

1475

Int. Cl.: CO7C



402927

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PECHINEY UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10, Rue du Général Foy, PARIS 8e,
Francia.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
HIDRAZO-BIS-ACETONITRILLO".

Prioridad: Patente francesa n.º 71/17894 del 18-5-71

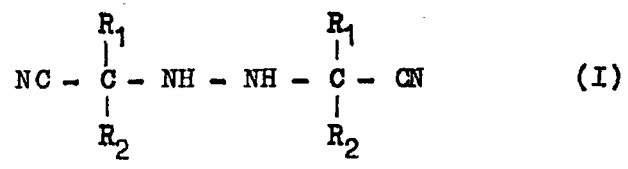


402927

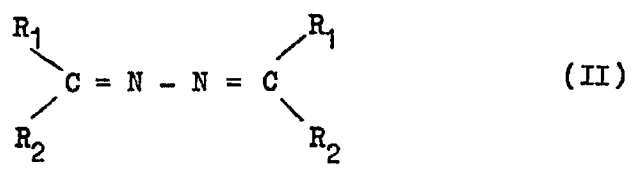
18

1
5
10
15
20
25
30

Esta invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de preparación de hidrazo-bis-acetonitrilos (I)



donde R₁ y R₂ son radicales alquilo lineales o ramificados o cicloalquilo, conteniendo hasta 12 átomos de carbono, o radicales hidrocarbonados de 6 a 12 átomos de carbono que comprenden un núcleo bencénico o juntos un radical alquile-no lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, estando eventualmente sustituidos dichos radicales con grupos cloro, bromo, flúor, nitro o metoxi, pudiendo representar también R₂ un átomo de hidrógeno; o bien por reacción de una mezcla que contiene una azina (II)



obtenida en la forma indicada más adelante, con ácido cianhídrico.

Se conoce el método de obtención de hidrazo-bis-acetonitrilos haciendo reaccionar un aldehído o una cetona con hidrazina y un cianuro alcalino, en presencia de un ácido (véase, por ejemplo, Thielle y Henser, Ann., 290, págs. 1 a 40 (1896)). Igualmente se sabe que, según una variante de este método, se puede operar haciendo reaccionar previamente el aldehído o la cetona con la hidrazina, para formar una azina, que a continuación se hace reaccionar con ácido cianhídrico (véase, por ejemplo, la patente estadounidense número 2.469.358). En los dos casos se utilizan los constituyentes puros, principalmente la hidrazina, que es un reactivo

POOR QUALITY



402927

1

costoso.

5

10

15

20

25

30

En sus solicitudes de patentes francesas 70/21/704 del 12 de Junio de 1970 y en sus solicitudes de certificados de adición 70/46/994 del 20 de Diciembre de 1970 y 71/06/215 del 24 de Febrero de 1971 a esta patente y en su solicitud de patente 71/07/249 del 3 de Marzo de 1971, la firma solicitante ha descrito procedimientos de preparación directa de azinas por oxidación de amoniaco, en presencia de una cetona o de un aldehido, mediante un sistema oxidante constituido por peróxido de hidrógeno y un nitrilo. En su solicitud de patente francesa 71/08/509 del 11 de Marzo de 1971, la firma solicitante ha descrito un procedimiento de preparación directa de cetazinas, por oxidación de amoniaco mediante un sistema oxidante constituido por los productos peroxidados de autooxidación de un alcohol secundario, y un nitrilo. Según estos procedimientos, las azinas se forman en medios de reacción complejos que comprenden, además de los reactivos no transformados y eventualmente un disolvente, la amida carboxílica procedente de la transformación del nitrilo en el proceso de oxidación.

La firma solicitante ha descubierto que, de forma sorprendente, se podrían preparar los hidrazo-bis-acetonitrilos de manera sencilla y económica, con rendimientos elevados, sin que sea necesario aislar las azinas de estos medios complejos y purificarlas, agregando ácido cianhídrico a una mezcla cruda procedente de la síntesis de una azina por los procedimientos descritos en las solicitudes antes citadas, después de haber eliminado o neutralizado el amoniaco en exceso que pudiera encontrarse presente en la citada mezcla.

El procedimiento de preparación de hidrazo-bis-ace-



1 tonitrilos según la invención consiste, por lo tanto, en
preparar una mezcla que contiene una azina (II) por oxida-
ción del amoniaco según los procedimientos descritos en las
solicitudes de patentes o en los certificados de adición
5 antes citados, eliminar o neutralizar el amoniaco en exceso
que pudiera encontrarse presente y después introducir áci-
do cianhídrico y dejar reaccionar la mezcla resultante.

10 La eliminación o la neutralización previa del amo-
niaco presente en la mezcla es necesaria para evitar la for-
mación de sales y de polímeros del ácido cianhídrico en un
medio básico amoniacal. Se puede efectuar una evaporación
del amoniaco a la presión atmosférica o bajo presión redu-
cida o bien se puede neutralizar el amoniaco por adición
15 de una cantidad estequiométrica de un ácido, por ejemplo
ácido clorhídrico, fosfórico, sulfúrico o bien un ácido car-
boxílico como el ácido fórmico o acético.

