

16 JUL 1963

P. 23.801

AJA 36.513/60

Rehecha I



283385

283385

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 14 de diciembre de 1962, con el N^o 283.385

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WHIFFEN & SONS LIMITED, entidad británica, establecida en Willows Works, Derby Road, Loughborough, Leicestershire, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE HIDRAZOAMIDAS"

La presente invención se refiere a un método mejorado para la oxidación de hidrazoamidas.

Es sabido que las hidrazoamidas pueden ser oxidadas a azoamidas con dicromatos de metales alcalinos; sin embargo, este método está acompañado por desventajas que incluyen la
5 producción de efluentes que contienen cromo, los cuales pueden ser difícilmente desechables.

El cloro es un agente oxidante común en la industria, pero no se ha encontrado adecuado para la oxidación de
10 hidrazoamidas. Las razones de ello no están claras pero entre

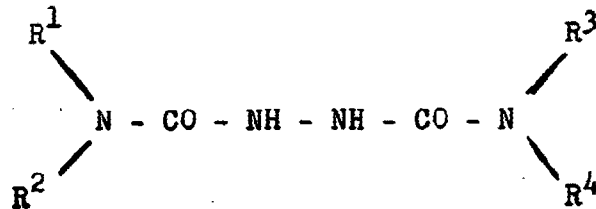


283385

otras cosas el cloro descompone el producto azoamida.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que las hidrazoamidas pueden ser fácilmente oxidadas para obtener las correspondientes azoamidas con grandes rendimientos, mediante oxidación con cloro en un medio no alcalino y en presencia de cantidades catalíticas de bromo o de un bromuro. Este descubrimiento es inesperado por que en la oxidación de acuerdo con la invención, se puede evitar la descomposición del producto azoamida y, además, porque otros activadores de cloro comunes no aumentan ni catalizan la oxidación de las hidrazoamidas con el cloro.

Por consiguiente, la presente invención es para obtener la azoamida correspondiente por oxidación de hidrazoamidas de la fórmula:



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están seleccionados del grupo que comprende hidrógeno, grupos alcohol, cicloalcohol, arilo y aralcohol substituidos o no substituidos, mediante tratamiento con cloro en un medio no alcalino, por ejemplo un medio que tiene un pH en el margen de -2 a +7, en presencia de bromo o de bromuro. En la fórmula arriba indicada, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes. Si R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son grupos alcohol, cicloalcohol, arilo o aralcohol, estos pueden ser substituidos o no substituidos. Si están substituidos, los grupos substituyentes pueden comprender, por ejemplo, grupos cloro o nitro. Sin embargo, se prefiere

283385



que estos grupos sean no substituidos.

De acuerdo con una realizaci3n de la invenci3n, en la f3rmula arriba indicada R^1 es hidr3geno, o alcoholo (por ejemplo alcoholo con 1 a 12 3tomos de carbono, tal como n-propilo, iso-butilo, octilo y dodecilo, pero preferiblemente me-
5 tilo y etilo, cicloalcoholo (tal como ciclopentilo y ciclohexilo), arilo (tal como etilfenilo y naftilo, pero preferiblemente fenilo) o aralcoholo que tiene de 1 a 5 3tomos de carbono en el grupo alcoholo (por ejemplo, naftil etilo, pero preferi-
10 blemente bencilo); R^2 es hidr3geno o alcoholo (por ejemplo alcoholo con 1 a 12 3tomos de carbono, tal como n-propilo, iso-butilo, cotilo y dodecilo, pero preferiblemente metilo y etilo), o cicloalcoholo (tal como ciclopentilo y ciclohexi-
15 lo), o arilo (tal como etil fenilo y naftilo, pero preferible- mente fenilo) o aralcoholo que tiene de 1 a 5 3tomos de carbono en el grupo alcoholo (por ejemplo naftil etilo, pero preferi- blemente bencilo); R^3 es hidr3geno o alcoholo (por ejemplo, al-
20coholo con 1 a 12 3tomos de carbono, tal como n-propilo, iso-butilo, octilo y dodecilo, pero preferiblemente metilo y eti- lo), o cicloalcoholo (tal como ciclopentilo y ciclohexilo), o arilo (tal como etilfenilo y naftilo, pero preferiblemente fenilo) o aralcoholo que tiene de 1 a 5 3tomos de carbono en el grupo alcoholo (por ejemplo naftil etilo, pero preferible-
25 blemente bencilo), R^4 es hidr3geno o alcoholo (por ejemplo, al-coholo con 1 a 12 3tomos de carbono, tal como n-propilo, iso-butilo, octilo y dodecilo, pero preferiblemente metilo y etilo), o cicloalcoholo (tal como ciclopentilo y ciclohexilo) o arilo (tal como etil fenilo y naftilo, pero preferiblemente fenilo) o aralcoholo que tenga de 1 a 5 3tomos de carbono en el grupo
30 alcoholo (por ejemplo, naftil etilo, pero preferiblemente bencilo).

