



F.C. 27-8-75

15 OCT 1975

Int. Cl.: C07C, C07D
//

419661

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN

RESIDENCIA: 25 Boulevard de l'Amiral Bruix,

PARIS 16 e, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE

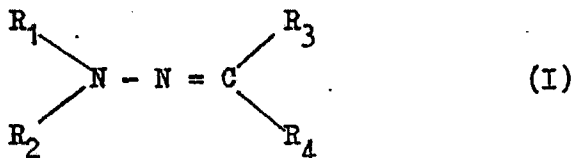
HIDRAZONAS.

Prioridad: Patente francesa n.º 72 36505 del 16 Octubre 72

D.A.



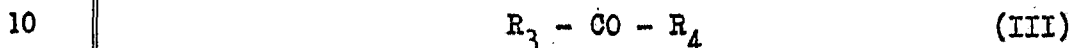
1 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de
preparación de hidrazonas (I)



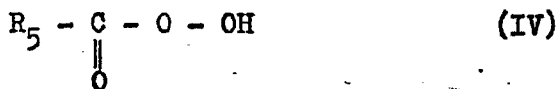
5 que consiste en hacer reaccionar una amina primaria o secun-
daria (II)



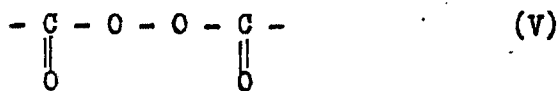
y amoníaco, en presencia de un compuesto carbonílico (III)



con un compuesto peroxídico seleccionado entre los ácidos per-
carboxílicos (IV)



15 los peróxidos de diácilo (también denominados peróxidos de
ácilo), es decir los compuestos que comprenden una o varias
funciones (V)



20 y peróxido de hidrógeno (siendo utilizado este último reacti-
vo en presencia de ciertas sales (VI) que actúan como catali-
zadores y/o de un co-reactivo seleccionado entre los nitrilos
(VII), los ésteres (VIII) y las amidas o imidas (IX) de los
25 ácidos carboxílicos o entre los compuestos cianurados (X), co-
mo se definen más adelante en este texto).

30 En las fórmulas (I) y (II), R₁ y R₂, iguales o diferen-
tes, representan un radical alquilo lineal de 1 a 12 átomos
de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de
3 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de 6 a 12
átomos de carbono y comprendiendo un núcleo aromático bencéni-

419661

15

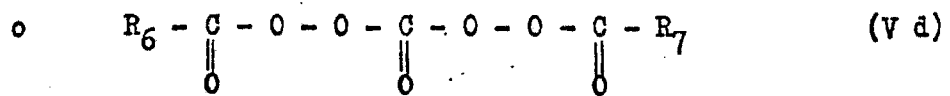
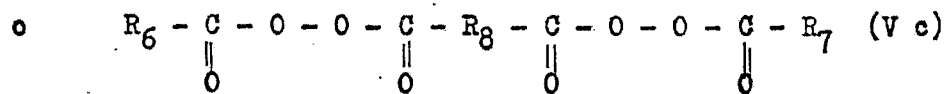
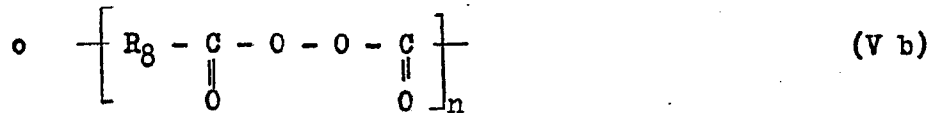
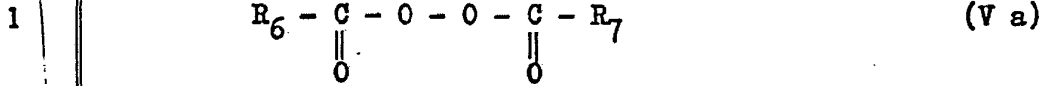


1 co, naftalénico o piridíco o bien, unidos, representan un
radical alquileo lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de car-
bono donde uno de los átomos de carbono de la cadena puede ha-
ber sido sustituido por un átomo de oxígeno, pudiendo estos ra-
5 dicales contener sustituyentes formados por átomos o grupos
tales como los átomos de flúor, cloro, bromo o yodo y los gru-
pos hidroxí, eteróxido, ácido carboxílico, amida o éster car-
boxílicos, nitrilo, nitro, ácido o amida sulfónica, pudiendo
también representar uno de los dos radicales R_1 y R_2 un átomo
10 de hidrógeno.

En las fórmulas (I) y (III), R_3 y R_4 , iguales o dife-
rentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo
lineal de 1 a 12 átomos de carbono, un radical alquilo rami-
ficado o cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, un radical
15 hidrocarbonado de 6 a 12 átomos de carbono conteniendo un nú-
cleo aromático o bien, unidos, pueden representar un radical
alquileo lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, en-
contrándose estos radicales eventualmente sustituidos con gru-
pos tales como los grupos etilénico, cloro, bromo, flúor,
20 nitro, hidroxí, alcoxi, ácido o éster carboxílico.

En la fórmula (IV), R_5 puede representar un átomo de
hidrógeno, un radical alquilo lineal de 1 a 18 átomos de car-
bono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a 12
átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de 5 a 12 átomos
25 de carbono conteniendo un núcleo aromático, estando eventual-
mente sustituidos estos radicales con grupos tales como los
grupos etilénicos, cloro, bromo, flúor, nitro, hidroxí, alcoxi,
ácido carboxílico, amida, nitrilo o éster carboxílico.

Los peróxidos de diacilo que comprenden una o varias
30 funciones (V) pueden responder a las fórmulas:



15 donde R_6 y R_7 , iguales o diferentes, representan preferiblemente un radical alquilo lineal de 1 a 18 átomos de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a 18 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de 6 a 18 átomos de carbono que contiene por lo menos un radical aromático, un radical que comprende un núcleo heterocíclico oxigenado o nitrogenado de 5 a 6 miembros y de 4 a 18 átomos de carbono, un radical alcoxi de 1 a 18 átomos de carbono o bien R_6 y R_7 también pueden estar combinados para representar un radical alquileno-1,2 de 2 a 18 átomos de carbono o un radical arileno-1,2 de 6 a 18 átomos de carbono o bien R_8 puede no existir o representan un radical alquileno lineal de 2 a 10 átomos de carbono, un radical alquileno ramificado o cíclico de 3 a 10 átomos de carbono o un radical arileno o arilalquileno de 6 a 12 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos estos radicales con grupos etilénico, cloro, bromo, flúor, nitro, hidroxilo, alcoxi, ácido carboxílico o percarboxílico, amida, nitrilo o éster carboxílico, etc. El valor de n en los peróxidos poliméricos de fórmula (Vb) puede oscilar entre 2 y 30 aproximadamente.

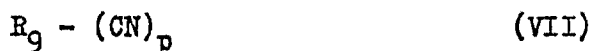
419661

15



1 Las sales (VI) utilizables como catalizadores de la
reacción con el peróxido de hidrógeno están seleccionadas
preferiblemente entre los hidróxidos o las sales solubles de
amonio o de los metales de los grupos Ia y IIa del Sistema
5 Periódico de los Elementos.

