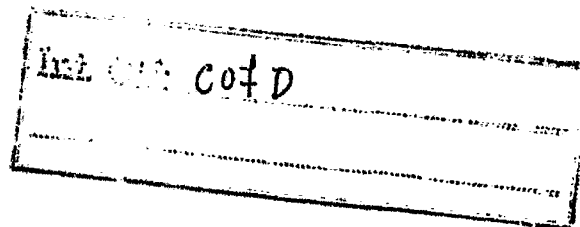




CASE 3-8849/1-4/4



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,2,6,6-TETRAMETIL-4-
-OXOPIPERIDINA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG,
residente en BASILEA (Suiza). 427508'

- . -
MEMORIA DESCRIPTIVA

- La preparación de 2,2,6,6,-tetrametil-4-oxo-
piperidina es ya conocida. Consiste en hacer reaccionar
2,2,4,4,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina con
un ácido de Lewis (de preferencia, cloruro de zinc, ó
cloruro de calcio) en presencia de agua. Este deri-
vado pirimidínico utilizable como material de partida se
puede preparar a partir de acetona y amoníaco, pero su
aislamiento de la mezcla reaccional, así como eventualmen-
te su purificación, requiere un trabajo considerable.
- 5.
10. También se ha procurado ya unir ambos pasos
de reacción, es decir efectuar la preparación de

**POOR
QUALITY**



2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina directamente de la acetona, sin aislamiento de la pentametil-tetrahidropirimidina. Los intentos en este sentido no han aportado hasta ahora rendimientos satisfactorios: se originan mezclas reaccionales cuya separación es dificultosa y con muchas pérdidas.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que manteniendo determinadas condiciones de procedimiento puede prepararse 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina directamente de acetona con buen rendimiento y pureza. El procedimiento consta de dos pasos operativos realizables uno tras otro inmediatamente, por lo que es apto sobre todo para la fabricación en gran escala industrial de tetrametilpiperidona. El procedimiento de acuerdo con este invento se caracteriza por:

- a) hacer reaccionar a temperatura de 5 a 60° C acetona y amoníaco en presencia de 0,2 a 12 moles% (respecto a la acetona empleada) de un catalizador ácido y
- b) con adición o sin adición de más acetona, completar la reacción por ulterior calentamiento estando la cantidad total de la acetona incluida en la reacción, respecto a la cantidad incluida de amoníaco, en relación molar igual o superior a 1,6 : 1.

En la primera etapa del procedimiento se hacen reaccionar preferentemente 0, 15 moles, a lo menos, de amoníaco con la acetona; pero por motivos prácticos es más conveniente saturar con amoníaco la mezcla reaccional, por lo que se prefiere un exceso de amoníaco.

21 JUN 1971



- En concepto de catalizador puede emplearse, o bien un ácido de Lewis (como, por ejemplo, cloruro de aluminio, tetracloruro de estaño o, de preferencia, trifluoruro de boro o un aducto de trifluoruro de boro), o
5. bien un ácido protónico o la sal de un ácido protónico con amoníaco o con una base orgánica nitrogenada (en particular, con una base de nitrógeno primaria, secundaria o terciaria).

- Ejemplos de tales ácidos protónicos o de
10. componentes ácidos en sales empleadas como catalizadores ácidos son, en particular: ácidos minerales como el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido yodhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico; ácidos sulfónicos, como los ácidos
15. sulfónicos alifáticos o aromáticos (por ejemplo, ácido metansulfónico, ácido bencensulfónico, ácido p-toluen-sulfónico o ácido naftalinsulfónico); ácidos fosfónicos y fosfínicos, como los alifáticos o los aromáticos (por ejemplo, ácido metil-, bencil- o fenil-fosfónico y ácido
20. dimetil-, dietil- o fenil-fosfínico); y ácidos carboxílicos, como los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos monobásicos, dibásicos o tribásicos; por ejemplo ácidos carboxílicos alifáticos monobásicos, saturados o insaturados, de 1 a 18 átomos de carbono (como el ácido
25. fórmico, el ácido acético, el ácido cloroacético, el ácido dicloroacético, el ácido tricloroacético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido acrílico, el ácido



