

404719

404719

10 JUN 1971



Int. Cl. C07C

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PECHINEY UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10 rue du Général Foy, PARIS 8e

Francia.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE AZINAS"

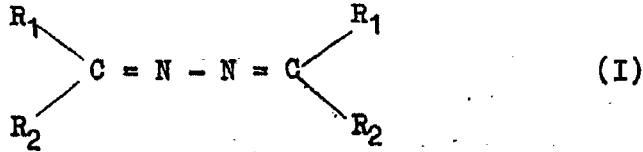
fb.

Prioridad: Patente francesa

n.º 71/25 824 del 15.7.71



1 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento
de preparación de azinas de fórmula (I)



5 donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de
hidrógeno o un radical alquilo lineal de 1 a 12 átomos de car-
bono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a
12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de 6 a 12
10 átomos de carbono y conteniendo un núcleo bencénico o bien
unidos representan un radical alquileno lineal o ramificado
de 3 a 11 átomos de carbono, estando eventualmente sustitui-
dos estos radicales con agrupaciones estables en el medio de
reacción, tales como los grupos cloro, bromo, flúor, nitro,
15 metoxi, etc., cuyo procedimiento consiste en hacer reaccio-
nar amoniaco y peróxido de hidrógeno con por lo menos un de-
rivado carbonílico de fórmula (II)



20 en presencia de un catalizador apropiado. Los compuestos car-
bonílicos (II) utilizados en esta invención son aldehidos
cuando por lo menos uno de los radicales R_1 o R_2 representa
un átomo de hidrógeno y cetonas cuando ninguno de estos radi-
cales representa un átomo de hidrógeno y la naturaleza del
o de los compuestos carbonílicos utilizados determina por con-
siguiente la naturaleza de la o las azinas obtenidas. Así,
25 el empleo de un aldehido conduce a una aldazina y el empleo
de una cetona conduce a una cetazina.

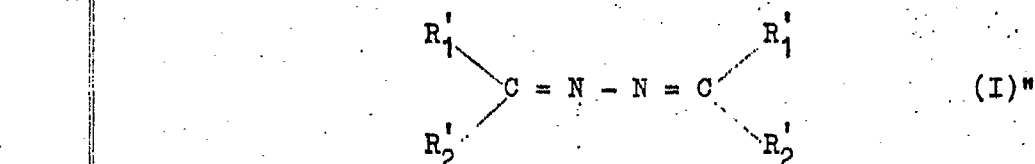
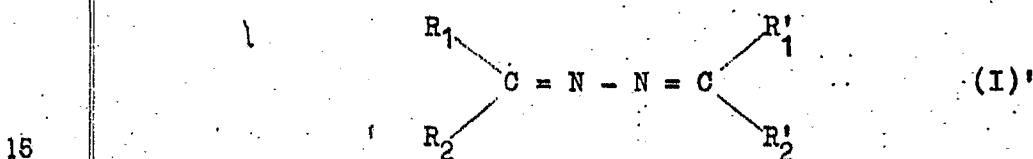
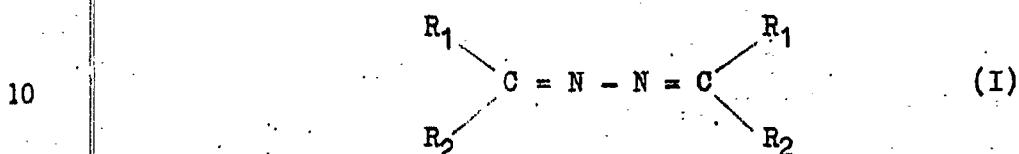
Dentro del marco de la invención, también se pueden
utilizar mezclas de dos aldehidos diferentes o de dos cetonas
diferentes o de un aldehido o una cetona o incluso mezclas



404719

1 más complejas de derivados carbonílicos.

Si designamos por $R_1 - CO - R_2$ (II) y $R'_1 - CO - R'_2$ (II') (fórmula en la que R'_1 y R'_2 , iguales o diferentes de R_1 y de R_2 , tienen el mismo significado que estos últimos) a dos compuestos carbonílicos presentes en una mezcla compleja, se obtendrán mezclas de azinas simétricas y asimétricas cuyos componentes responderán a una de las fórmulas siguientes:



A título de ejemplos no limitativos de derivados carbonílicos (II) utilizables dentro de esta invención, podemos citar:

25 - los aldehidos siguientes: formaldehido, acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, isobutiraldehido, n-valeraldehido, pivalaldehido, enantal, 2-etilhexanal, hexahidrobenzaldehido, benzaldehido, p-clorobenzaldehido, p-nitrobenzaldehido y β -metoxipropionaldehido y las cetonas siguientes: acetona, butanona-2, pentanona-2, pentanona-3, metil-isopropil-cetona, metil-isobutil-cetona, metilciclo-

30



404719

1 hexil-cetona, acetofenona, benzofenona, ciclobutanona, ciclo-
pentanona, ciclohexanona, 2-metilciclohexanona, 3-metilciclo-
hexanona, 4-metilciclohexanona, 2,4-dimetilciclohexanona,
3,3,5-trimetilciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona,
5 ciclodecanona y ciclododecanona.