De acuerdo con una realizaci3n preferida de

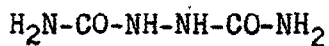
283385



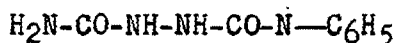
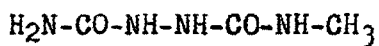
105

la invención, R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno de ellos hidrógeno.

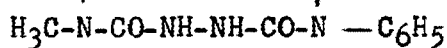
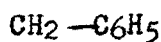
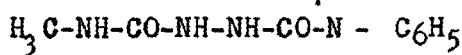
Ejemplos de hidrazoamidas que son materiales de partida de acuerdo con la invención, incluyen:



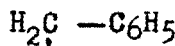
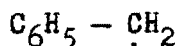
5



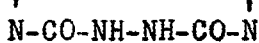
10



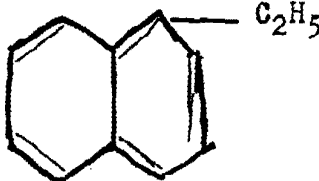
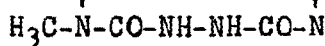
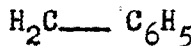
15



20



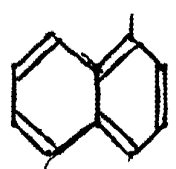
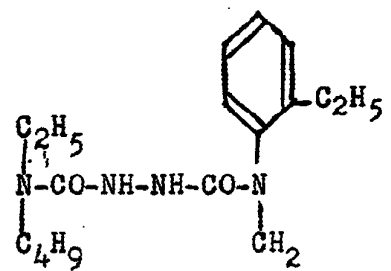
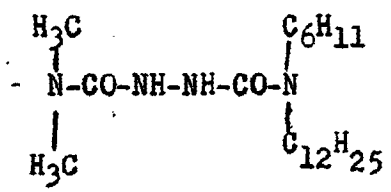
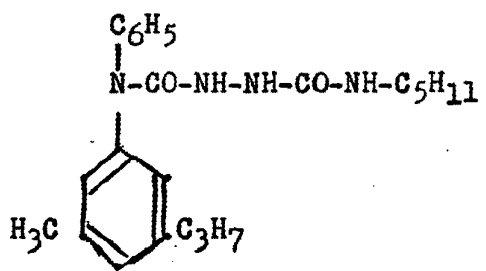
25



30



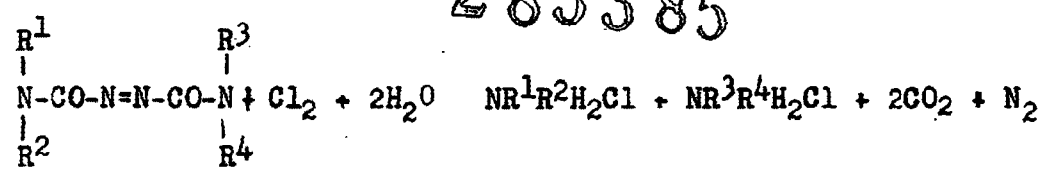
283385



20 El cloro empleado puede estar en estado líquido,
 gaseoso o disuelto. Se ha descubierto que es más conveniente
 hacer burbujear cloro gaseoso a través del medio de reacción.
 Si se desea, se pueden utilizar materiales que producen clo-
 ro, tales como hipoclorito o una mezcla de cloruro de hidró-
 geno y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, se prefiere utili-
 25 zar cloro como tal. La cantidad de cloro que reacciona no de-
 be estar en exceso de la cantidad estequiométrica, ya que la
 introducción de más cantidades de cloro conduce a la descompo-
 sición de la azoamida de acuerdo con la siguiente ecuación:



283385



5 Se verá así que esta descomposición del producto conduce a la producción de un gran volumen de gas y esto proporciona un método fácil para la determinación del punto final de la reacción.