- metacrílico y el ácido cinámico), ácidos carboxílicos alifáticos dibásicos, saturados e insaturados (como el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido tartárico, el ácido málico, el ácido fumárico y el ácido maleico),
5. ácidos carboxílicos alifáticos tribásicos (como el ácido cítrico), ácidos carboxílicos aromáticos monobásicos (como el ácido benzoico o el naftoico, eventualmente substituídos), y ácidos carboxílicos aromáticos dibásicos
10. (como el ácido ftálico y el tereftálico), Se prefieren los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos monobásicos y dibásicos y los ácidos sulfónicos aromáticos monobásicos (como el ácido acético, el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido benzoico, el ácido o-yodobenzoico, el
15. ácido m-metilbenzoico, el ácido p-tercibutilbenzoico, el ácido p-toluensulfónico y el ácido cinámico). En concepto de bases orgánicas son aptas: las aminas alifáticas alicíclicas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, las bases de nitrógeno insaturadas o saturadas
20. la urea y la tiourea y las resinas cambiadoras de iones. Así, son aminas alifáticas primarias, por ejemplo, la metilamina, la etilamina, la n-butilamina, la octilamina la dodecilamina y la hexametilendiamina; aminas alifáticas secundarias, por ejemplo, la dimetilamina, la dietilamina, la di-n-propilamina y la di-isobutilamina; aminas
25. alifáticas terciarias, por ejemplo, la trietilamina; aminas alicíclicas primarias, por ejemplo, la ciclohexilamina; aminas aromáticas primarias, por ejemplo, la anilina la toluidina, la naftilamina y la bencidina; aminas



- aromáticas secundarias, por ejemplo, la N-metilanilina y la difenilamina; aminas aromáticas terciarias, por ejemplo, la N,N-dietilanilina; y bases de nitrógeno saturadas e insaturadas, por ejemplo, bases heterocíclicas, como la pirrolidina, la piperidina, la N-metil-2-pirrolidona, la pirazolidina, la piperacina, la piridina, la picolina, la indolina, la quinuclidina, la morfolina la N-metilmorfolina, el 1,4-diazabicyclo (2,2,2)-octano y la triacetona; la urea, la tiourea y las resinas
5. cambiadoras de iones, tanto fuertemente básicas como débilmente básicas. Se prefieren también la acetona lo mismo que la diacetona y la triacetona. Ejemplos de sales preferidas son: el formiato de ciclohexilamina, el formiato de piridina, el p-toluensulfonato de piridina, el acetato de di-n-butilamina, el benzoato de di-n-butilamina, el succinato de morfolina, el maleato de morfolina, el acetato de trietilamina, el succinato de trietilamina, el maleato de trietilamina, el acetato de anilina, el p-toluensulfonato de triacetona y el
10. clorhidrato de acetona.
- 15.
- 20.

Se prefieren especialmente el cloruro de amonio, el trifluoruro de boro o una mezcla de ambos compuestos.

- Estos catalizadores se incluyen en cantidad de 0,2 a 12 moles % respecto a la acetona empleada; de preferencia se emplea de 2 a 5 moles %.
- 25.

En concepto de cocatalizador suplementario pueden emplearse: el yoduro potásico, el yoduro sódico, el bromuro lítico, el yoduro lítico, el sulfocianuro



- lítico, el sulfocianuro amónico, el cianuro lítico, el nitrato lítico, el sulfuro amónico. bromo, yodo o un bromuro, yoduro, nitrato, metansulfonato, bencensulfonato o p-toluensulfonato de amoníaco, trietilamina, urea o tiourea, en cantidades, por ejemplo, de 0,01 a 0,5 moles% respecto a la acetona.
- 5.

- La temperatura de reacción es en el primer paso del procedimiento de 5 a 60° C, preferentemente de 5 a 35° C y con especial preferencia de 5 a 25° C. En este primer paso del procedimiento resulta ventajosa la adición de un alcohol mono- o poli-funcional. Ejemplos de alcoholes apropiados para esta adición son el metanol, el butanol, el ciclohexanol, el alcohol bencílico, el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el éter monoetílico de etilenglicol o el 2-etilhexanol. Se emplean con preferencia monoalcoholes bajos, como el metanol, el etanol y el isopropanol, de los que se prefiere especialmente el metanol.
- 10.
- 15.

- El tiempo de reacción de este primer paso del procedimiento, que transcurre a temperatura baja, es de 1 hora a lo menos, y preferentemente de 3 horas.
- 20.

