

422743



Int. Cl. C 07c

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

- PATENTE DE INVENCION -

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'AMIRAL BRUIX.-

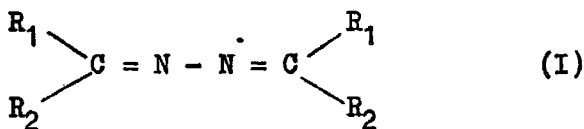
PARIS 16e.- FRANCIA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
COMPUESTOS HIDRAZINICOS,

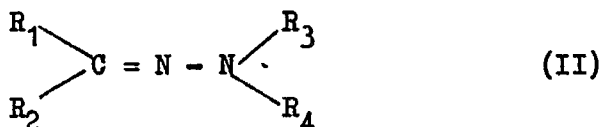
Prioridad: Patente francesa n.º 73.04633 del 9-2-73



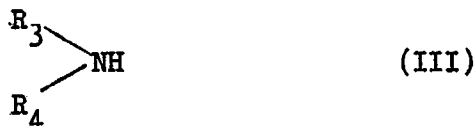
1 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de
preparación de una mezcla de una azina de fórmula:



5 e hidrazona de fórmula:



10 que consiste en hacer reaccionar peróxido de hidrógeno con
amoniaco o con una mezcla de amoniaco y una amina primaria o
secundaria (III):



15 en presencia de un compuesto carbonílico (IV)



y de un catalizador a base de selenio.

20 En las fórmulas (I), (II) y (IV), R_1 y R_2 , iguales o
diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical al-
quilo 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 compren-
diendo un núcleo aromático bencénico, naftalénico o piridíni-
25 co, o bien representan unidos un radical alquilenos lineal o
ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, donde uno de los áto-
mos de carbono de la cadena puede ser reemplazado por un
átomo de oxígeno, pudiendo estar sustituido estos radicales
con grupos tales como los grupos etilénicos, cloro, bromo,
30 flúor, nitro, hidroxilo, alcoxi, ácido carboxílico o percarbo-



1 xílico, amida, nitrilo o éster carboxílico, pudiendo también
representar uno de los radicales R_1 y R_2 un átomo de hidró-
geno.

5 En las fórmulas (II) y (III), R_3 y R_4 , iguales o dife-
rentes, representan un radical alquilo lineal de 1 a 12 áto-
mos 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
10 bencénico, naftalénico o piridínico, o bien representan uni-
dos un radical alquilenos lineal o ramificado de 3 a 11 átomos
de carbono, donde uno de los átomos de la cadena puede ser
reemplazado por un átomo de oxígeno, pudiendo estar sustitui-
dos estos radicales con átomos o grupos tales como los átomos
de flúor, cloro, bromo y yodo y los grupos hidroxilo, éter-óxi-
15 do, ácido carboxílico, amida o éster carboxílicos, nitrilo,
nitro, ácido o amida sulfónicos; uno de los dos radicales R_3
y R_4 también puede representar un átomo de hidrógeno.

20 Es sabido que la oxidación de compuestos carbonílicos,
aldehidos y cetonas, en presencia de amoníaco por compuestos
peroxídicos minerales conduce a compuestos diversos según la
naturaleza del compuesto peroxídico y las condiciones de
transformación. Así, la reacción entre el amoníaco, un alde-
hido o una cetona y el peróxido de hidrógeno conduce a amino-
25 peróxidos (ver, por ejemplo, J. Chem. Soc (c) 1969, pág.2663)
o a oximas en presencia de los ácidos wolfrámico o molibídico
(ver, por ejemplo, J. Gen. Chem. U.R.S.S., 30, 1960, 1635).

30 Por otra parte se sabe que las aminas primarias o se-
cundarias son fácilmente oxidadas por diversos compuestos
peroxídicos a productos oxigenados muy diversos como las hi-
droxilaminas, derivados nitrosados o nitrados, oximas, com-

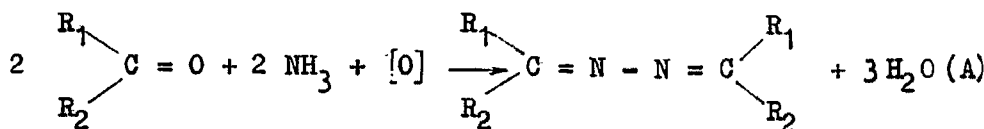


1 puestas con estructuras azoxi, amidas, etc., según la estruc-
tura particular de los reactivos o las condiciones de la reac-
ción.