Los nitrilos (VII) utilizables como co-reactivos del
peróxido de hidrógeno pueden ser representados por la fórmu-
la general:



10 y comprenden los mononitrilos y los polinitrilos, donde p ad-
quiere un valor comprendido entre 1 y 6 y R_9 es un radical hi-
drocarbonado de valencia p, conteniendo hasta 12 átomos de
carbono, que puede ser alifático o alicíclico y que puede lle-
var un núcleo aromático seleccionado entre los núcleos bencé-
15 nicos y pirídicos, pudiendo estar sustituido este radical con
1 a 6 grupos iguales o diferentes, como los grupos etilénico,
amida, ácido o éster carboxílicos, nitro, amina primaria, ami-
na secundaria, amina terciaria, aminóxido, flúor, cloro, bro-
mo, yodo, hidroxí, eteróxido, acetal, epoxi, sulfóxido, sulfo-
20 na y ácido sulfónico.

Los ésteres (VIII) utilizables como co-reactivos del
peróxido de hidrógeno pueden ser representados por la fórmula
general



25 y pueden estar seleccionados entre los ésteres monofuncionales
de los monoalcoholes $R_{11}-OH$, donde R_{11} representa un grupo hi-
drocarbonado lineal, ramificado o cíclico conteniendo hasta
12 átomos de carbono aproximadamente o fenoles $R_{11}-OH$, donde
 R_{11} representa un grupo fenílico y monoácidos carboxílicos
30 $R_{10}-COOH$, donde R_{10} representa un átomo de hidrógeno, un gru-

419661

15



1 po alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilalquilo o
aromático de hasta 12 átomos de carbono aproximadamente o los
ésteres polifuncionales de los monoalcoholes o de los fenoles
R₁₁-OH y poliácidos carboxílicos R'₁₀ (-COOH)_q, donde q es
5 un número entero de 2 a 6 y R'₁₀ es un enlace sencillo (sien-
do en este caso q igual a 2 exclusivamente) o un radical al-
quílico lineal, ramificado o cíclico, o aromático, de valen-
cia q, conteniendo hasta 12 átomos de carbono aproximadamente;
o los ésteres polifuncionales de los monoácidos carboxílicos
10 R₁₀COOH y polioles o polifenoles R'₁₁(OH)_r, donde r es un
número entero de 2 a 6 y R'₁₁ es un radical hidrocarbonado
alifático o aromático de valencia r, conteniendo hasta 12 áto-
mos de carbono aproximadamente; o los ésteres cíclicos de los
hidroxiácidos carboxílicos, es decir las lactonas, donde los
15 radicales R₁₀ y R₁₁ forman conjuntamente un radical alquile-
no lineal o ramificado de 2 a 11 átomos de carbono y junto
con el grupo carboxílico forman ciclos lactónicos de 4 a 12
eslabones, o los oligómeros cíclicos o acíclicos de estas lac-
tonas. Los radicales R₁₀, R₁₁, R'₁₀ y R'₁₁ pueden contener,
20 dado el caso, sustituyentes tales como los grupos etilénico,
cloro, bromo, flúor, nitro, alcoxi, hidroxilo, ácido o amida car-
boxílicos, en número no superior a 6.

Las amidas e imidas (IX) utilizables como co-reactivos
del peróxido de hidrógeno se seleccionan entre las amidas e
25 imidas de los monoácidos o de los poliácidos carboxílicos con
una constante de ionización inferior a $5 \cdot 10^{-5}$ aproximadamente.

Los compuestos cianurados (X) utilizables como co-reactivos del peróxido de hidrógeno se seleccionan entre el grupo formado por las sales simples o complejas de los ácidos cianhídrico, cianúrico y tiocianúrico, los haluros, las amidas y ésteres

30

419661



1 del ácido cianico y los oligómeros de los derivados del ácido
cianico enumerados más arriba.

5 Por numerosas publicaciones se sabe que las aminas pri-
marias o secundarias son fácilmente oxidadas por los compuestos
peroxídicos enumerados anteriormente a productos oxigenados
muy diversos, como hidroxilaminas, derivados nitrosados o ni-
trados, oximas, compuestos con una función azoxi, amidas, etc.,
según la estructura particular de los reactivos o las condi-
ciones de la reacción. Así, se ha descrito la oxidación de las
10 aminas primarias alifáticas a nitroalcanos, con ácido peracé-
tico (W.D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 79, 5528, 1957) u otros
ácidos percarboxílicos (ver, por ejemplo, la revisión de H.O.
Larson, en "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups",
parte I, pág. 309, H. Feuer editores, Interscience, New York,
15 1969).

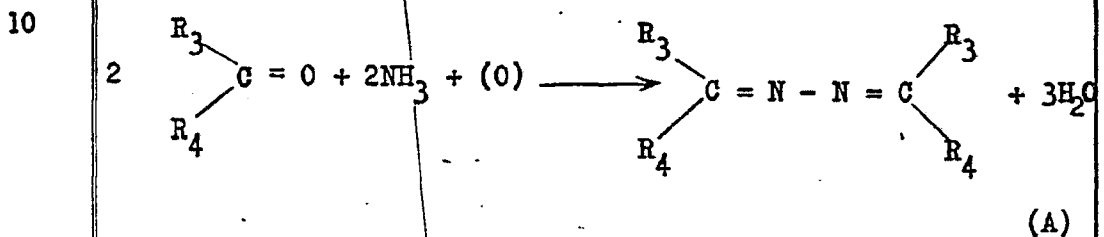
Las aminas aromáticas primarias han sido oxidadas a los
derivados nitrosados, nitrados o azoxi correspondientes por
los ácidos percarboxílicos puros o mediante una mezcla de áci-
do acético y una solución acuosa al 30 % de peróxido de hidró-
20 geno (R.R. Holmes y R.P. Bayer, J. Am. Chem. Soc., 82, 3454,
1960; ver también la revisión de W.M. Weaver, en "The Chemis-
try of the Nitro and Nitroso Groups", parte 2, pág. 29, H.
Feuer, editor, Interscience, New York, 1970). La anilina ha
sido igualmente oxidada a azoxibenceno con peróxido de hidró-
25 geno en presencia de acetonitrilo (G.B. Payne, P.H. Deming
y P.H. Williams, J. Org. Chem., 26, 659, 1961). La oxidación
de las aminas secundarias a las hidroxilaminas correspondien-
tes se ha realizado, por ejemplo, mediante peróxidos de dia-
cilo (patente francesa 1.360.030), peróxido de hidrógeno en
30 presencia de ésteres del ácido fórmico (patente alemana

419661



1 1.004.191) o peróxido de hidrógeno en presencia de nitrilos
(F.C. Schaefer y W.D. Zimmermann, J. Org. Chem., 35, 2165,
1970).