Se sabe que los aldehidos reaccionan de forma comple-
ja con el amoniaco para formar productos de adición, de con-
densación o de polimerización diversos (ver por ejemplo
S. Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Bond, Intern-
10 science, Londres, 1970, pág. 67), que son susceptibles de
reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar produc-
tos peroxídicos inestables y que, por reacción con amoniaco
y peróxido de hidrógeno, conducen a productos peroxídicos.
(ver por ejemplo J. Chem. Soc. 1969, C, pág. 2678).

15 Igualmente se sabe que la reacción entre amoniaco,
peróxido de hidrógeno y una cetona conduce a aminoperóxidos
(ver por ejemplo, J. Chem. Soc. 1969, C, pág. 2663) o que
puede conducir, en presencia de ácido wolfrámico o de ácido
molibdic como catalizadores, a una oxima (ver por ejemplo
20 J. Gen. Chem. URSS, 1960, 30, pág. 1635).

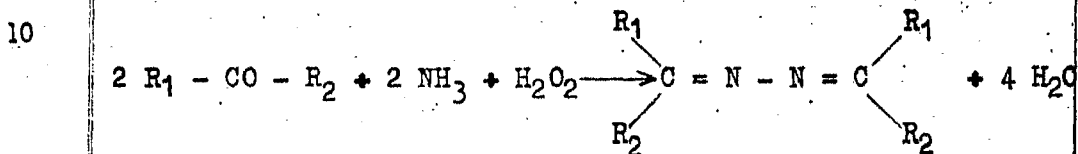
Por otra parte, la firma solicitante ya ha indicado
en sus solicitudes de patentes francesas 70/21.704 del
12 de Junio de 1970, 70/46.994 del 29 de Diciembre de 1970,
71/00299 del 7 de Enero de 1971, 71/06215 del 24 de Febre-
25 ro de 1971 y 71/07249 del 3 de Marzo de 1971, que se obtie-
nen azinas de fórmula I por acción del amoniaco con un de-
rivado carbonílico II y peróxido de hidrógeno, en presencia
de nitrilo o de cianógeno, según una reacción cuyo mecanismo
no ha sido dilucidado pero donde el nitrilo o el cianógeno
30 intervienen como reactivos y no como catalizadores, trans-



404719

1 formándose en la amida correspondiente.

Más tarde la firma solicitante ha realizado el sorprendente descubrimiento de otra reacción que se produce entre el amoniaco, el peróxido de hidrógeno y un derivado carbonílico (II), aldehido o cetona, en presencia de catalizadores apropiados y que igualmente conduce a una azina de fórmula (I). Esta nueva reacción, cuyo mecanismo todavía no ha sido dilucidado, puede ser representada por la ecuación esquemática siguiente:



15 La reacción se efectúa en fase líquida, en presencia de un catalizador seleccionado entre los hidróxidos o las sales solubles de amonio o de los metales de los grupos Ia y IIa del Sistema Periódico de los Elementos. Los derivados metálicos preferidos son las sales de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Entre los derivados de amoniaco pueden seleccionarse las sales de amonio o monoaminas, diaminas y trialquilaminas cuyos radicales alquilo contienen de 1 a 12 átomos de carbono. Igualmente se pueden utilizar los hidróxidos y las sales de amonio cuaternario, como las sales e hidróxidos de tetraalquilamonio donde los radicales alquilo tienen el significado dado anteriormente o de benciltrimetilamonio, por ejemplo. En la medida en que son solubles en el medio de reacción, las sales utilizables son las sales derivadas de los hidrácidos y de los oxácidos minerales y de los ácidos carboxílicos o sulfónicos alifáticos o aromáticos que no contienen más de 20 átomos de carbono, cuyos aniones sean estables en las condiciones de la reac-