5 Así, se ha descrito la oxidación de las aminas prima-
rias alifáticas a nitroalcanos con ácido peracético (J. Am.
Chem. Soc., 79, 5528, 1957) o con otros ácidos percarboxíli-
cos (ver, por ejemplo, H.O. Larson en "The Chemistry of the
Nitro and Nitroso Groups", parte I, pág. 303, H. Feuer edito-
res, Interscience, New York, 1969).

10 Las aminas primarias aromáticas han sido oxidadas a
los derivados nitrosados, nitrados o azoxi correspondientes
por los ácidos percarboxílicos puros o por una mezcla de áci-
do acético y una solución acuosa al 30 % de peróxido de hi-
drógeno (J. Am. Chem. Soc. 82, 3454 (1960); ver también W.H.
15 Weaver en "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups"
parte 2, pág. 29, H. Feuer editores, Interscience, New York,
1970. La anilina también ha sido oxidada a azoxibenceno con
peróxido de hidrógeno en presencia de acetonitrilo (J. Org.
Chem. 26, 659 (1961)).

20 La firma solicitante ha descrito por otra parte, en
patentes y solicitudes anteriores, nuevos procedimientos de
síntesis de azinas(I) por oxidación del amoniaco en presencia
de un compuesto carbonílico (IV) con diversos compuestos
peroxídicos, según un esquema general (A) que se puede formu-
25 lar así:



30 Esta oxidación puede ser efectuada con un ácido per-
carboxílico (solicitud francesa 71/36.311 del 8 de Octubre



1 de 1971), un peróxido de diacilo (solicitud francesa
71/41.867 del 23 de Noviembre de 1971 y solicitud de certi-
ficado de adición 72/08580 del 13 de Marzo de 1972), el pe-
róxido de hidrógeno en presencia de sales como catalizadores
5 (solicitud francesa 71/25.824 del 15 de Julio de 1971), el
peróxido de hidrógeno en presencia de nitrilos como co-reac-
tivos (patente francesa 70/21.704, presentada el 12 de Junio
de 1970 y solicitudes de certificados de adición 70/46.994
del 29 de Diciembre de 1970 y 71/06215 del 24 de Febrero de
10 1971 y solicitud de patente francesa 71/07249 del 3 de Mar-
zo de 1971), el peróxido de hidrógeno en presencia de éste-
res como co-reactivos (solicitud de patente francesa
72/09134 del 16 de Marzo de 1972), el peróxido de hidrógeno
en presencia de amidas o de imidas como co-reactivos (solici-
15 tud de patente francesa 72/10.328 del 24 de Marzo de 1972) y
el peróxido de hidrógeno en presencia de compuestos cianura-
dos como co-reactivos (solicitud de patente francesa
72/09132 del 16 de Marzo de 1972).

20 La firma solicitante ha descrito igualmente la sín-
tesis de hidrazonas (II) por oxidación conjunta de una amina
primaria o secundaria (III) y amoniaco, en presencia de un
compuesto carbonílico (IV) con un ácido percarboxílico, un
peróxido de diacilo o peróxido de hidrógeno en presencia de
25 sales o bases como catalizadores o en presencia de co-reac-
tivos como nitrilos, ésteres, amidas o imidas, compuestos
cianurados (solicitud de patente francesa 72/36.505 del 16
de Octubre de 1972), según un esquema general B que puede
escribirse así:

30



del P_2O_5 en el disolvente mixto que así se obtiene.

Las dos figuras anexas 1 y 2 muestran curvas de solubilidad del P_2O_5 en función de la concentración del ácido fosfórico.

5. Las curvas de la figura 1 son curvas de equilibrio a la temperatura de $10^{\circ}C$ y se refieren a 1.000 gramos de ácido de la concentración indicada en abscisa y 200 cm^3 de disolvente. La curva en la línea continua, que lleva la referencia 1, pertenece a un disolvente constituido por éter isopropílico únicamente. La curva de trazos iguales, que lleva la referencia 2, pertenece a un disolvente constituido por 90 % de éter isopropílico y 10 % de fosfato de tributilo; y la curva de trazos mixtos, que lleva la referencia 3, pertenece a un disolvente que comprende 95 % de éter isopropílico y 5 % de fosfato de tributilo.
- 10.
- 15.