5 Por otra parte, en patentes y solicitudes de patentes
anteriores, la firma solicitante ha descrito nuevos procedi-
mientos de síntesis de azinas por oxidación del amoníaco en
presencia de un compuesto carbonílico (III) con uno de los
compuestos peroxidados enumerados más arriba, según un esque-
ma general (A) que se puede formular así:



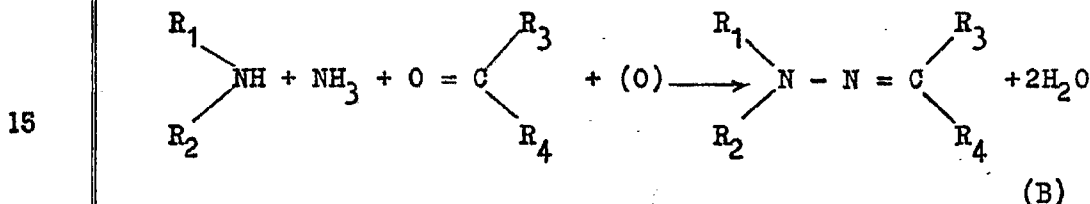
15 Esta oxidación puede efectuarse con un ácido percarbo-
xílico (IV) (solicitud de patente francesa 71/36.311 del 8 de
Octubre de 1971), un peróxido de diacilo (V) (solicitud de
patente francesa 71/41.867 del 23 de Noviembre de 1971 y soli-
citud de certificado de adición 72/08.580 del 13 de Marzo de
20 1972), peróxido de hidrógeno en presencia de sales (VI) como
catalizadores (solicitud de patente francesa 71/25.824 del
15 de Julio de 1971), peróxido de hidrógeno en presencia de
nitrilo (VII) como co-reactivo (patente francesa 2.092.734,
presentada el 12 de Junio de 1970 y solicitudes de certifica-
dos de adición 70/46.994 del 29 de Diciembre de 1970 y
25 71/06.215 del 24 de Febrero de 1971, solicitud de patente fran-
cesa 71/07.249 del 3 de Marzo de 1971), peróxido de hidróge-
no en presencia de ésteres (VIII) como co-reactivos (solici-
tud de patente francesa 72/09.134 del 16 de Marzo de 1972),
30 peróxido de hidrógeno en presencia de amidas o imidas (IX)



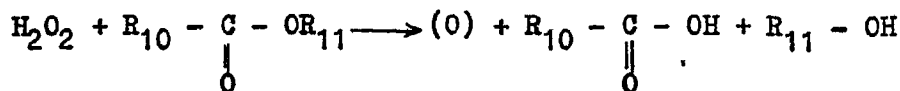
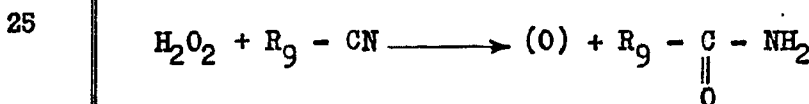
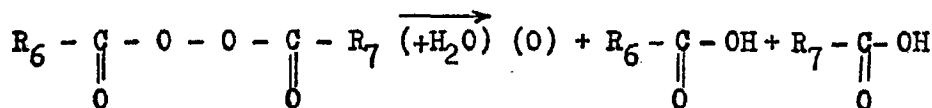
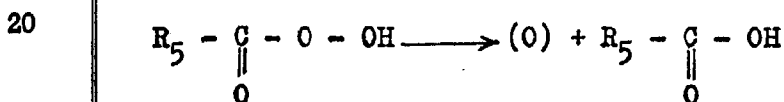
419661

1 como co-reactivos (solicitud de patente francesa 72/10.328 del 24 de Marzo de 1972), o peróxido de hidrógeno en presencia de compuestos cianurados (X) como co-reactivos (solicitud de patente francesa 72/09.132 del 16 de Marzo de 1972).

5 La firma solicitante ha encontrado ahora que, de forma sorprendente, se podía realizar la oxidación conjunta de una amina primaria o secundaria y el amoníaco, en presencia de un compuesto carbonílico (III), con un ácido percarboxílico, un peróxido de diácilo o peróxido de hidrógeno, en presencia de
 10 los catalizadores o co-reactivos enumerados anteriormente y obtener una hidrazona (I), según un esquema general (B) que puede escribirse así:



y que puede ser completado, para explicar el origen del oxígeno activo (O), con una ecuación parcial que depende del compuesto o del sistema peroxidado utilizados, por ejemplo:



30 Como puede verse, los ácidos percarboxílicos y los pe-

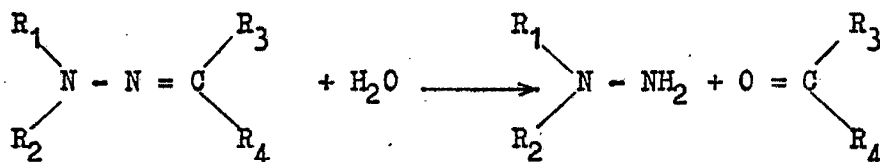
419661



1 róxidos de acilo se transforman durante la reacción en los
ácidos carboxílicos correspondientes, formando sales de amonio en el medio de reacción.

5 Cuando el peróxido de hidrógeno se utiliza en presencia de uno de los co-reactivos enumerados, forma con estos últimos una especie intermedia oxidante activa, cuya naturaleza no ha sido dilucidada y cuya transformación conduce finalmente al producto de hidratación o de hidrólisis del co-reactivo: la amida cuando se parte de un nitrilo o el ácido carboxílico, en forma de sal amónica, cuando se parte de un
10 éster o de una amida, etc.

15 Las hidrazonas así obtenidas son agentes de síntesis útiles, utilizables en lugar de las hidrazinas sustituidas correspondientes o que se pueden hidrolizar de forma conocida para obtener las hidrazinas sustituidas disimétricas o sus sales.



20 La reacción de formación de hidrazonas (B) puede ir acompañada, en proporciones variables, de la reacción de formación de azinas según el esquema (A). Como estas azinas son productos valiosos, que pueden hidrolizarse para obtener la hidrazina no sustituida, la producción conjunta de hidrazinas y azinas puede ser interesante y constituir un objetivo complementario de esta invención.

25 A título de ejemplos no limitativos de los reactivos o catalizadores utilizables dentro del marco de esta invención, podemos citar



419661

- 1 - las aminas (II) siguientes:
metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propil-
amina, isopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, terc-
butilamina, amilaminas, ciclohexilamina, diciticlohexilamina,
5 n-dodecilamina, monoetanolamina, dietanolamina, 2-metoxi-
etilamina, morfolina, pirrolidina, piperidina, β -aminopro-
pionitrilo, β -aminopropionamida, anilina, toluidinas, mono-
y dicloro-anilinas o -toluidinas, bromoanilinas, fluorani-
linas, nitro- y dinitro-anilinas y -toluidinas, o-, m- y p-
10 anisidinas, trifluormetilanelinas, ácido antranílico, ácido
sulfanílico, difenilamina, α -naftilamina, β -naftilamina y
aminopiridinas;
- los compuestos carbonílicos (III) siguientes:
- 15 aldehidos: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído,
butiraldehído, isobutiraldehído, n-pentanal, pivalaldehído,
enantal, 2-etilhexanal, Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído, hexahi-
drobenzaldehído, 5-norbornen-carboxaldehído-2, tetrahidropi-
ranocarboxaldehído-2, benzaldehído, monoclorobenzaldehídos,
p-nitrobenzaldehído, β -cloropropionaldehído, β -metoxipropio-
20 naldehído, 4-ciano-2,2-dimetil-butiraldehído;
- cetonas: acetona, butanona-2, pentanona-2, pentanona-3, me-
til-isopropil-cetona, metil-isobutil-cetona, etil-
amil-cetona, metil-ciclohexil-cetona, acetofenona,
benzofenona, ciclobutanona, ciclopentanona, ciclo-
25 hexanona, 2-metil-ciclohexanona, 3-metil-ciclohexa-
nona, 4-metil-ciclohexanona, 2,4-dimetil-ciclohexa-
nona, 3,3,5-trimetil-ciclohexanona, isoforona, ci-
cloheptanona, ciclooctanona, ciclodecanona y ciclo-
30 dodecanona.