Una variante del procedimiento es la siguiente:

- A continuación de este primer paso del procedimiento se añade al medio reaccional otra cantidad más de acetona y/o alcohol diacetónico, óxido de mesitilo, forona, diacetonaamina o triacetondiamina y se eleva la temperatura, preferentemente hasta 40-65° C. En los casos corrientes se agrega aquí acetona, y más exactamente en cantidad de 0,5 partes a los menos, en parti-
- 25.



- cular 1 parte y de preferencia 2 a 4 partes, por parte de la cantidad de acetona que se ha incluido al principio. Lo mismo que la acetona pueden emplearse los derivados de acetona indicados antes, de preferencia el alcohol diacetónico o sus mezclas con acetona. Puede ser además ventajoso en este segundo paso del procedimiento añadir al medio reaccional más catalizador. Esto puede efectuarse junto con la adición de la acetona o del derivado acetónico o también un poco más tarde. En calidad de catalizadores son aquí aptas las mismas substancias que en el primer paso del procedimiento; resultan particularmente apropiados el trifluoruro de boro, el cloruro de amonio, el ácido sulfúrico concentrado o el ácido clorhídrico.
- 5.
- 10.

- El tiempo de reacción necesario para el segundo paso del procedimiento, que transcurre a temperatura alta, es de 3 a 20 horas aproximadamente.
- 15.

- También es ventajosa para la etapa b) la variante siguiente del procedimiento: 8 a 20 horas a 50-55° C, o bien primeramente 2 a 7 horas a 50-55° C y luego otras 2 a 6 horas a la temperatura de reflujo (en particular, a unos 56-60°C).
- 20.

- Las dos etapas del procedimiento pueden realizarse bajo presión; por ejemplo, con 1 a 30, en particular 1-10 y sobre todo 1 a 3 atmósferas de sobrepresión. En este caso son posibles temperaturas superiores a 60° C.
- 25.

El aislamiento de la tetrametilpiperidona puede efectuarse de manera ya conocida; por ejemplo, mediante adición de agua y separación en forma de hi-



- drato , o bien mediante adición de un ácido (como ácido clorhídrico, sulfúrico u oxálico) y separación en forma de sal, o también mediante adición de un exceso de lejía (en particular, lejía concentrada, como lejía acuosa de sosa cáustica o de potasa) y separación en forma de
5. c^{pa} orgánica, o aún, en especial, mediante destilación eventualmente después de neutralizar el catalizador por adición de una base (como hidróxido sódico hidróxido potásico o carbonato sódico).
10. La acetona empleada en el primer paso del procedimiento puede contener en cierta extensión agua y/o productos de condensación de la acetona, como alcohol diacetónico, óxido de mesitilo, forona, diacetona-
mina y/o triacetondiamina. Tal adición puede repercutir
15. favorablemente en el rendimiento. Un producto preferido de la condensación de la acetona es el óxido de mesitilo y en especial el alcohol diacetónico. De este modo es posible incluir como materia prima en el primer paso el destilado que se presenta en la elaboración destilativa
20. al final del segundo paso, lo cual tiene por consecuencia un gran aprovechamiento de la acetona. Si el contenido de agua del medio reaccional aumenta demasiado (por ejemplo, con una reciclización de este tipo), se recomienda excluir de la mezcla reaccional una parte del agua. Esto puede
25. efectuarse, por ejemplo, añadiendo a la mezcla reaccional, al final del primer paso, álcali concentrado (por ejemplo, lejía de sosa cáustica) y separando, después de breve agitación, la capa acuosa.

En el procedimiento de este invento pueden



emplearse también disolventes orgánicos.

- Disolventes orgánicos particularmente aptos para el procedimiento de este invento son, por ejemplo, los hidrocarburos, como los aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno y xileno), lo mismo que los alifáticos (como hexano, heptano y ciclohexano) y también los clorhidrocarburos como el cloruro de metileno, el tricloroetano el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el cloruro de etileno y el clorobenceno), al igual que los éteres (como el tetrahidrofurano, dioxano y éter dietílico) y los nitrilos (como el acetonitrilo); los disolventes polares apróticos como el sulfolano, el acetonitrilo, el nitrometano, la demetilformamida la dimetilacetamida, la tetrametilurea, la hexametilfosforamida y el sulfoxido de dimetilo) y, con especial preferencia, los alcoholes, como los alcoholes alifáticos mono o poli-funcionales, insubstituidos o substituidos (por ejemplo, alcanoles inferiores, como el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol y el butanol terciario), lo mismo que el ciclohexanol, el alcohol bencílico, el éter monometílico de etilenglicol, el glicol, y el propan-1,3-diol, sobre todo un alcohol de C_1-C_4 (como el metanol), así como el alcohol diacetónico, la forona, la diacetnamina, la triacetondiamina y el óxido de mesitilo. Igualmente aptas son también las mezclas de los disolventes anteriores.