La temperatura a la que se realiza la cloración oxidante no es muy crítica en tanto sean reducidas al mínimo las reacciones secundaria que resultan perceptibles a temperaturas elevadas, tales como hidrólisis del grupo carbamilo. La oxidación se realiza adecuadamente a una temperatura entre -10°C y 45°C y, preferiblemente, entre 0°C y 30°C.

15 La oxidación con cloro puede ser realizada como proceso continuo o discontinuo. Sea cual sea el método que se emplea es necesario asegurar que el cloro fijado en el sistema no excede de la cantidad estequiométrica. La cantidad de cloro introducido en la reacción puede estar bien en un exceso substancial sobre la cantidad estequiométrica, y parte del cloro sale sin reaccionar del medio de reacción.

20 La velocidad de oxidación está relacionada con la eficacia del contacto gas-líquido y, a fin de obtener una elevada velocidad de reacción, es necesario agitar eficazmente el medio de reacción.

25 La oxidación puede ser realizada en un disolvente acuoso, acuoso-orgánico, o en un medio anhidro. La reacción se realiza preferiblemente en presencia de agua, siendo lo más conveniente que el medio sea agua en la mayor parte de los casos. Si se utiliza un medio disolvente orgánico-acuoso o disolvente orgánico, el disolvente orgánico puede comprender por ejemplo
 30 dioxano, etilen-glicol, sulfóxido de dimetilo, sulfolano y se-



283385

mejantes. Es necesario que el medio sea no alcalino, por ejemplo de un pH en el margen de -2 a +7, siendo preferiblemente ácido y, por ejemplo, de un pH en el margen de -1 a +2. El medio puede ser acidificado mediante la adición de un ácido al medio; este ácido puede ser cualquier ácido fuerte y preferiblemente un ácido no oxidante, pero el más conveniente es el ácido clorhídrico. Otros ácidos adecuados que pueden ser utilizados incluyen ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido tricloroacético y semejantes.

5
10

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la oxidación se realiza en presencia de ácido clorhídrico.

La oxidación puede ser realizada a la presión atmosférica, a presión reducida o a presión elevada. Aunque por lo general es más conveniente operar a la presión atmosférica, la velocidad de reacción aumenta operando a presiones en exceso de la atmosférica. Las presiones elevadas a que puede efectuarse el proceso están en el margen de desde la presión atmosférica hasta unos 8,5 kilos/cm² manométricos y son, adecuadamente, del orden de 0,35 a 2,8, por ejemplo de 1,4 kilos/cm² de presión manométrica.

15
20

El bromo o bromuro pueden estar presentes en cantidades que varían a lo largo de un amplio margen, pero esencialmente solo es necesario que estén presentes en cantidades catalíticas. La cantidad de bromo o bromuro comprende, adecuadamente, de aproximadamente 1 a 20% en peso basado en el material de partida hidrazoamida, comprendiendo preferiblemente de 2 a 10% aproximadamente basado en el material de partida hidrazoamida. Los bromuros que pueden ser mencionados, incluyen bromuros de metales alcalinos, tales como por ejemplo bromuro sódico y bromuro potásico, bromuros de metales alcalino-térreos, tales como

25
30



283385

por ejemplo bromuro cálcico y bromuro bórico; otros bromuros metálicos, tales como por ejemplo bromuro férrico, bromuro crómico, bromuro de cobre, bromuro de estroncio, bromuro cobáltico y bromuro de zinc; ácido bromhídrico; y bromuros de halógeno, tales como monoclóruo de bromo. De una manera similar, el bromuro puede ser un bromuro orgánico, tal como un bromuro de amonio cuaternario, tal como bromuro de tetrametilamonio o bromuro de tetraetilamonio. La velocidad de reacción está relacionada con la concentración del bromuro o del bromo en el líquido de reacción total. Esta concentración de bromuro o de bromo en el líquido total de reacción está adecuadamente en exceso de aproximadamente 0,1% en peso/volumen, por ejemplo de 0,1 a 5% en peso/volumen y es adecuadamente de aproximadamente 1% en peso/volumen. La relación en peso/volumen se calcula como gramos/centímetro cúbico.

Se dan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención. Las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1.

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en 700 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 300 partes de agua en las que se disolvieron 12 partes de bromuro férrico. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 74 partes de cloro por la suspensión, que se enfrió hasta 10°C. Después de filtrar y lavar con 200 partes de agua, se obtuvieron 91 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 93%.

Ejemplo 2.