419661

- 1 - los ácidos percarboxílicos (IV) derivados de los ácidos carboxílicos siguientes:
- fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico, isovalérico, pivalico, hexanoico, heptanoico, octanoico, α, α' -dimetiloctanoico, láurico, palmítico, esteárico,
- 5 hexahidrobenczoico, trifluoracético, β -cloropropiónico, β -metoxipropiónico, ϵ -hidroxicaproico, benzoico y sus derivados orto-, meta- y para-clorados, bromados, fluorados, metoxilados, nitrados y trifluormetilados, o-, m- y p-toluico
- 10 succínico, glutárico, adípico, crotonico, maléico, fumarico y ftálico;
- los peróxidos de diacilo (V) siguientes:
- entre los peróxidos de fórmula (Va): los peróxidos de acetilo, monocloroacetilo, trifluoracetilo, propionilo, β -cloropropionilo, β -metoxipropionilo, β -carboxipropionilo, n-butirilo, perfluor-n-butirilo, isobutirilo, perfluorisobutirilo, crotonilo, valerilo, isovalerilo, pivaloilo, hexanoilo, heptanoilo, octanoilo, 2-etilhexanoilo, nonanoilo, decanoilo, lauroilo, miristoilo, palmitoilo, estearilo, ciclohexanocarbonilo, 2-norbornanocarbonilo, benzoilo, o-toluilo, m-clorobenzoilo, p-clorobenzoilo, p-metoxibenzoilo, p-nitrobenzoilo, m-trifluormetilbenzoilo, p-fenilbenzoilo, o-carboxibenzoilo, α -naftoilo, β -naftoilo, furoilo-2, nicotinoilo o los peróxidos mixtos como los peróxidos de acetilo y benzoilo, acetilo y butirilo, isobutirilo y benzoilo, acetilo y lauroilo, y estearilo y benzoilo;
- 20 los peróxidos poliméricos (Vb) y los peróxidos mixtos de monoácidos y de diácidos (Vc) derivados de los diácidos $\text{HOOC-R}_g\text{-COOH}$ siguientes: oxálico (donde R_g no existe), succínico, glutárico, adípico, pimélico, dodecanodioico, ciclo-
- 25
- 30



419661

15

- 1 hexanodicarboxílico-1,2 o -1,4, o-ftálico, isoftálico y tereftálico;
- los peróxidos (Va) derivados del ácido carbónico, donde uno por lo menos de los radicales R_7 y R_8 es un grupo alcoxi, tales como el peróxido de isopropoxycarbonilo y benzoilo, metoxycarbonilo y lauroilo, isopropoxycarbonilo y lauroilo, 3,3,5-trimetilciclohexiloxycarbonilo y lauroilo y el peroxidicarbonato de isopropilo;
- 5
- los peróxidos mixtos (Va), como los dianhidridos mixtos del ácido diperoxicarbónico y benzoilo, caproilo, lauroilo, y 2-etilhexanoilo;
- 10
- las sales (VI) siguientes, en la medida en que sean solubles:
- cloruros, bromuros, fluoruros, nitratos, sulfatos, fosfatos, cloratos, percloratos, boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, isobutiratos, octanoatos, benzoatos, metanosulfonatos, benzosulfonatos, y p-toluen-sulfonatos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, bario, amonio, pudiendo derivar estos últimos del amoníaco o de una amina monoalquilada, dialquilada o trialquilada donde los radicales alquilo contienen de 1 a 12 átomos de carbono o de una amina secundaria cíclica como la piperidina, la morfolina y la pirrolidina;
- 15
- los nitrilos (VII) siguientes:
- 20
- acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo, nitrilo ciclohexilcarboxílico, benzonitrilo, o-, m- o p-tolunitrilo, p-metoxibenzonitrilo, clorobenzonitrilo, p-nitrobenzonitrilo, mono-, di- y tri-cloroacetnitrilo, gliconitrilo, 6-hidroxicapronitrilo, ácido cianoacético y sus ésteres alquílicos, ácido β -cianopropiónico y sus ésteres
- 25
- 30

419661



1 alquiflicos, β -cianopiridina, nitrilo nicotínico, nitrilo
isonicotínico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, crotononi-
trilo, Δ^3 -tetrahidrobenzonitrilo, 3,4-epoxi-hexahidrob-
zonitrilo, éter β, β' -dicianoetílico, sulfuro, sulfóxido o
5 sulfona de β, β' -dicianoetílo, cianógeno, malononitrilo,
succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, pimelonitrilo,
suberonitrilo, ftalodinitrilos, iminodiacetonitrilo, nitrilo-
triacetonitrilo, nitrilo del ácido etilendiaminotetraacéti-
co, β -hidroxipropionitrilo, β -metoxipropionitrilo y los de-
10 rivados cianoetilados de etilenglicol, de glicerol y de
sorbitol;
- los ésteres carboxílicos (VIII) siguientes:
formiatos, acetatos, monocloroacetatos, tricloroacetatos,
15 trifluoroacetatos, propionatos, butiratos, isobutiratos,
valeratos, hexanoatos, octanoatos, nonanoatos, dodecanoatos,
benzoatos, o- m- o p-clorobenzoatos, p-metoxibenzoatos,
p-nitrobenzoatos, oxalatos, malonatos, succinatos, gluta-
ratos, adipatos, pimelatos, 1,2,4-butano-tricarboxilatos,
o-ftalatos, isoftalatos, tereftalatos, trimelitatos, piro-
20 melitatos, β -hidroxipropionatos, tartratos y citratos de
los alcoholes o fenoles siguientes: metanol, etanol, n-pro-
panol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol-2, terc-
butanol, alcoholes amílicos, n-hexanol, n-heptanol, n-octa-
nol, 2-etilhexanol, n-dodecanol, ciclohexanol, metilciclo-
25 hexanol, alcohol alílico, alcohol crofílico, alcohol Δ^3 -
tetrahidrobenfílico, alcohol benfílico, 2-metoxietanol, 3-me-
toxipropanol, 2-etoxietanol, etilenglicol, propilenglicol,
glicerol, 1,1,1-trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol,
fenol y sus derivados clorados, bromados, nitrados y meto-

419661



- 1 xilados, cresoles, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona,
así como de las lactonas siguientes: β -propiolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona y sus homólogos alquilados;
- 5 - las amidas o imidas (IX) siguientes:
formamidas, monocloroacetamida, monobromoacetamida, dicloroacetamida, tricloroacetamida, trifluoroacetamida, β -cloropropionamida, α, α -dicloropropionamida, α -bromopropionamida, perfluorbutiramida, glicolamida, lactamida, fenilacetamida
10 y sus derivados halogenados en el núcleo, difenilacetamida, benzamida, o-toluamida, m-toluamida, o-, m- o p-clorobenzamida, o- m- o p-bromobenzamida, o-, m- o p-fluorbenzamida, perfluorbenzamida, o-, m- o p-nitrobenzamida, salicilamida,
15 p-hidroxibenzamida, las monoamidas, diamidas o las imidas cíclicas de los diácidos, triácidos o tetrácidos siguientes: oxálico, malónico, succínico, α, α -diclorosuccínicos, maleico, tartárico, maléico, cítrico, itacónico, citracónico, o-ftálico, isoftálico, tereftálico, trimelítico, piro-
20 melítico y tetracloro-o-ftálicó;
- 25 - los compuestos cianurados y sus derivados (X) siguientes:
cianuros, cianatos o tiocianatos de amonio, de metales alcalinos o alcalino-térreos, de magnesio y de cinc, los cianuros complejos como ferrocianuro potásico, el cloruro y el bromuro de cianógeno, la cianamida y sus sales de metales
30 alcalinos o alcalino-térreos, los cianatos alquílicos inferiores cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente, los cianatos fenílicos, la dicianidamida, las sales y los ésteres de los ácidos cianúricos e isocianúricos, los haluros de cianurilo y la melamina.