Este invento ilustra por medio de los ejemplos que siguen. Otras realizaciones ventajosas del procedimiento de este invento se desprenden de las reivindicaciones.



EJEMPLO 1

- A temperatura de 13 a 17° C se satura con amoníaco gaseoso, durante 12 horas, una suspensión constituida por 11 g de cloruro de amonio y una mezcla de 340 g de acetona y 64 h de metanol. A continuación se
5. diluye con 350 g de acetona de aceite incoloro resultante y se le mantiene en agitación durante 15 a 20 horas a 50-55° C. Se excluye luego el disolvente sobrante, mediante evaporación en vacío, y se trata con 36 g de agua el residuo rojizo. La cristalización que se inicia
10. a temperatura de 0 a 5° C se completa con 2 horas de agitación. Se obtienen 286 g de hidrato de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina, de punto de fusión 55-60°C, en forma de cristales de color débilmente amarillento,

- Quando la mezcla reaccional se neutraliza
15. con ácido oxálico, el producto se obtiene en forma de sal oxalato, con punto de descomposición de 180° C.

EJEMPLO 2

- Se procede como en el Ejemplo 1, pero con la diferencia de que en el segundo paso, junto con la
20. adición de acetona, se añaden 1,3 g de trifluoruro de boro disueltos en éter. El aislamiento de la 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina se realiza tal como se ha descrito el en Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

25. Se actúa como en el Ejemplo 1, pero con la diferencia de que en lugar del cloruro de amonio se emplean 1,3 g de trifluoruro de boro disueltos en éter. En el segundo paso del proceso se añaden aún a la mezcla reaccional 11 g de cloruro de amonio junto con la acetona.



EJEMPLOS 4 a 7

- A temperatura de 13 a 17^o C, se satura con amoníaco gaseoso, durante 4 horas, una suspensión constituida por 11 g de cloruro de amonio, 340 g de acetona y 64 g de metanol. A continuación se diluye con 900 g de acetona el aceite incoloro resultante y se mantiene en agitación durante 15 a 20 horas, a 50-55^o C. Después de las primeras 6 horas, se instilan en la solución en el curso de 1 a 2 horas 70 g de ácido sulfúrico al 97 %. Al final del tiempo de reacción, se ajusta el pH de la mezcla reaccional a 4,5,5 con ácido sulfúrico al 97 %, en el curso de 1 a 2 horas. La suspensión que se origina de sulfhidrato de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina se filtra a 5-10^o C y se lava finalmente con acetona. Se obtienen 655 g de sal sulfhidrato, lo que corresponde a 381 g de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.
- 5.
- 10.
- 15.

Si se procede tal como se ha expuesto antes pero empleando en el segundo paso la cantidad indicada en la Tabla 1 de acetona y ácido sulfúrico, se obtienen los rendimientos anotados en la tercera columna de la tabla.

20.





5.

Ejemplo	Cantidad de acetona en el 2º paso	Cantidad de ácido sulfúrico (añadido al cabo de 6 horas)	Rendimiento en 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina al 100% (aislada en forma de sulfato)
5	900 g	-	342 g
6	1140 g	70 g	402 g
7	670 g	45 g	314 g

10.

Ejemplo 8

15.

20.

25.

A temperatura de 13 a 17° C, se satura con amoníaco gaseoso, durante 4 horas, una suspensión constituida por 11 g de cloruro de amonio, 340 g de acetona y 64 g de metanol. A continuación se diluye con 900 g de acetona el aceite incoloro resultante y se le mantiene en agitación durante 15 a 20 horas, a 50-55° C. Después de las primeras 6 horas, se ajusta a 8,5-8,6 el pH de la solución por introducción de unos 23 g de ácido clorhídrico gaseoso. Al final del tiempo de reacción, se ajusta el pH de la mezcla reaccional a 5-6 con ácido clorhídrico, en el curso de 1 a 2 horas. La suspensión que se origina de clorhidrato de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina se filtra a 0-5° C y se lava finalmente con acetona. Se obtienen 400 g de sal clorhidrato, lo cual corresponde a 293 g de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.