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en 300 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 700 partes de agua en las que se disolvieron 10 partes de bromuro sódico. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 65 partes de

283385



cloro por la suspensión, que se había enfriado hasta 30°C. Después de filtrar y lavar con 100 partes de agua se obtuvieron 93 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 95%.

Ejemplo 3.

5 Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en 600 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 400 partes de agua, en las que se disolvieron 7 partes de bromo. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 78 partes de cloro por la suspensión a una temperatura inferior a 20°C. Después de
10 filtrar y lavar con 80 partes de agua, se obtuvieron 95 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 97%.

 Solamente a título de comparación se repitió el procedimiento anterior exactamente como se ha descrito, pero sin incluir bromo o bromuro en el medio de reacción. De una manera
15 similar se repitió el procedimiento exactamente como se ha descrito, pero reemplazando sucesivamente el bromo por la misma cantidad de cloruro férrico, ioduro sódico, tricloruro de anti-
monio, cloruro estannoso, óxido arsenioso, azufre, dicromato
20 sódico, sulfato de cromo y ácido nítrico. El procedimiento se repitió también reemplazando el agente de oxidación cloro en presencia de bromo, por la cantidad equivalente de clorato sódico. Por razones de conveniencia, se dan en la tabla indicada a continuación los resultados obtenidos en todos los ensayos comparativos:

25

Agente oxidante	% de rendimiento de azoformamida
Cloro solo	Menos del 1%
Cloro más cloruro férrico	menos del 1%
Cloro más ioduro sódico	menos del 1%
30 Cloro más tricloruro de antimonio	menos del 1%

283385



	Cloro más cloruro estannoso	menos del 1%
	Cloro más óxido arsenioso	menos del 1%
	Cloro más azufre	menos del 1%
	Cloro más dicromato sódico	menos del 1%
5	Cloro más sulfato de cromo	menos del 1%
	Cloro más ácido nítrico	menos del 1%
	Clorato sódico	menos del 1%

De estos ensayos comparativos se verá que se obtienen rendimientos extraordinariamente elevados mediante el proceso de la presente invención, en comparación con procesos análogos de oxidación.

Ejemplo 4.

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en 250 partes de ácido clorhídrico concentrado (30%) y 750 partes de agua, en las que se disolvieron 10 partes de bromuro cobáltico. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 66 partes de cloro por la suspensión a 10-15°C. Después de filtrar y lavar con 200 partes de agua, se obtuvieron 94,5 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 96,5%.

Ejemplo 5.

Se suspendieron 118 partes de hidrazoformamida en una mezcla de 300 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 700 partes de agua, en las que se disolvieron 10 partes de bromuro sódico. El pH del medio era inferior a 0. Se agitó la mezcla en un recipiente cerrado mientras se hacían pasar por él 72 partes de cloro a una presión de 1,4 kilos/cm². Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 113 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 97%.

Ejemplo 6.

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una

283385



mezcla de 800 partes de agua, 200 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 1 parte de bromuro cálcico. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 67 partes de cloro por la suspensión, que se había enfriado a 25°C. Después de filtrar y lavar con 200 partes de agua, se obtuvieron 94 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 96%.

Ejemplo 7

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla de 900 partes de agua, 100 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 20 partes de ácido bromhídrico (48%). El pH del medio era de aproximadamente 0. Se hicieron pasar 66 partes de cloro por la suspensión, la cual se había enfriado a 20°C. Después de filtrar y lavar con 300 partes de agua, se obtuvieron 93 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 95%.

Ejemplo 8

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en 1000 partes de agua en las que se habían disuelto 8 partes de bromuro sódico. El pH del medio era 7. Se hicieron pasar 69 partes de cloro por la suspensión, la cual se había enfriado hasta 10°C. Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 91 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 93%.

Ejemplo 9

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla que contenía 800 partes de agua, 100 partes de ácido sulfúrico (puro) y 12 partes de bromuro potásico. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 66 partes de cloro por la suspensión, la cual se había enfriado hasta 30°C. Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 89 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 91%.



283385

Ejemplo 10.

5 Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla que contenía 150 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%), 750 partes de agua y 10 partes de bromuro cúprico. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 68 partes de cloro por la suspensión, bajo una presión de 1,8 kilos/cm², a una temperatura de 20-25°C. Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 92 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 94%.

10 Ejemplo 11.

15 Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla de 800 partes de agua, 200 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 10 partes de bromuro de estroncio. El pH del medio era inferior a 0. Se añadieron lentamente 68 partes de cloro líquido y frío a la mezcla vigorosamente agitada que se mantuvo a 20-25°C. Se separó por filtración la azoformamida resultante y se lavó, obteniéndose 93 partes. Esto representa un rendimiento del 95%.