419661



1 Para la puesta en práctica del procedimiento de la in-
vención se ponen en contacto los reactivos, en un medio lí-
quido, mezclándolos en un orden o en combinaciones cuales-
quiera. El empleo de un disolvente es generalmente ventajoso
5 o necesario para homogeneizar por lo menos parcialmente el me-
dio de reacción. Los disolventes preferidos son el agua o los
alcoholes saturados de 1 a 6 átomos de carbono, principalmen-
te cuando el compuesto peroxidado utilizado es peróxido de
hidrógeno, un ácido percarboxílico o un peróxido de acilo in-
10 ferior, pero también puede ser necesario utilizar disolventes
no polares para solubilizar a ciertos ácidos percarboxílicos
o peróxidos de acilo y entonces pueden seleccionarse estos di-
solventes entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos
o aromáticos de 5 a 12 átomos de carbono, los disolventes ha-
15 logenados corrientes como cloruro de metileno, cloroformo,
tetracloruro de carbono, dicloroetano y clorobenceno, los éte-
res como el éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano y los
disolventes nitrados como el nitrometano y el nitrobenzeno.

20 La temperatura de reacción preferida está comprendida
entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, pudiendo variar el valor
óptimo según la reactividad particular de los reactivos utili-
zados. Se puede trabajar a la presión atmosférica o bien bajo
una presión que puede llegar a ser de 10 atmósferas, si esto
es necesario para mantener los reactivos en solución, princi-
25 palmente el amoníaco.

30 Los reactivos son ventajosamente utilizados en propor-
ciones estequiométricas, pero uno u otro de ellos puede encon-
trarse en defecto o en exceso con respecto a estas proporcio-
nes. El amoníaco y la amina pueden utilizarse en una relación
molar comprendida entre 1/10 y 10/1 aproximadamente y la suma



15
419661

1 de estos dos reactivos se encuentran preferiblemente en exceso
sobre el compuesto peroxidado: así, la relación molar (amoniao + amina)/compuesto peroxidado puede estar comprendida entre 10 y 1 aproximadamente. Eventualmente es necesario agregar a estas proporciones la cantidad de amoniaco o de amina
5 requerida para neutralizar la acidez liberada por la reacción con ciertos compuestos peroxidados, como indican los esquemas anteriores. El compuesto carbonílico se utiliza en la proporción de 0,1 a 10 moles/mol de (amoniao + amina).

10 Cuando el compuesto peroxidado empleado es el peróxido de hidrógeno, se opera como se ha descrito, en presencia de una sal como catalizador, que se agrega a razón de 0,01 a 10 % del peso de la mezcla total de reacción y/o en presencia de un co-reactivo, tal como un nitrilo, un éster, una amida o
15 imida de ácido carboxílico o un compuesto cianurado, que se emplea en la proporción de 1 a 10 moles por mol de H_2O_2 .

Los reactivos pueden utilizarse bajo su forma comercial habitual, en estado puro o en solución en agua o en un disolvente. A título de ejemplo, el amoniaco, las aminas alifáticas inferiores y el peróxido de hidrógeno pueden ser utilizados en forma de soluciones acuosas que se encuentran en el mercado. También se pueden preparar por métodos conocidos, por ejemplo preparar los peróxidos de diacilo o los perácidos por reacción de un haluro de acilo o un anhídrido del ácido con peróxido de hidrógeno o peróxido sódico, o preparar los ácidos percarboxílicos inferiores por reacción del peróxido de hidrógeno con el ácido carboxílico correspondiente, si el caso así lo requiere en presencia de una pequeña cantidad catalítica de ácido sulfúrico. Como esta reacción es una reacción de equilibrio, igualmente es posible utilizar la mezcla
20
25
30

419661



1 | cruda de la reacción de equilibrio, principalmente las mez-
clas crudas que contienen el ácido perfórmico o el ácido per-
acético obtenidos por reacción del peróxido de hidrógeno con
los ácidos fórmico o acético.

5 | EJEMPLO 1

Se prepara una solución constituida por 149 g de anili-
na (1,6 moles), 36 g de amoniaco al 22 % en peso de NH_3
(0,46 moles), 23,2 g de acetona (0,4 moles) y 41 g de aceto-
nitrilo (1 mol) en 64 g de metanol y a la mezcla se añaden
10 | 0,4 g de acetato amónico así como 2 g de sal disódica del áci-
do etilendiaminotetraacético. Se calienta esta solución a 50°C
y se añaden gota a gota y simultáneamente, por una parte,
41 g de una solución acuosa al 70 % en peso de peróxido de hi-
drógeno (0,8 moles) y, por otra parte, 92,8 g de acetona
15 | (1,6 moles). A continuación la mezcla se mantiene durante 5
horas a 50°C , dejando borbotear una ligera corriente de amo-
niaco gaseoso. Se elimina el metanol y el amoniaco, la aceto-
na y el acetonitrilo que no han reaccionado por destilación
a vacío y la mezcla residual se lava tres veces con volúmenes
20 | iguales de agua. Se decanta la capa orgánica y se destila.
Después de haber eliminado la anilina en exceso, se recogen
48 g de fenilhidrazona de la acetona (p.e. $163-165^\circ/50$ mm Hg)
identificada por comparación de su espectro infrarrojo con el
del compuesto obtenido por acción de la fenilhidrazina sobre
25 | acetona (0,32 moles, es decir, 40 % del rendimiento teórico,
con respecto al peróxido de hidrógeno empleado).

EJEMPLO 2

Se prepara una solución de ácido peracético crudo mez-
clando 17,3 g de ácido acético glacial (0,29 moles), 7,2 g de
30 | peróxido de hidrógeno al 68 % en peso de H_2O_2 (0,145 moles de

419661



1 H₂O₂) y 0,7 g de ácido sulfúrico concentrado y se hace reac-
cionar esta mezcla durante algunas horas a la temperatura am-
biente. Se obtiene una solución que contiene 0,10 moles de
ácido peracético y 0,033 moles de peróxido de hidrógeno no
5 transformado, que se agrega a 200 ml de metanol a 0°C. Des-
pués, a lo largo de media hora, se añaden 34,8 g de acetona
(0,6 moles), 12,2 g de amoniaco al 28 % en peso de NH₃ (0,2
moles) y 18,6 g de anilina (0,2 moles) y después se deja a la
mezcla que alcance la temperatura ambiente. Una hora después
10 de iniciada la adición, la mezcla de reacción se valora por
cromatografía en fase gaseosa: se han formado 4,6 g de la
fenilhidrazona de acetona (0,031 moles), es decir 31 % del
rendimiento teórico con respecto al perácido, así como 1 g
de acetonzina (0,009 moles , es decir 9 % del rendimiento
15 teórico) y 0,025 moles de azobenceno.