Las curvas representadas en la figura 2 son curvas de equilibrio entre 1.000 gramos de ácido y 200 cm^3 de disolvente, y ello a temperatura de $25^{\circ}C$.

- Las tres curvas, designadas respectivamente 1, 2 y 3, corresponden a las curvas de la misma referencia en la figura 1; es decir, se refieren a la misma composición de disolvente.
- 20.

- Estas curvas permiten comprobar que, con las concentraciones más bajas de P_2O_5 del ácido, la solubilidad del P_2O_5 en el disolvente mixto es tanto mayor cuanto más alto es el porcentaje en volumen del disolvente b); mientras que con las concentraciones fuertes, la solubilidad se mantiene próxima a la del disolvente del tipo a). En realidad, la curva de so-
- 25.



- 1 tos carbonílicos (IV), podemos citar los siguientes:
- los aldehidos siguientes: formaldehido, acetaldehido, pro-
 pionaldehido, butiraldehido, isobutiraldehido, n-pentanal,
 pivalaldehido, enantal, 2-etil-hexanal, Δ^3 -tetrahidroben-
5 zaldehido, hexahidrobenzaldehido, 5-norbornen-carboxaldehido-
 2, tetrahidropiran-carboxaldehido-2, benzaldehido, los mono-
 clorobenzaldehidos, p-nitrobenzaldehido, β -cloropropionalde-
 hido, β -metoxi-propionaldehido, 4-ciano-2,2-dimetil-butiral-
 dehido, etc.;
- 10 - las cetonas siguientes: acetona, butanona-2, pentanona-2,
 pentanona-3, metil-isopropil-cetona, metil-isobutil-cetona,
 etil-amil-cetona, metil-ciclohexil-cetona, acetofenona, ben-
 zofenona, ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, 2-me-
 til-ciclohexanona, 3-metil-ciclohexanona, 3,3,5-trimetil-ci-
15 clohexanona, e isoforona.

 A título de ejemplos no limitativos de las aminas
 utilizables en el marco de esta invención, podemos citar las
 siguientes: ~

- 20 - metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propil-
 amina, isopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, terc-
 butilamina, amilaminas, ciclohexilamina, dicitclohexilamina,
 n-dodecilamina, monoetanolamina, dietanolamina, 2-metoxi-
 etilamina, morfolina, pirrolidina, piperidina, β -aminopro-
 pionitrilo, β -aminopropionamida, anilina, toluidinas, mono-
25 cloroanilinas, dicloroanilinas, monoclorotoluidinas, dicloro-
 toluidinas, bromoanilinas, fluoranilinas, nitroanilinas,
 dinitroanilinas, nitrotoluidinas, dinitrotoluidinas, o-m- y
 p-anisidinas, trifluormetilanilinas, ácido antranílico, áci-
 do sulfanílico, difenilamina, α -naftilamina, β -naftilamina,
30 aminopiridinas, etc.



1 El catalizador puede estar constituido por selenio
metálico o por una de sus combinaciones oxigenadas minerales
u orgánicas. A título de ejemplos no limitativos, podemos ci-
tar el selenio, el dióxido de selenio, el ácido selenioso,
5 los selenitos alcalinos y alcalinotérreos, trióxido de sele-
nio, ácido selénico y los seleniados alcalinos y alcalino-
térreos. La cantidad de catalizador se selecciona entre un mol
y 0,001 moles por mol de peróxido de hidrógeno empleado y pre-
feriblemente entre 0,1 y 0,01 moles.

10 El método operatorio preferido para preparar las
azinas y/o hidrazonas, según el procedimiento de la inven-
ción, consiste en hacer reaccionar los reactivos en solución
acuosa o en presencia de un disolvente que facilite la homo-
geneización de la mezcla. Este disolvente está seleccionado
15 entre los alcoholes o glicoles alifáticos, de preferencia.
A título de ejemplos no limitativos, podemos citar el meta-
nol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol,
terc-butanol, butanol secundario, etilenglicol, propilengli-
col, dietilenglicol, etc. Se puede operar a la presión atmos-
férica o bajo una presión que puede llegar a ser de 10 atmós-
feras, si esto es necesario para mantener el amoniaco en solu-
ción. La temperatura preferida está comprendida entre 0 y
20 100°C. El catalizador puede ser total o parcialmente soluble
en el medio o solubilizarse durante el curso de la reacción.