20

25

30

404719



1 ción. A título de ejemplo, podemos citar los fluoruros, clo-
ruros, nitratos, sulfatos, fosfatos, pirofosfatos, boratos,
carbonatos, formiatos, acetatos, propionatos, butiratos,
5 isobutiratos, hexanoatos, octanoatos, dodecanoatos, esteara-
tos, oxalatos, succinatos, glutaratos, adipatos, benzoatos,
ftalatos, metanosulfonatos, etanosulfonatos, benzosulfonatos,
p-toluensulfonatos, etc. Estas sales pueden ser utilizadas
tal como están pero también, en el caso de las sales amonia-
cales, se pueden formar in situ a expensas de una parte del
10 amoniaco presente, agregando el ácido correspondiente. La
cantidad de catalizador se selecciona preferentemente entre
0,01 y 10 % del peso de la mezcla de reacción total.

15 La forma operatoria preferida para preparar las azi-
nas según el procedimiento de la invención consiste en ha-
cer reaccionar los tres reactivos, así como el catalizador,
en solución acuosa o en presencia de un disolvente que fa-
cilite la homogeneización de la mezcla. Este disolvente se
elige de preferencia entre los monoalcoholes alquílicos de
1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, n-pro-
20 panol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y sec-butanol. Se
puede trabajar a la presión atmosférica o bajo una presión
que puede llegar a ser de 10 atmósferas, si esto es neces-
ario para mantener el amoniaco en solución. La temperatura
preferida está comprendida entre 0 y 100°C.

25 Los reactivos pueden ser utilizados en cantidades
equimoleculares, pero también se puede utilizar un defecto
o un exceso molar de uno o de varios de los reactivos. A tí-
tulo indicativo, pueden emplearse de 0,2 a 5 moles de alde-
hido o de cetona y de amoniaco por mol de peróxido de hidró-
30 geno, pero preferiblemente se emplean de 2 a 4 moles de al-

404719

- 7 -

10



1 dehidro o de cetona y de amoniaco por mol de peróxido de hidrógeno. Los reactivos pueden ser utilizados en su forma comercial habitual; especialmente el peróxido de hidrógeno puede ser utilizado en soluciones acuosas al 30-90 % en peso
5 de H₂O₂ y el amoniaco puede ser utilizado anhidro o en la solución acuosa habitual.

Los reactivos pueden ser introducidos en el medio de reacción simultáneamente o en un orden cualquiera, con una progresividad y a una temperatura que permitan principalmente un control eficaz del efecto exotérmico de la reacción.
10 También se pueden combinar previamente el aldehído o la cetona con el peróxido de hidrógeno, de forma conocida, para obtener un producto peroxídico que después se utiliza en la reacción. Asimismo, se pueden hacer reaccionar independientemente el aldehído o la cetona y el amoniaco, antes de
15 añadir el peróxido de hidrógeno y el catalizador. Finalmente se puede preparar un aminoperóxido por un método conocido, por reacción de un aldehído o una cetona con amoniaco y peróxido de hidrógeno e introducir a continuación el catalizador en el medio de reacción.
20

Puede ser ventajoso agregar al medio de reacción un producto estabilizante del peróxido de hidrógeno, como ácido fosfórico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético o sus sales sódicas.

25 Las azinas son intermediarios de síntesis muy útiles, principalmente para la fabricación de hidrazina.

Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limitativa la presente invención. En estos ejemplos, las azinas obtenidas han sido aisladas por cromatografía preparativa, identificadas por sus espectros infrarrojo y de masas y va-
30



1 loradas por vía química y por cromatografía en fase gaseosa.

EJEMPLO 1

5 En un reactor de vidrio provisto de agitación mecánica se introduce una solución de 20 g de hidróxido sódico en 200 cm³ de metanol y 10 cm³ de agua. Se añaden sucesivamente 73,5 g de ciclohexanona, 25 cm³ de amoniaco al 19 % y 0,5 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético. A esta mezcla se añaden, a lo largo de 30 minutos y manteniendo la temperatura a 20°C, 12,25 g de peróxido de hidrógeno al 70 %. Después de 24 horas de reacción, se valoran 10 8,6 g de azina de ciclohexanona.

EJEMPLO 2

15 Se repite la misma operación sustituyendo el hidróxido sódico por 10 g de cloruro de litio. Una vez terminada la adición de peróxido de hidrógeno, se calienta durante 2 horas a 50°C y se valoran 15,4 g de azina de ciclohexanona en la mezcla de reacción.