EJEMPLO 3

Se prepara monopermaleato potásico introduciendo, a
20°C, 18,4 g de una solución acuosa al 65 % en peso de potasa
caústica (0,22 moles) en una solución de 21,5 g de anhídrido
20 maleico (0,22 moles) y 11,7 g de agua oxigenada al 70 % en
peso de H₂O₂ (0,24 moles) en 120 cm³ de acetato de etilo. La
mezcla se mantiene durante 1 hora a 20°C y después se filtra
la persal y se seca a la temperatura ambiente.

25 Se suspenden 20 g de este producto crudo, que contiene
0,10 moles de monopermaleato potásico y 0,02 moles de peróxi-
do de hidrógeno, en 200 ml de metanol a 0°C. Entonces se aña-
den, a lo largo de media hora, 34,8 g de acetona (0,6 moles),
12,2 g de amoniaco al 28 % en peso de NH₃ (0,2 moles) y 18,6 g
de anilina (0,2 moles) y después se deja que la mezcla alcan-
30 ce la temperatura ambiente.

419661



1 Una hora después de iniciada la adición, la mezcla de
reacción se valora por cromatografía gaseosa: se han formado
6,4 g de fenilhidrazona de acetona (0,043 moles, es decir
43 % del rendimiento teórico con respecto al perácido), así
5 como 1,25 g de acetonzina (0,011 moles, es decir un rendi-
miento del 11 %) y 0,003 moles de azobenceno.

EJEMPLO 4

10 Se disuelven 18,3 g de ácido p-nitroperbenzoico (0,10
moles) en 200 ml de metanol y después se añaden, a 0°C, a lo
largo de media hora, 34,8 g de acetona (0,6 moles), 12,2 g
de amoniaco al 28 % en peso de NH₃ (0,2 moles) y 18,6 g de
anilina (0,2 moles) y después se deja que la mezcla alcance
la temperatura ambiente. Una hora después de iniciada la adi-
ción, la mezcla se valora por cromatografía en fase gaseosa:
15 se han formado 2,92 g de fenilhidrazona de acetona (0,0197
moles, es decir 19,7 % del rendimiento teórico con respecto
al perácido), así como 0,45 g de acetonzina (0,004 moles,
es decir un rendimiento del 4 %).

EJEMPLO 5

20 Se prepara una solución que contiene 56 g de anilina
(0,60 moles), 20 g de amoniaco (1,18 moles), 35 g de acetona
(0,60 moles) y 0,75 g de sal disódica del ácido etilendiamino-
tetraacético en 120 g de metanol y 15 g de agua. Después se
añaden, a lo largo de 25 minutos y a 20°C, 86 g de peróxido
25 de benzoilo al 84,2 % (0,30 moles) y a continuación la mezcla
se mantiene durante 30 minutos a la misma temperatura. Se
filtran las sales que han precipitado y se analiza la solu-
ción por cromatografía en fase gaseosa: se han formado 13,3 g
de fenilhidrazona de acetona (0,09 moles, es decir 30 % del
30 rendimiento teórico con respecto al peróxido de benzoilo),

419661

16



1 así como 5,4 g de acetonzina (0,048 moles, es decir un rendimiento del 16 %) y 0,006 moles de azobenceno.

EJEMPLO 6

5 Se opera como en el Ejemplo 5 pero utilizando 162 g de peróxido de nonanoilo al 58 % (0,3 moles; producto comercial de la Société Ch  lonnaise de Peroxydes Organiques) en lugar del peróxido de benzoilo. Por valoración cromatográfica en fase gaseosa de la solución final, se encuentra que se han formado 14,3 g de fenilhidrazona de la acetona (0,097 moles, es decir, 32,3 % del rendimiento teórico), así como 5,85 g de acetonzina (0,052 moles, es decir un rendimiento del 17,4 %) y trazas de azobenceno.

EJEMPLO 7

15 Se opera como en el Ejemplo 5, pero utilizando, en lugar del peróxido de benzoilo, 286 g de una mezcla al 22 % de peroxidicarbonato de isopropilo en un flegmatizante (0,30 moles; producto comercial de la Société Ch  lonnaise de Peroxydes Organiques). Por valoración cromatográfica en fase gaseosa de la solución final, se encuentra que se han formado 12,6 g de fenilhidrazona de la acetona (0,085 moles, es decir 28,4 % del rendimiento teórico), así como 1,12 g de acetonzina (0,01 moles, es decir un rendimiento del 3,3 %) y 0,022 moles de azobenceno.

EJEMPLO 8

25 Se opera como en el Ejemplo 5 pero utilizando, en lugar del peróxido de benzoilo, 97,5 g de peroxidicarbonato de ciclohexilo al 88 % (0,30 moles ; producto comercial de la Société Ch  lonnaise de Peroxydes Organiques). Por valoración cromatográfica en fase gaseosa de la solución final, se encuentra que se han formado 21,3 g de fenilhidrazona de la

30



419661

1 acetona (0,144 moles, es decir 48 % del rendimiento teórico),
así como 6,2 g de acetonzina (0,055 moles, es decir un ren-
dimiento del 18,3 %) y 0,012 moles de azobenceno.

EJEMPLO 9

5 Se prepara una solución de 93 g de anilina (1 mol),
4,25 g de amoniaco (0,25 moles), 14,5 g de acetona (0,25 mo-
les), 6,15 g de agua oxigenada al 69 % en peso de H_2O_2 (0,125
moles) y 1,25 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetra-
acético en 22,5 g de agua y 40 g de metanol. Esta solución
10 se lleva a $50^{\circ}C$ y después se añaden simultáneamente, a lo lar-
go de 1 hora, 15,3 g de amoniaco gaseoso (0,9 moles), 18,45 g
de agua oxigenada al 69 % en peso de H_2O_2 (0,375 moles),
43,5 g de acetona (0,75 moles) y 28,1 g de formamida (0,625
moles). Después de 1 hora de reacción complementaria a la mis-
15 ma temperatura, el análisis de la mezcla por cromatografía en
fase gaseosa indica que se han formado 33,0 g de fenilhidra-
zona de la acetona (0,223 moles, es decir 44,6 % del rendi-
miento teórico). Se deja enfriar la mezcla a la temperatura
ambiente y se separan por decantación las dos fases líquidas
20 que se han formado. La fase orgánica ligera, que pesa 165 g,
se separa por destilación fraccionada y se recogen 30 g de
fenilhidrazona de la acetona, que hierve a $130-140^{\circ}C$ bajo
10 mm de mercurio.