25 Los reactivos pueden ser empleados en cantidades
equimoleculares pero también se puede utilizar un defecto o
un exceso molar de uno o de varios de los reactivos. A título
indicativo, se puede emplear de 0,2 a 5 moles de aldehido o
de cetona y de amoniaco por mol de peróxido de hidrógeno pero
30



1 preferiblemente se emplean de 2 a 4 moles. Los reactivos pueden ser utilizados bajo su forma comercial habitual. En particular el peróxido de hidrógeno puede ser utilizado en soluciones acuosas al 30-90 % en peso de H₂O₂ y el amoniaco puede ser utilizado anhidro o en la solución acuosa habitual.

5 Los reactivos pueden ser introducidos en el medio de reacción simultáneamente o en un orden cualquiera, con una progresividad y a una temperatura que fundamentalmente permitan un control eficaz de la exotermicidad de la reacción.

10 También se puede hacer reaccionar previamente el aldehído o la cetona y el peróxido de hidrógeno, de forma conocida y emplear el peróxido obtenido en la reacción. Asimismo, se puede hacer reaccionar separadamente el aldehído o la cetona y el amoniaco, antes de agregar el peróxido de hidrógeno y el catalizador. Finalmente, se puede preparar un aminoperóxido por un método conocido, por reacción de un aldehído o de una cetona con amoniaco y peróxido de hidrógeno e introducir a continuación el catalizador en el medio de reacción.

15

20 Puede ser ventajoso agregar a la mezcla de reacción un producto estabilizante del peróxido de hidrógeno, como ácido fosfórico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético o sus sales de sodio.

25 Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limitativa la presente invención.

EJEMPLO 1

30 En un reactor se introducen 19,6 g de ciclohexanona (0,2 moles), 16 g de una solución acuosa de amoniaco al 21,2 % en peso (0,2 moles), 100 g de metanol y 5 g de óxido de selenio (0,045 moles). Se calienta esta mezcla a 50°C y se añaden progresivamente, a lo largo de 30 minutos, 5 g de



1 una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 68,9 % en pe-
so (0,1 moles) mientras al mismo tiempo se hace borbotear
amoniaco gaseoso. Al cabo de 3 horas de reacción, se valoran
por yodometría, en el medio, 9,6 g de ciclohexanonazina
5 (0,05 moles).

Esta solución se evapora a una presión de 200 mm
de mercurio hasta que la temperatura llega a 50°C. El residuo
se extrae con cloroformo y después el extracto clorofórmico
se seca sobre sulfato sódico anhidro y se destila. Se obtie-
10 nen 9 g de ciclohexanonazina (0,047 moles) que hierve a 87-
88°C bajo 0,2 mm de mercurio y cristaliza al enfriar (p.f.
37°C). Este producto tiene un espectro infrarrojo idéntico
al descrito en la bibliografía (Anal. Chem. 1964, 36 (7),
1349): banda característica del grupo $>C = N-$ a 1640 cm^{-1} .
15 Su espectro ultravioleta tomado en solución en ciclohexano
presenta un máximo a 216 m μ con un hombro a 234 m μ y su es-
pectro de resonancia magnética nuclear en cloruro de deute-
rio a 60 Megahertzios presenta dos macizos de picos, centra-
dos en $\delta = 1,60$ y $2,38$ ppm, en una relación de intensidad de
20 $3/2$.

EJEMPLO 2

En un reactor se mezclan 124 g de metanol, 16,6 g
de acetona (0,28 moles), 16 g de solución acuosa de amoniaco
al 21,2 % en peso (0,2 moles) y 5 g de óxido de selenio
25 (0,045 moles). Se calienta esta mezcla a 50°C y a lo largo
de 30 minutos se vierten 5 g de solución acuosa de peróxido
de hidrógeno al 68,9 % en peso (0,1 moles) manteniendo una
corriente de amoniaco en el seno de la mezcla de reacción.