EJEMPLO 3

20 Por el método descrito en la bibliografía (J. Chem. Soc. 1969, C, pág. 2678) se prepara 1,1'-peroxidociclohexilamina mezclando 98 g de ciclohexanona, 20 cm³ de agua, 45 cm³ de metanol, 50 cm³ de amoniaco al 19 % y 1 g de sal disódica de ácido etilendiamino-tetraacético. Se hace borbotear amoniaco gaseoso, se enfría a 0°C y se añaden progresivamente 24,5 g de peróxido de hidrógeno al 70 %. Se deja 25 en reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente y se valoran 101 g de 1,1'-peroxidociclohexilamina en el medio de reacción.

30 Se toma una parte alícuota de esta preparación, que contiene 53 g de 1,1'-peroxidociclohexilamina a la que se

404719

10 JUL



1 añaden 24,5 g de ciclohexanona así como 20 g de hidróxido
sódico previamente disueltos en 100 cm³ de metanol. Se lle-
va esta mezcla a 50°C durante 6 horas y media, manteniéndola
saturada de amoniaco por borboteo y al final de la reacción
5 se valoran 2,3 g de azina de ciclohexanona.

EJEMPLO 4

Se mezclan 42 g de 1,1'-peroxidiciclohexilamina, pre-
parada como en el ejemplo anterior, 20 g de ciclohexanona
(0,22 moles), 10 g de cloruro de litio y 100 cm³ de metanol.
10 La mezcla se satura de amoniaco por borboteo y después se
lleva a 35°C. Después de 6 horas de reacción, se valoran
3,1 g de azina de ciclohexanona.

EJEMPLO 5

Según el método descrito en la bibliografía se pre-
para 1,1'-peroxi-di-isopropilamina, mezclando a 0°C 58 g
15 de acetona con 70 cm³ de peróxido de hidrógeno al 30 % en
peso, en presencia de amoniaco previamente disuelto por bor-
boteo y de 1 g de sal disódica del ácido etilendiaminote-
traacético y 1 g de acetato amónico. Se mantiene así a 0°C
20 durante 24 horas.

Una parte alícuota de esta preparación, conteniendo
13,1 g de 1,1'-peroxi-di-isopropilamina, se disuelve en
50 cm³ de metanol. Se añaden 5,8 g de acetona y 20 g de clo-
ruro de litio, se satura de amoniaco por borboteo y después
25 se lleva esta mezcla a 35°C. Al cabo de 2 horas de reacción,
se valoran 0,22 g de azina de acetona.

EJEMPLO 6

Por el método descrito en la bibliografía (J. Chem.
Soc. 1969, 6, pág. 2678) se preparan 20 g de 1,1'-peroxi-di-
isobutilamina por acción de peróxido de hidrógeno sobre iso-
30

404719



1 butiraldehido, en presencia de amoniaco. A la mezcla cruda
obtenida se añaden 7 g de isobutiraldehido y 10 g de cloru-
ro de litio y después se satura con amoniaco por borboteo.
Se lleva a 35°C y al cabo de 6 horas de reacción, se valo-
5 ran 1,4 g de azina de isobutiraldehido.

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

10

15

20

25

30

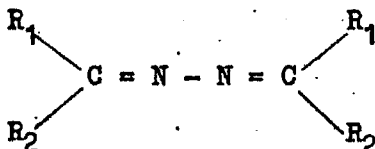
404719

- 11 -



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de azinas de fórmula:



por acción del amoníaco y el peróxido de hidrógeno sobre un derivado carbonílico de fórmula R_1-CO-R_2 , en presencia de un catalizador apropiado, donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes, pueden ser un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal de 1 a 12 átomos de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado de 6 a 12 átomos de carbono y conteniendo un núcleo bencénico o bien representan unidos un radical alquileo lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, estando eventualmente sustituidos estos radicales por agrupaciones estables en el medio de reacción, como los grupos cloro, bromo, flúor, nitro y metoxi.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el catalizador está seleccionado entre los hidróxidos o las sales solubles de amonio o de los metales de los grupos Ia y IIa del Sistema Periódico de los Elementos.

3. Un procedimiento según una de las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que la reacción tiene lugar en un medio disolvente.

4. Un procedimiento según una de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente utilizado es un monoalcohol alquílico de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Un procedimiento según una de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción se efectúa a temperaturas

404719

- 12 -



1

comprendidas entre 0° y 100°C.

5

6. Un procedimiento según una de las Reivindicaciones 1 a 5, en el que las relaciones molares entre el derivado carbonílico y el amoniaco puestos en juego y el peróxido de hidrógeno utilizado están comprendidas entre 2 y 4.

10

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE AZINAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de doce páginas - mecanografiadas.

15

Madrid, 10 de Julio 1972

, BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30