EJEMPLO 10

25 Se prepara una solución de 24,8 g de monometilamina
(0,80 moles), 13,6 g de amoniaco (0,80 moles), 46,4 g de
acetona (0,80 moles), 16,4 g de acetonitrilo (0,40 moles) y
0,4 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético en
128 g de metanol y 60 g de agua y después se añaden, a lo
30 largo de 1 hora y a 30° , 19,6 g de agua oxigenada al 69,3 %



419661

1 en peso de H_2O_2 (0,40 moles). A continuación se deja reaccio-
nar durante 3 horas a la misma temperatura y se valora la
mezcla por cromatografía en fase gaseosa: se han formado
4,15 g de metilhidrazona de la acetona (0,048 moles, es de-
5 cir 12 % del rendimiento teórico con respecto al peróxido de
hidrógeno), así como 4,5 g de acetonzina (0,04 moles, es
decir, un rendimiento del 10 %).

EJEMPLO 11

10 Se prepara una mezcla de 145 g de dicitclohexilamina
(0,80 moles), 18 g de solución acuosa al 19,1 % en peso de
amoníaco (0,20 moles), 46,4 g de acetona (0,80 moles), 20,5 g
de acetonitrilo (0,50 moles) y 64 g de metanol, en la que se
disuelven 1,2 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetra-
acético y 0,2 g de acetato amónico y después se agregan, a
15 lo largo de media hora y a $50^{\circ}C$, 19,45 g de agua oxigenada
al 70 % en peso de H_2O_2 (0,40 moles), mientras que se hace
burbujear una ligera corriente de amoníaco gaseoso. A conti-
nuación se deja reaccionar durante 4 horas a la misma tempe-
ratura y se enfría a la temperatura ambiente. Entonces se
20 forma un precipitado cristalino del complejo de fórmula 2
(ciclohexilamina). H_2O_2 a expensas de los reactivos no trans-
formados, que se filtra antes de destilar la solución a pre-
sión reducida. Se obtiene una fracción de 13 g de N,N-dicitclo-
hexilhidrazona de la acetona (0,055 moles, es decir 14 % del
25 rendimiento teórico), que se identifica por su espectro in-
frarrojo y de masas.

EJEMPLO 12

30 Se prepara una mezcla de 206 g de di-isobutilamina
(1,60 moles), 36 g de solución acuosa al 19,1 % en peso de
 NH_3 (0,40 moles), 92,6 g de acetona (1,60 moles), 41 g de

419661¹⁵



1 acetonitrilo (1,00 moles) y 96 g de metanol, en el que se di-
suelven 2,4 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetra-
acético y 0,4 g de acetato amónico y después se añaden, a lo
largo de media hora a 50°C, 38,9 g de agua oxigenada al 70 %
5 en peso de H₂O₂ (0,80 moles). A continuación se deja reaccio-
nar durante 7 horas a la misma temperatura y se destila la
solución para obtener 26 g de N,N-di-isobutilhidrazona de la
acetona (0,14 moles, es decir 17,5 % del rendimiento teórico)
que hierve a 90°C bajo 20 mm de mercurio.

10

EJEMPLO 13

Se repite el Ejemplo 12 sustituyendo la di-isobutil-
amina por 162 g de di-isopropilamina (1,60 moles) para obte-
ner 20 g de N,N-di-isopropilhidrazona de la acetona (0,13 mo-
les, es decir 16 % del rendimiento teórico) que hierve a 53-
15 55°C bajo 10 mm de mercurio.

15

EJEMPLO 14

A una solución de 18,3 g de ácido p-nitroperbenzoico
(0,10 moles) en 200 ml de metanol, se añaden 12,2 g de una
solución acuosa al 28 % en peso de amoníaco (0,20 moles) y
20 17,4 g de acetona (0,30 moles), manteniendo la temperatura a
0°. Después se introducen 22,5 g de una solución acuosa al
40 % en peso de dimetilamina (0,20 moles) y se deja que la
mezcla alcance la temperatura ambiente. Al cabo de 2 horas,
se valoran en la solución 2,8 g de N,N-dimetilhidrazona de la
25 acetona (0,028 moles, es decir 28 % del rendimiento teórico),
así como 0,34 g de acetonzina (0,003 moles, es decir un ren-
dimiento del 3 %).

25

EJEMPLO 15

Se prepara una mezcla de 46,4 g de acetona (0,8 mo-
les), 74,5 g de anilina (0,8 moles), 51,5 g de benzonitrilo

30

15 OCT 1978
RESEARCH CENTER
BILBAO 612

419661

1 (0,5 moles), 18 g de solución acuosa de amoniaco al 22 % en
peso, 1,2 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacé-
tico y 0,2 g de acetato amónico y se homogeneiza la mezcla
5 esta mezcla a 50°C y después se añaden gota a gota 19,4 g de
peróxido de hidrógeno al 70 % en peso (0,4 moles). Al cabo de
3 horas de reacción, durante las cuales se mantiene borbotean-
do una corriente de NH₃ gaseoso, se valoran en la solución
reaccionante 26,8 g de fenilhidrazona de la acetona (0,18 mo-
10 les), es decir un rendimiento del 45 % con respecto al peró-
xido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 16

15 Se repite el Ejemplo 15, pero sustituyendo el benzo-
nitrilo por propionitrilo. Al cabo de 8 horas de reacción, se
valoran en el medio de reacción 29,8 g de fenilhidrazona de
la acetona (0,2 moles), es decir un rendimiento del 50 % con
respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 17

20 Se prepara una mezcla de 149 g de anilina (1,6 moles),
157 g de ciclohexanona (1,6 moles), 41 g de acetonitrilo (1
mol), 36 g de amoniaco acuoso al 19,1 % en peso (0,4 moles),
2,4 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético,
0,4 g de acetato amónico y 160 g de metanol (5 moles). Se lle-
25 va la temperatura de esta mezcla a 50°C y después se añaden
gota a gota, a lo largo de media hora, 38,9 g de peróxido de
hidrógeno al 70 % en peso. Al cabo de 6 horas de reacción, du-
rante las cuales se mantiene borbotando una corriente de amo-
niaco gaseoso, se valoran en el medio 11,6 g de fenilhidrazo-
na de la ciclohexanona (0,06 moles), es decir un rendimiento
30 del 7,7 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

419661



1

EJEMPLO 18

5

Se prepara una mezcla de 23,2 g de acetona, 10,2 g de acetonitrilo, 25,6 g de p-cloroanilina (0,2 moles), 9 g de amoniaco acuoso al 19,1 % en peso, 0,6 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, 0,1 g de acetato amónico y 96 g de metanol (3 moles). Se lleva esta mezcla a 50°C y se añaden 9,7 g de peróxido de hidrógeno al 70 % en peso (0,2 moles) en media hora. Después de 7 horas de reacción, durante las cuales se mantiene borboteando una corriente de amoniaco, se valoran en la mezcla 4,6 g de p-clorofenilhidrazona de la acetona (0,025 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 12,5 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

10

EJEMPLO 19

15

Se repite el Ejemplo 18 sustituyendo la p-cloroanilina por ortotoluidina. Se valoran en el medio de reacción 6 g de ortotolilhidrazona de la acetona (0,037 moles) lo que corresponde a un rendimiento del 18,5 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 20

20

Se opera como en el Ejemplo 3, pero sustituyendo la anilina por 25,5 g de p-cloroanilina (0,2 moles). Se analiza la mezcla por cromatografía gaseosa: se han formado 8,2 g de p-clorofenilhidrazona de la acetona (0,045 moles, es decir un 45 % del rendimiento teórico con respecto al peróxido), así como 0,96 g de acetozina (0,0086 moles), es decir un rendimiento del 8,6 %.