Al cabo de 5 horas y media de reacción, se valoran
30 por yodometría en la mezcla 4 g de acetonzina (0,036 moles)



1 identificada por sus espectros infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. Esto corresponde a un rendimiento del 36 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 3

5 Se prepara una mezcla de 80 g de metanol, 15 g de acetona (0,26 moles), 16 g de solución acuosa de amoniaco al 21,2 % en peso (0,2 moles) a la que se añade 1 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y 1 g de óxido de selenio (0,009 moles). Se calienta esta mezcla a 50°C y después se le agrega, en una media hora, 5 g de solución acuosa
10 de peróxido de hidrógeno al 68,9 % en peso (0,1 moles), manteniendo una corriente de amoniaco gaseoso en el medio. Al cabo de 8 horas de reacción, se valoran por yodometría 5,3 g de acetonzina (0,053 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 53 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.
15 do.

EJEMPLO 4

20 Se repite el Ejemplo 3 pero sustituyendo la acetona por metil-etil-cetona de la que se emplean 18,7 g (0,26 moles). Después de 4 horas de reacción, se valoran por yodometría en la mezcla reaccionante 6,3 g de azina de la metil-etil-cetona (0,045 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 45 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 5

25 Se repite el Ejemplo 3 pero sustituyendo el óxido de selenio por 2 g de selenito cálcico hidratado con 2 moléculas de agua. Después de 3 horas de reacción, en la mezcla se valoran por yodometría 0,67 g de azina de la acetona (0,006 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 6 % con respecto
30 to al peróxido de hidrógeno empleado.



1

EJEMPLO 6

5

10

En un reactor se introducen 120 g de metanol, 22,6 g de acetona (0,39 moles), 18 g de solución acuosa de amoniaco al 21,2 % en peso así como 1,5 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y 1,5 g de selenio (0,019 moles). Se calienta esta mezcla a 50°C y se agregan en media hora 14,8 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 68,9 % en peso (0,3 moles), manteniendo una corriente de amoniaco gaseoso borbotando en el medio. Al cabo de 3 horas de reacción se valoran en la mezcla 0,56 g de acetonzina (0,005 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 1,8 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

15

20

25

EJEMPLO 7

En un reactor se prepara una mezcla de 120 g de metanol, 22,6 g de acetona (0,39 moles), 3 g de solución acuosa de amoniaco al 21,2 % en peso así como 1,5 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y 5 g de selenito sódico (0,029 moles). Se satura esta mezcla con amoniaco gaseoso y se calienta a 50°C. A lo largo de 30 minutos se añaden 7,4 g de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 68,9 % en peso (0,15 moles), manteniendo la corriente de amoniaco. Al cabo de 6 horas de reacción se valoran por yodometría 8,7 g de acetonzina (0,078 moles), lo que representa un rendimiento del 52 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

30

EJEMPLO 8

Se prepara una mezcla de 120 g de etilenglicol, 22,6 g de acetona (0,39 moles), 3 g de solución acuosa de amoniaco al 21,2 % así como 1,5 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y 1,5 g de óxido de selenio. Se satura esta mezcla con amoniaco gaseoso y después se calienta



1 a 50°C. A lo largo de 30 minutos se añaden 7,4 g de solución
acuosa de peróxido de hidrógeno al 68,9 % en peso (0,15 moles),
manteniendo una corriente de amoníaco borboteando en el me-
dio. Al cabo de 6 horas de reacción, se valoran en el medio
5 7,85 g de acetonzina (0,07 moles), lo que corresponde a un
rendimiento del 46 % con respecto al peróxido de hidrógeno em-
pleado.

EJEMPLO 9

10 En un reactor se prepara una mezcla de 120 g de meta-
nol, 31,8 g de benzaldehído (0,3 moles), 3 g de solución acuo-
sa de amoníaco al 21,2 % en peso así como 1,5 g de sal disódi-
ca del ácido etilendiaminotetraacético y 1,5 g de óxido de
selenio (0,013 moles). Se satura esta mezcla con amoníaco ga-
seoso. Se añaden a la temperatura ambiente 7,4 g de solución
15 acuosa de peróxido de hidrógeno al 68,9 % en peso (0,15 moles),
manteniendo una corriente de amoníaco. Al cabo de 20 horas de
reacción se valoran en el medio 1,25 g de benzaldazina
(0,006 moles), lo que corresponde a un rendimiento del 4 %.