20 Ejemplo 12.

25 Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla que contenía 300 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%), 700 partes de agua y 8 partes de bromo. El pH del medio era inferior a 0. A esta suspensión, mantenida a 15-20°C, se añadieron 440 partes de una solución que contenía 15% en peso de hipoclorito sódico. Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 88 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 90%.

30 Ejemplo 13.

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla que contenía 700 partes de agua, 300 partes de ácido clo-

283385



rhídrico (30%) y 12 partes de bromuro de tetrametilamonio. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 67 partes de cloro por la suspensión, la cual se mantuvo a 20-25°C. Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 92 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 94%.

Ejemplo 14.

Se suspendieron 100 partes de hidrazoformamida en una mezcla que contenía 700 partes de agua, 300 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 15 partes de monocloruro de bromo. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 64 partes de cloro por esta suspensión, la cual se mantuvo a 20-25°C. Después de filtrar y lavar, se obtuvieron 93 partes de azoformamida. Esto representa un rendimiento del 95%.

Ejemplo 15.-

Se suspendieron 13,2 partes de metilhidrazoformamida ($\text{CH}_3\text{.NH.CO.NH.CO.NH}_2$) en una mezcla de 80 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) que contenía 1 parte de bromo. El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar lentamente por la suspensión que se mantuvo a 20-25°C, 7,7 partes de cloro. El producto se separó por filtración, se lavó y se secó, para obtener 12,1 partes de monometilazoformamida.

Ejemplo 16.

Se suspendieron 20,8 partes de N-metil-N-fenilhidrazoformamida en 75 partes de agua a la que se añadieron 25 partes de ácido fosfórico concentrado (85%) y 1,7 partes de ácido bromhídrico concentrado (20%). El pH del medio era inferior a 0. Se hicieron pasar 8,4 partes de cloro por la suspensión, que se mantuvo a 10-15°C. Se formaron 17 partes de N-metil-N-fenilazoformamida.

Ejemplo 17.-

283385



Se suspendieron 23,6 partes de N-etil-N-fenil-N'-metilhidrazoformamida en 100 partes de solución de ácido clorhídrico que contenía 15 partes de cloruro de hidrógeno. El pH del medio era inferior a 0. Se añadieron 1,1 partes de bromuro de aluminio y se hicieron pasar por la suspensión mantenida a 25-30°C, 8,2 partes de cloro. Se obtuvieron, después de filtrar, lavar y secar el producto, 22,7 partes de N-etil-fenil-N'-metilazoformamida.

Ejemplo 18.

Se suspendieron en 60 partes de agua, 32,6 partes de N-metil-N-bencil-N'-etil-N'-fenilhidrazoformamida. Se añadieron 40 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 0,8 partes de bromuro de cadmio, y se hicieron pasar por la suspensión que se mantuvo a 10-15°C, 8,3 partes de cloro. Se obtuvieron 27,4 partes de N-metil-N-bencil-N'-etil-N'-fenilazoformamida.

Ejemplo 19.

Se suspendieron 23,9 partes de NNN'-tetrabencilhidrazoformamida en 50 partes de agua a las que se añadieron 50 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 1,0 partes de bromuro de litio. Después de pasar 4,0 partes de cloro a 20-25°C, se obtuvieron 22 partes de NNN'-tetrabencilazoformamida.

Ejemplo 20.

Se suspendieron 21,1 partes de NNN'-tetrafenilhidrazoformamida en una mezcla que contenía 75 partes de agua, 25 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 1 parte de bromuro sódico. Después de pasar 4,1 partes de cloro a 17-21°C, se obtuvieron 18,2 partes de NNN'-tetrafenilazoformamida.

Ejemplo 21.

Se suspendieron 45,2 partes de N-metil-N-fenil-N'-bencil-N'-(7-etilnaftil)hidrazoformamida en una mezcla de 20 partes

283385



de agua, 60 partes de sulfolano, 20 partes de ácido clorhídrico (36%) y 1,1 partes de bromuro de tetrametilamonio. Después de hacer pasar 8,7 partes de cloro por esta suspensión mantenida a 22-26°C, se obtuvieron 40,0 partes de N-metil-N-fenil-N'-bencil-N'-(7-etilnaftil)azoformamida.

