros métodos de reducción utilizan sodio en presencia de alcohol.- Estos dan en general malos rendimientos y por otra parte exigen el empleo de cantidades elevadas de reactivos.-

Desde hace muchos años se emplean en el extranjero, con éxito, los métodos de Wolff-Kishner que usan como reductor el hidrato de hidrazina en presencia de un metal alcalino disuelto en un disolvente apropiado.-

251896



Esta técnica se ha ensayado, con éxito, en la obtención de gran cantidad de productos con rendimientos, en general, muy satisfactorios, siendo numerosas las publicaciones y trabajos en éste campo.-

20 Posteriormente se ha visto, que se puede sustituir el sodio por un hidróxido alcalino y por otra parte se ha comprobado también, que no es necesario trabajar en medio anhidro sino que en vez de utilizar hidrato de hidrazina puro, se puede emplear hidrato de hidrazina del 85% sin que disminuyan, de manera sensible, los rendimientos.-

25 En todos los casos se opera en presencia de un disolvente de elevado punto de ebullición, habiendo dado muy buenos resultados el dietilenglicol o el trietilenglicol.- De ésta forma se ha logrado, con éxito, la reducción sin necesidad de trabajar en atmosfera inerte ni operar a presión.-

30 Algunas de las publicaciones, sobre éste método, son las siguientes:

Huang-Minton, J. Amer. Chem. Soc. 68. 2487 (1946)

Leonard y Nommensen, J. Amer. Chem. Soc. 71. 2810 (1949)

35 Dado el interés de estas técnicas, que permiten la obtención de muchas sustancias, hemos creído conveniente la introducción de éste método en España con el carácter de Patente de Introducción.-

40 A continuación consignamos varios ejemplos, bien entendido que la patente se refiere al método de Wolff-Kishner en su concepto más amplio, reivindicando las técnicas operatorias que entran esencialmente en él.- Es decir, que admite la posibilidad de variar el disolvente, el catalizador y la concentración y proporción del hidrato de hidrazina.-

Con objeto de explicar la naturaleza del proceso que se patenta

25 18 96



45 damos, en primer lugar, tres ejemplos de la obtención del ácido gamma-p-fenoxi-fenil-butirico.-

EJEMPLO 1º - USO DEL SODIO METÁLICO.- A una solución de 2'5 grs. de sodio en 70 cc. de etilenglicol se adicionan 10 grs. del ceto-ácido correspondiente y 5 grs. de hidrato de hidrazina del 85%.
50 Después de calentar a reflujo durante más de una hora se separa el refrigerante y destila el producto hasta que alcanza la temperatura de 200º.- Entonces se vuelve a calentar a reflujo durante tres horas más.- La mezcla se enfría, se acidula y extrae con benceno que se lava con agua.- Por evaporación del disolvente se obtienen 9 grs. del ácido cristalizado.-
55

EJEMPLO 2º - USO DEL HIDRÓXIDO SÓDICO.- Una mezcla de 10 grs. del mismo ceto-ácido empleado en el ejemplo anterior, 5 grs. de hidróxido de sodio, 80 cc. de dietilenglicol (o trietilenglicol) se calientan a reflujo con 5 cc. de hidrato de hidrazina del 85%.
60 La calefacción se mantiene durante una hora y se continua como en el ejemplo anterior.- El rendimiento es ahora de 9'1 grs. de un producto que funde a 67-8º, es decir del 96%.--

EJEMPLO 3º - USO DEL HIDRÓXIDO POTÁSICO.- Cuando se usa éste álcali se puede disminuir proporcionalmente la cantidad de disolvente.
65 500 grs. del ácido empleado en los dos ejemplos anteriores, 350 grs. de hidróxido potásico, 250 cc. de hidrato de hidrazina del 85% y 2500 cc. de trietilenglicol se mezclan.- Después de calentar a reflujo durante una hora y media se quita el refrigerante y destila el producto hasta que la temperatura llega a 195º.- Entonces
70 se vuelve a calentar a reflujo cuatro horas más.- Finalmente se enfría, se diluye con agua, se acidula con clorhídrico y se obtienen 451 grs. de un producto que funde a 64-66º.- Rendimiento 95%.--

En los ejemplos anteriores se ha visto la reducción de un ceto-ácido con ligeras modificaciones en la forma de operar.-

251896



75 A continuación se indica otro ejemplo en el que la sustancia a reducir tiene reacción alcalina, así como también el producto que se obtiene.- Este ejemplo está consignado taxativamente en el trabajo de Leonard y Nommensen, titulado "Studies on the Mechanism of the von Braun Reaction", J.Amer. Chem. Soc. 71,2810 (1949).-

85 EJEMPLO 4º.- OBTENCIÓN DE LA 2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDINA.- Se obtiene la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina por el método de Wolff-Kishner, modificado en la forma siguiente: 77 grs. de triacetona-
mina (0'044 mol), 75 cc. de hidrato de hidrazina del 85%, 70 grs. de hidróxido potásico y 475 grs. de trietilenglicol (3'28 mol), se calientan en un matraz provisto de refrigerante a reflujo.- La mezcla se mantiene 2 horas a 135º.- Después de lo cual se sube la temperatura a 195º al tiempo que destila una mezcla que se separa en dos capas, una superior constituida fundamentalmente por el producto buscado y la inferior acuosa con cantidades variables de hidrato de hidrazina.- La 2,2,6,6-tetrametilpiperidina se purifica por destilación.- El punto de ebullición es de 151-152º a 750 mm.- El rendimiento es de 48'8% .-

NOTA

Se reivindica como objeto de ésta Patente:

- 95 Primera: Procedimiento de reducción basado en el método de Wolff-Kishner, caracterizado porque la sustancia a reducir se mezcla con una solución de una sustancia básica en un disolvente de alto punto de ebullición y con hidrato de hidrazina.-
- 100 Segunda: Procedimiento caracterizado porque la mezcla efectuada según la reivindicación primera, se calienta a reflujo y se destila en parte, aislando el producto reducido bien en el destilado o en la parte sin destilar.-
- 105 Tercera: Procedimiento según las reivindicaciones primera y segunda caracterizado porque las sustancias alcalinas o básicas disueltas, coadyuvantes de la reacción, pueden ser sodio o hidróxidos al-

25 18 96



calinos.-

Cuarta: "PROCEDIMIENTO DE REDUCCION BASADO EN EL METODO DE WOLFF-KISHNER".-

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de cinco páginas escritas a máquina por una sola cara.-

Madrid, 4 de Septiembre de 1.959

M. J. L...