EJEMPLO 10

20 Se repite el Ejemplo 9, pero sustituyendo el benzal-
dehído por isobutiraldehído. Al cabo de 48 horas a la tempera-
tura ambiente, en la mezcla de reacción se valoran 0,98 g de
azina de isobutiraldehído (0,007 moles), lo que corresponde a
un rendimiento de 4,6 % con respecto al peróxido de hidróge-
no empleado.
25

EJEMPLO 11

30 En un reactor se prepara una mezcla de 120 g de meta-
nol, 22,6 g de acetona (0,39 moles), 9,3 g de anilina (0,1 mo-
les), 3 g de una solución acuosa de amoníaco al 22,1 % en peso,
así como 1,5 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetra-



1 acético y 1,5 g de óxido de selenio (0,013 moles). Se satura
esta mezcla con amoniaco gaseoso y después se calienta a
50°. Se añaden 7,4 g de solución acuosa de peróxido de hidró-
5 geno al 68,9 % en peso, manteniendo siempre una corriente de
amoniaco. Al cabo de 6 horas de reacción se valoran en la mez-
cla, por cromatografía en fase gaseosa, 8,7 g de acetonzina
(0,078 moles) y 2,2 g de fenilhidrazona de la acetona (0,015
moles).

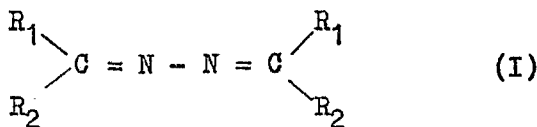
EJEMPLO 12

10 Se prepara una solución de 24,8 g de monometilamina
(0,8 moles), 13,6 g de amoniaco (0,8 moles), 46,4 g de aceto-
na (0,8 moles), 8 g de óxido de selenio y 0,4 g de sal disódi-
ca del ácido etilendiaminotetraacético en 128 g de metanol y
15 60 g de agua. A lo largo de media hora se introducen, a 30°C,
19,6 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al
69,3 % en peso (0,4 moles). A continuación se deja reaccionar
durante 8 horas a la misma temperatura, manteniendo una co-
rriente de amoniaco borbotando en el medio. Se valora la mez-
cla por cromatografía en fase gaseosa. Se han formado 4 g de
20 metilhidrazona de la acetona (0,035 moles), lo que representa
un rendimiento del 8,7 % con respecto al peróxido de hidrógeno
empleado, así como 4,5 g de acetonzina (0,04 moles).

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

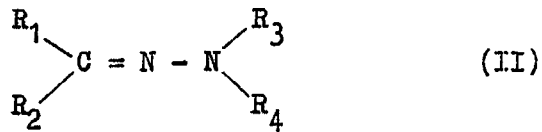
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de compuestos hi-
drazónicos de fórmula.





1 y una hidrazona de fórmula:



5 donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, 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,
10 naftalénico o piridínico o bien unidos representan un radical alquilenos lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, donde uno de los átomos de carbono de la cadena puede ser reemplazado por un átomo de oxígeno, pudiendo estar sustituidos estos radicales por grupos tales como los grupos etilénicos, cloro, bromo, flúor, nitro, hidroxilo, alcoxi, ácido carboxílico o percarboxílico, amida, nitrilo o éster carboxílico; y
15 donde R_3 y R_4 , 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 o piridínico, o bien representan unidos un radical alquilenos lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, donde uno de los átomos de la cadena puede ser reemplazado por un átomo de oxígeno, pudiendo estar sustituidos estos radicales con átomos o grupos tales como los átomos de flúor, cloro, bromo y yodo y los grupos hidroxilo, éter-óxido, ácido carboxílico, amida o éster carboxílico, nitrilo, nitro, ácido o amida sulfónicos; uno de estos radicales R_3 y R_4 también puede representar un átomo de hidrógeno; cuyo procedimiento consiste en hacer reac-

mle
30



1 cionar peróxido de hidrógeno con una mezcla de amoniaco y una
amina primaria o secundaria de fórmula:



5 en presencia de un compuesto carbonílico (IV)



y un catalizador a base de selenio.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se utiliza como reactivo nitrogenado únicamente el amoniaco y donde se obtiene como producto de la reacción una azina de fórmula (I).

15 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 y 2, donde la reacción tiene lugar en un medio disolvente.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el disolvente utilizado es un alcohol saturado de 1 a 6 átomos de carbono.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el disolvente utilizado es un glicol de 2 a 4 átomos de carbono.

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

UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS HIDRAZINICOS.

25

30

mle



1

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 29 de enero de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

12

10

15

20

25

mle

30