25

EJEMPLO 21

30

Se opera como en el Ejemplo 3, pero sustituyendo la anilina por 21,4 g de ortotoluidina (0,2 moles). La mezcla se analiza por cromatografía gaseosa: se han formado 6,6 g de

419661



1 ortometilfenilhidrazona de la acetona (0,041 moles, es decir, 41 % del rendimiento teórico con respecto al perácido), así como 0,89 g de acetonzina (0,0079 moles, es decir un rendimiento del 7,9 %).

5

EJEMPLO 22

Se opera como en el Ejemplo 3, pero sustituyendo la anilina por 30,2 g de antranilato de metilo (0,2 moles). La mezcla se analiza por cromatografía gaseosa: se han formado 4,5 g de orto(isopropilidenedhidrazino)benzoato de metilo de la acetona (0,022 moles, es decir un rendimiento del 22 % con respecto al perácido), así como 2,8 g de acetonzina (0,025 moles, es decir un rendimiento del 25 %).

10

EJEMPLO 23

Se opera como en el Ejemplo 3, pero sustituyendo la anilina por 28,6 g de β -naftilamina (0,2 moles). El análisis por cromatografía gaseosa demuestra que se forman 0,6 g de β -naftilhidrazona de la acetona (0,03 moles, es decir 3 % del rendimiento teórico con respecto al perácido), así como 0,88 g de acetonzina (0,008 moles, es decir un rendimiento del 8 %).

15

20

EJEMPLO 24

Se opera como en el Ejemplo 3, pero sustituyendo la acetona por 59 g (0,6 moles) de ciclohexanona. El análisis indica que se obtienen 8,5 g de fenilhidrazona de la ciclohexanona (0,045 moles, es decir un rendimiento del 45 % con respecto al perácido), así como 0,77 g de ciclohexanonazina (0,004 moles, es decir un rendimiento del 4 %).

25

EJEMPLO 25

Se opera como en el Ejemplo 3, pero sustituyendo la acetona por 43,2 g (0,6 moles) de metil-etil-cetona. Se analiza la mezcla por cromatografía gaseosa: se han formado 4,05 g

30



419661

1 de fenilhidrazona de la metil-etil-cetona (0,025 moles, es decir un rendimiento del 25 % con respecto al perácido), así como 0,21 g de metil-etil-cetonazina (0,0015 moles, es decir un rendimiento del 1,5 %).

5

EJEMPLO 26

Se opera como en el Ejemplo 9, sustituyendo la acetona por ciclohexanona. Después de la reacción, el análisis de la mezcla indica que se han formado 30 g de fenilhidrazona de la ciclohexanona (0,16 moles, es decir 32 % del rendimiento teórico), así como 20 g de ciclohexanonazina (0,104 moles, es decir un rendimiento del 20,8 %).

10

EJEMPLO 27

Se opera como en el Ejemplo 9, sustituyendo la formamida por 37,5 g de formiato de metilo (0,625 moles). Después de la reacción, el análisis de la mezcla indica que se han formado 45 g de fenilhidrazona de la acetona (0,305 moles, es decir 61 % del rendimiento teórico) así como 5,3 g de acetonzina (0,048 moles, es decir un rendimiento del 9,6 %).

15

EJEMPLO 28

Se prepara una solución de 18,6 g (0,2 moles) de anilina, 11,6 de acetona (0,2 moles), 1,21 g de peróxido de hidrógeno al 70 % (0,025 moles), 0,25 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, 18,1 g de ftalimida (0,125 moles) y 0,85 g de amoniaco (0,05 moles) en 20 g de metanol. Se lleva esta solución a 50°C y después se agregan, a lo largo de 1 hora, 3,6 g de peróxido de hidrógeno al 70 %, manteniendo una corriente de amoniaco gaseoso. Después de 4 horas de reacción suplementaria a la misma temperatura, el análisis de la mezcla por cromatografía en fase gaseosa indica que se han formado 5,66 g de fenilhidrazona de la acetona (0,038 moles, es decir

20

25

30



419661

1 38 % del rendimiento teórico), así como 1,51 g de acetonzina (0,013 moles, es decir un rendimiento del 13 %).

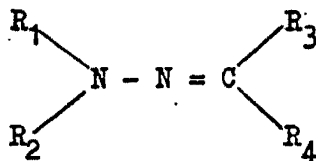
EJEMPLO 29

5 Se prepara una solución de 18,6 g de anilina (0,2 moles), 8,5 g de amoniaco (0,5 moles), 11,6 g de acetona (0,2 moles), 0,25 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y 4,9 g de peróxido de hidrógeno al 70 % (0,1 moles) en 65 g de metanol. Se lleva esta solución a 0°C, y, a lo largo de 1 hora, se introducen 18,5 g de cloruro de cianurilo (0,1 moles), manteniendo una corriente de amoniaco gaseoso. Después de 4 horas de reacción suplementaria a la misma temperatura, el análisis de la mezcla por cromatografía en fase gaseosa indica que se han formado 2,4 g de fenilhidrazona de la acetona (0,016 moles, es decir 16 % del rendimiento teórico),
10 así como 1,57 g de acetonzina (0,014 moles, es decir un rendimiento del 14 %).

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

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento de preparación de hidrazonas de fórmula (I):



25 donde los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes, representan un radical alquilo lineal de 1 a 12 átomos de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de 6 a 12 átomos de carbono y comprendiendo un núcleo aromático bencénico, naftalénico
30



419661

1 co o pirídico o bien, unidos, representan un radical alquileno
 lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, donde uno de
 los átomos de carbono de la cadena puede haber sido sustitui-
 do por un átomo de oxígeno, pudiendo contener estos radicales
 5 sustituyentes formados por átomos o grupos tales como los áto-
 mos de flúor, cloro, bromo o yodo y los grupos hidroxilo, ete-
 róxido, ácido carboxílico, amida o éster carboxílico, nitrilo,
 nitro, ácido o amida sulfónicos, pudiendo también representar
 uno de los dos radicales R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno y don-
 10 de los radicales R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan
 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal de 1 a 12
 átomos de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalqui-
 lo de 3 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de
 6 a 12 átomos de carbono y conteniendo un núcleo aromático o
 15 bien, unidos, representan un radical alquileno lineal o rami-
 ficado de 3 a 11 átomos de carbono, estando estos radicales
 eventualmente sustituidos con grupos tales como los grupos
 etilénico, cloro, bromo, flúor, nitro, hidroxilo, alcoxi, ácido
 o éster carboxílico; cuyo procedimiento consiste en hacer
 20 reaccionar una amina primaria o secundaria:



y amoníaco, en presencia de un compuesto carbonílico:



con un compuesto peroxidado.

25

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto peroxidado utilizado es un ácido percarboxílico.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto peroxidado utilizado es un peróxido de diacilo.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto peroxidado utilizado es peróxido de hidrógeno.

30

MCE



419661

1 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde se utilizan como catalizadores ácidos o sales solubles de amonio o de los metales de los grupos Ia y IIa del Sistema Periódico de los Elementos.

5 6. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde se utiliza un co-reactivo seleccionado entre el grupo formado por nitrilos, ésteres, amidas o imidas y compuestos cianurados.

10 7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción tiene lugar en un medio disolvente.

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

UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE HIDRAZONAS.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 octubre 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

110

20

25

ME

30