20 Es conveniente, pero no necesario, eliminar una
parte o la totalidad del aldehído o de la cetona libre,
eventualmente presentes, por destilación fraccionada antes
de añadir el ácido cianhídrico con objeto de evitar o redu-
cir al mínimo la formación de las cianhidrinas correspon-
dientes. Por otra parte, el empleo de ciertos nitrilos en
la etapa de oxidación del amoniaco puede producir una preci-
pitación parcial de la amida carboxílica formada en la reac-
25 ción de oxidación y entonces se recomienda filtrarla antes
de la adición del ácido cianhídrico.

30 El ácido cianhídrico se utiliza por lo menos a ra-
zón de dos moles por mol de azina y puede ser ventajoso uti-
lizar un cierto exceso para obtener el mejor rendimiento de
transformación de la azina. Este exceso puede llegar hasta



402927

1 el 100 % de la cantidad teórica, por ejemplo.

La temperatura de la reacción está seleccionada entre 0 y 100°C aproximadamente. En general la reacción dura algunas horas, al cabo de las cuales el hidrazo-bis-acetonitrilo precipita en estado cristalizado. A continuación, si es necesario, se puede aumentar el rendimiento de la precipitación enfriando la mezcla a 0°C o menos y/o por dilución con agua, antes de la filtración.

5
10 Los hidrazo-bis-acetonitrilos son importantes productos intermedios de síntesis, principalmente para la preparación de los compuestos azoicos correspondientes.

EJEMPLO 1

15 En un reactor se introduce una solución que contiene 41 g de acetonitrilo (1 mol), 116 g de acetona (2 moles), 36 g de agua, 2 g de sal disódica de ácido etilendi-aminotetraacético y 0,4 g de acetato amónico. Se lleva la mezcla a 50°C y en la misma se disuelven 4,6 g de amoniac (0,27 moles) por borboteo de amoniac gaseoso. Después se introducen, a lo largo de 2 horas, 41 g de solución acuosa al 67 % de peróxido de hidrógeno (0,8 moles), continuando el borboteo de amoniac a razón de 5,2 g/hora (0,3 moles/hora). Se deja reaccionar durante 6 horas a la misma temperatura. Al final de la reacción se valora la mezcla. La cantidad de acetonzina determinada por análisis químico y por cromatografía gaseosa es de 62,8 g (0,56 moles).

20
25
30 A continuación esta mezcla es sometida a destilación bajo presión reducida (200 mm/Hg) que se interrumpe a la temperatura de 50°C, con objeto de eliminar el amoniac, la acetona y el acetonitrilo utilizados en exceso en la

402927



1 reacción. De esta forma se recogen 218 g de una solución
acuosa que contiene 56 g de acetonzina (0,5 moles),
49,5 g de acetamida y trazas de amoniaco, acetona y aceto-
nitrilo.

5 Esta solución cruda de acetonzina se introduce
en un reactor de 750 cm³ agitado mecánicamente y provisto
de un termómetro, así como de un embudo de decantación de
doble pared y de un refrigerante, ambos enfriados mediante
10 circulación de salmuera a -10°C. En el embudo de decanta-
ción se introducen 36 g de ácido cianhídrico líquido (1,3
moles) que a continuación se agregan gota a gota a lo largo
de una hora a la mezcla mantenida a 15°C en el reactor. Se
observa la precipitación de un sólido cristalizado a medida
que se realiza la adición. Una vez terminada esta última,
15 se añaden todavía 125 cm³ de agua y se deja reaccionar du-
rante 3 horas a 15°. Se filtra el precipitado formado y
después se lava con agua. Después de escurrir y secar, se
obtienen 74,6 g de hidrazo-bis-isobutironitrilo (p.f. 87-
88°C), lo que corresponde a un rendimiento del 85 % respec-
20 to a la acetonzina empleada.

EJEMPLO 2

25 Se añaden 58,6 g de acetonitrilo (1,43 moles) a
460 g de metanol contenidos en un reactor. Esta mezcla se
calienta a 40°C y después se añaden simultáneamente, a lo
largo de una hora, 69,5 g de una solución acuosa al 70 %
en peso de peróxido de hidrógeno (0,5 moles de H₂O₂) y una
mezcla de 140 g de ciclohexanona (1,43 moles), 157 g de
amoniaco al 18,8 % en peso de NH₃ (1,43 moles), 46 g de me-
tanol y 1,4 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetra-
30 acético (EDTA). Se deja reaccionar durante 3 horas. Una va

- 7 -
402927 18 M



1 loración efectuada por cromatografía en fase gaseosa indi-
ca entonces que contiene 96 g de ciclohexanonazina (0,5 mo-
les).

5 Se evapora la solución bajo una presión de 200 mm
de mercurio hasta que la temperatura de ebullición alcanza
los 50°C, lo que garantiza en especial la eliminación del
amoníaco.