5 Ejemplo 22.

Se suspendieron 19,8 partes de N-fenil-N-(2-metil-4-isopropilfenil)-N'-n-pentilhidrazoformamida en una mezcla que contenía 10 partes de agua, 50 partes de dioxano, 40 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 1,1 partes de ácido bromhídrico concentrado (25%). La suspensión se mantuvo a 15-17°C mientras se hacían pasar por ella 3,9 partes de cloro. Se obtuvieron 14,9 partes de N-fenil-N'-(2 metil-4-isopropilfenil)-N'-n-pentilazoformamida.

10 Ejemplo 23.

15 Se suspendieron 39,8 partes de NN-dimetil-N'-ciclohexil-N'-n-dodecilhidrazoformamida en una mezcla que contenía 60 partes de agua, 40 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%) y 0,8 partes de bromo. Se hicieron pasar 8,1 partes de cloro por la suspensión que se enfrió a 0-5°C, formándose 34,4 partes de NN'-dimetil-N'-ciclohexil-N'-n-dodecilazoformamida.

20 Ejemplo 24.

25 Se suspendieron 22,4 partes de N-etil-N-butilo secundario-N'-(2-etilfenil)-N'-alfa-naftilmetilhidrazoformamida en 70 partes de agua con 30 partes de ácido clorhídrico concentrado (36%). Se añadió 1 parte de bromuro bórico, seguida por 4,2 partes de cloro. La suspensión se mantuvo a 28-30°C. Se obtuvieron 21,0 partes de N-etil-N-butilo secundario-N'-(2-etilfenil)-N'-alfa-naftilmetilazoformamida.

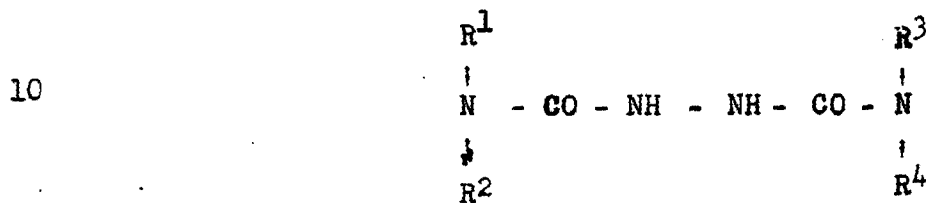


283385

- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la oxidación de hidrazoamidas de la fórmula:



15 don R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alcohilo, cicloalcohilo, arilo y aralcohilo, sustituidos o no sustituidos, a la correspondiente azoamida, que comprende poner en contacto la hidrazoamida con cloro en un medio no alcalino, en presencia de un compuesto de bromo seleccionado del grupo que consiste en bromo y bromuros.

20 2. Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno cada uno de ellos.

3. Un procedimiento como se reivindica en los puntos 1 ó 2, en el cual se hace burbujear cloro gaseoso a través del medio de reacción.

25 4. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la hidrazoamida se hace reaccionar con cloro en una cantidad que no exceda de la cantidad estequiométrica.

30 5. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la oxidación se realiza en un medio acuoso.

283385

16



cualquiera de los puntos precedentes 1 a 9, en el cual el compuesto de bromo es un bromuro orgánico.

5 16. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el pH del medio de reacción está en el margen de -2 a +7.

17. Un procedimiento como se reivindica en el punto 16, en el cual el pH del medio de reacción está en el margen de -1 a +2.

10 18. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual se realiza el proceso en presencia de ácido clorhídrico.

15 19. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la concentración del compuesto de bromo en el medio de reacción está en exceso del 0,1% en peso/volumen, y, preferiblemente, está en el margen de 0,1 a 5% en peso/volumen.

20 20. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el proceso se realiza a una presión que excede de la presión atmosférica.

25 21. Un procedimiento para la producción de azoformamida, que comprende oxidar hidrazoamida haciendo burbujear cloro a través de una suspensión acuosa de hidrazoformamida de un pH en el margen de -2 a 7, que contiene un compuesto de bromo seleccionado del grupo consistente en bromo, bromuros metálicos, bromuro de hidrógeno y bromuros de halógeno, estando presente dicho compuesto de bromo en una cantidad que comprende de 1 a 20% en peso del material de partida hidrazoformamida y en una concentración de más de 0,1% en peso/volumen.

30 22.- Un procedimiento como se reivindica en el

283385

16



punto 21, en el cual el cloro que ha reaccionado con la hidrazoformamida no excede de la cantidad estequiométrica.

23. Un procedimiento para la oxidación de hidrazoamidas.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 JUL 1953

P.A.

10