10 El residuo constituido por dos fases líquidas se
introduce en un reactor de 500 ml provisto de un agitador
mecánico, de un embudo de decantación y de un refrigerante
ascendente, enfriados ambos mediante circulación de salmue-
ra mantenida a -10°C. En el embudo de decantación se intro-
ducen 34 g de ácido cianhídrico líquido (1,25 moles) que
a continuación se añaden gota a gota, a lo largo de una ho-
15 ra, a la mezcla introducida en el reactor y mantenida entre
15 y 20°C. Se observa la precipitación de un sólido crista-
lizado y entonces se añaden 125 cm³ de agua. Todavía se de-
ja reaccionar durante 3 horas a 20°C. Después se filtra el
precipitado obtenido, se lava con agua y se escurre. Des-
20 pués de secar, se obtienen finalmente 121 g de hidrazo-bis-
ciclohexilacetónitrilo (p.f. 143-145°), lo que corresponde
a un rendimiento del 98 % respecto a la ciclohexanonazina
empleada.

EJEMPLO 3

25 En un reactor se introduce una solución de 410 g
de acetonitrilo (10 moles), 180 g de agua, 10 g de sal disó-
dica de ácido etilendiaminotetraacético y 1,5 g de acetato
amónico en 3200 g de metanol. En esta solución se disuelven
por borboteo 230 g de amoníaco gaseoso (13,5 moles). Des-
30 pués se introducen progresivamente, a 25°C, 720 g de isobu-

18 MAR



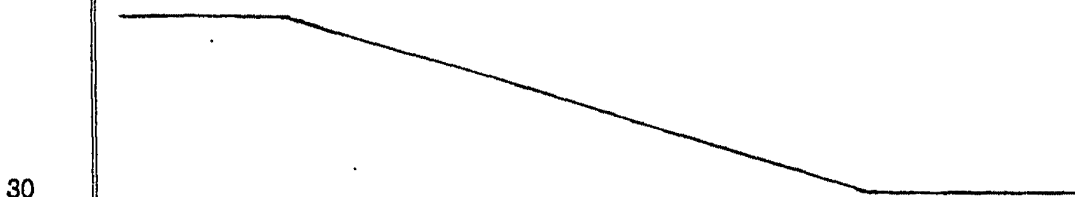
402927

1 tiraldehido (10 moles) e independientemente 280 g de una so-
lución acuosa al 61 % de peróxido de hidrógeno (5 moles).
Se deja reaccionar la mezcla durante 48 horas a la misma
temperatura. Al final de la reacción se valora la mezcla.
5 La cantidad de isobutiraldazina determinada por análisis
químico es de 98 g (0,5 moles).

Se evapora el amoniaco, el metanol y el isobutiral-
dehido no transformado bajo una presión de 200 mm de mercurio,
hasta que la temperatura de ebullición alcanza los
10 50°C.

El residuo obtenido, constituido por dos fases líquidas,
es introducido en un reactor agitado mecánicamente provisto
de un termómetro así como de un embudo de decantación y un
refrigerante, ambos enfriados mediante circulación de salmuera
a -10°C. En el embudo de decantación se introducen 34 g de ácido
cianhídrico líquido (1,25 moles) que a continuación se agrega
gota a gota, a lo largo de una hora, a la mezcla mantenida a
15°C. Se deja reaccionar de esta forma durante 3 horas. Se
separa la capa orgánica superior que se ha decantado y se la
somete a una destilación a presión reducida de 0,1 mm de
mercurio. Se recogen así 53 g de hidrazo-bis-isopropilacetonitrilo
(0,27 moles) identificado por sus espectros infrarrojo y de masas.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:



- 9 -
402927 18



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento de preparación de hidrazo-
bis-acetonitrilo por acción de una azina sobre ácido cian-
hídrico, caracterizado por tratar directamente con ácido
cianhídrico las mezclas complejas obtenidas en la oxidación
del amoniaco en presencia de una cetona o un aldehido me-
diante un sistema oxidante constituido por peróxido de hi-
drógeno o por un producto peroxidado de autooxidación de un
alcohol secundario y un nitrilo, después de haber eliminado
o neutralizado el amoniaco en exceso que puede encontrarse
presente en las citadas mezclas.

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el tratamiento de eliminación del amoniaco provo-
ca la eliminación por lo menos parcial del aldehido o de
la cetona eventualmente presente en estado libre en las mez-
clas complejas.

20

3. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-
vindicaciones 1 o 2, en el que las mezclas complejas inicia-
les son sometidas a destilación fraccionada bajo presión re-
ducida.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que se neutralizan las mezclas complejas iniciales por
adición de un ácido como clorhídrico, sulfúrico, fosfórico,
o un ácido carboxílico como ácido fórmico o acético.

5. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-
vindicaciones 1 a 4, donde se utiliza un exceso de ácido
cianhídrico que puede llegar a ser del 100 %.

30

6. Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

MM



10 MAY 1972

402927

1 "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE HIDRAZO-BIS-ACETONITRI-
LO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva que consta de diez páginas
mecanografiadas.

Madrid, 18 Mayo 1972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30