De las aguas madres, después de separar el



metanol por destilación y diluir con acetona el residuo de la destilación, se obtienen otros 95 g de clorhidrato, que corresponden a 70 g de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.

5. Ejemplo 9

En una mezcla constituida por 126 g de acetona, 22,5 g de metanol y 4,7 g de cloruro de amonio se introducen 40 g de amoníaco gaseoso, a 13-15° C y en unas 4 horas. A continuación se agita la mezcla reaccional a la misma temperatura durante 30 minutos todavía. Se añaden luego 220 g de alcohol diacetónico y 110 g de acetona a la mezcla reaccional, se calienta todo a 55° C durante una hora y se mantiene durante 12 horas a esta temperatura. La elaboración final del producto por destilación fraccionada da 125 g de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.

15.

Ejemplo 10

A temperatura de 13 a 17° C se satura con amoníaco gaseoso una suspensión constituida por 11 g de cloruro de amonio, 340 g de acetona y 64 g de metanol, durante 4 horas. A continuación se diluye con 900 g de acetona el aceite incoloro resultante y se le mantiene en agitación a temperatura de 50 a 55° C durante 15 a 20 horas.

20.

La mezcla reaccional resultante contiene, según el cromatograma de gases, 378 g de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina (triacetonamina), que se aísla por destilación

25.

Ejemplo 11

A temperatura de 13 a 17° C se satura con



amoníaco gaseoso durante 4 horas una suspensión de 11 g de cloruro de amonio, 340 g de acetona y 4 g de solución acuosa al 20 % de sulfuro de amonio. Luego se prosigue tal como está indicado en el Ejemplo 10.

5. La mezcla reaccional contiene al final 450 g de triacetonaamina.

Ejemplo 12

10. Se satura con amoníaco gaseoso durante 4 horas una suspensión de 11 g de cloruro de amonio, 340 g de acetona y 1 g de yoduro potásico. Luego se prosigue tal como se ha indicado en el Ejemplo 10. La mezcla reaccional contiene 400 g de triacetonaamina.

Ejemplo 13

15. Se procede como en el Ejemplo 10, pero empleando 64 g de dioxano en lugar de los 64 g de metanol.

La mezcla reaccional contiene 314 g de triacetonaamina.

Ejemplo 14

20. Se procede igual que en el Ejemplo 10, pero empleando 64 g de etanol en lugar de los 64 g de metanol.

La mezcla reaccional contiene 363 g de triacetonaamina.

Ejemplo 15

25. Se procede como en el Ejemplo 10, pero empleando 64 g de isopropanol en lugar de 64 g de metanol.

La mezcla reaccional contiene 350 g de triacetonaamina.

Ejemplo 16

Se obtiene el mismo resultado que en el Ejem-



plo 15 si se reemplaza el metanol por 64 g de dimetilformamida.

Ejemplo 17

5. Se procede igual que en el Ejemplo 10, pero sin adición de metanol.

La mezcla reaccional contiene 336 g de triacetonaamina.

Ejemplo 18

10. A temperatura de 13 a 17° C se satura con amoníaco gaseoso durante 4 horas una suspensión constituida por 11 g de cloruro de amonio, 340 g de acetona y 64 g de metanol.

15. A continuación se diluye con 1360 g de acetona el aceite incoloro resultante y se lo mantiene en agitación durante 15 a 20 horas a temperatura de 50 a 55° C.

La mezcla reaccional resultante contiene 420 g de triacetonaamina.

Ejemplo 19

20. Se procede igual que en el Ejemplo 10, pero después de la dilución con 900 g de acetona se agita, primeramente durante 6 horas a 50-55° C y luego durante 3 horas en fuerte reflujo (a 56-60° C).

La mezcla reaccional resultante contiene 337 g de triacetonaamina.

25. Ejemplo 20

Se procede igual que en el ejemplo 10, pero en lugar de los 11 g de cloruro de amonio se incluyen una vez 5,5 g y otra vez 38 g de cloruro de amonio.



Cloruro de amonio, g	g de triacetona en la mezcla reaccional
5,5	220
38	381

5.

- . . -

N O T A

10. Describo el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suizas núms: 9241/73, del 25.6.73, 14257/73 del 5.10.73 5439/74 del 19.4.74, 5599/74 del 24.4.74 y 7018/74 del 22.5.74.

15.

1. Procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina, caracterizado porque, en una primera fase se hace reaccionar a temperatura de 5 a 60° C acetona con amoníaco en presencia de 0,2 a 12 moles % (respecto a la acetona empleada) de un catalizador ácido y, en una segunda fase, con adición o sin adición de agua se completa la reacción por ulterior calentamiento, estando la cantidad total de la acetona incluida de amoníaco, en relación molar igual o superior a 1,6 : 1.

20.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la primera fase del procedimiento se reemplaza opcionalmente la acetona parcialmente por al-



cohol diacetónico y/o óxido de mesitilo.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la segunda fase del procedimiento se reemplaza opcionalmente la acetona total o parcialmente, por alcohol diacetónico, óxido de mesitilo, forona, diacetonaamina o triacetondiamina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por reemplazarse la acetona parcialmente por óxido de mesitilo.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por reemplazarse la acetona, total o parcialmente, por alcohol diacetónico.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la cantidad total de la acetona incluida en la reacción se halla, respecto a la cantidad incluida de amoníaco, en relación molar de 2 a 6 : 1.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en la primera fase del procedimiento la acetona y el amoníaco en relación molar de 0,8 a 1,1 : 1, mientras el resto de la acetona se incluye en la segunda fase del procedimiento.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de catalizador ácido, la sal de un ácido protónico con el amoníaco o con una base orgánica nitrogenada.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en concepto de ácido protónico, un ácido mineral o un ácido orgánico.



27 JUN. 1974

- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse, en concepto de ácido orgánico, un ácido sulfónico o un ácido arboxílico.
5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en concepto de sal, la sal amónica de un ácido mineral.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en concepto de sal, la sal amónica de un ácido orgánico.
10. 13.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en concepto de sal, una sal de ácido mineral de una base orgánica nitrogenada.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en concepto de sal, una sal de una base orgánica nitrogenada con un ácido orgánico.
15. 15.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, particularmente, en concepto de base orgánica nitrogenada, la triacetona, la trietilamina, la hexametildiamina, el 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, la urea o la tiourea.
20. 16.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse particularmente una sal de ácido clorhídrico, bromhídrico o yodhídrico, de ácido nítrico de un ácido sulfónico orgánico, de ácido cianoacético o de un ácido haloacético.
25. 17.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse también particularmente una sal amónica del ácido clorhídrico, del ácido bromhídrico



del ácido yodhídrico, del ácido nítrico, del ácido bencensulfónico, del ácido p-toluensulfónico, del ácido metansulfónico, del ácido dicloroacético o del ácido cianoacético.

5. 18.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse asimismo particularmente una sal del ácido clorhídrico, del ácido bromhídrico, del ácido yodhídrico, del ácido nítrico, del ácido bencensulfónico, del ácido p-toluensulfónico, del ácido metansulfónico, del ácido dicloroacético o del ácido cianoacético con la triacetnamina, la trietilamina, la hexametilendiamina, el 1,4-diazabicyclo(2,2,2)-octano, la urea o la tiourea.
10. 19.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por elegirse en concepto de sal, el

15. cloruro de amonio, el bromuro de amonio, el yoduro de amonio, el formiato de amonio, el tosilato de amonio, el nitrato de urea, el tosilato de urea, el diclorhidrato de hexametilendiamina o el clorhidrato de triacetnamina.

20. 20.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado, por seleccionarse especialmente el diclorhidrato de hexametilendiamina, en concepto de catalizador.

21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de catalizador ácido, un ácido.

25. 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por emplearse, en concepto de ácido un ácido de Lewis.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado por emplearse el trifluoruro de boro.

24.- Procedimiento según la reivindicación 21,



caracterizado por emplearse, en concepto de ácido, un ácido protónico.

5. 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado, por emplearse, en concepto de ácido protónico, un ácido mineral o un ácido orgánico.

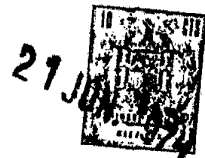
26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por emplearse, en concepto de ácido orgánico, un ácido sulfónico o un ácido carboxílico,

10. 27.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado por emplearse, en concepto de ácido protónico, el ácido clorhídrico, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido benzoico, el ácido cinámico, el ácido bencensulfónico o el ácido para-toluensulfónico.

15. 28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadirse, además del catalizador ácido de 0,01 a 0,5 moles % (respecto a la acetona empleada en la primera fase del procedimiento) de un cocatalizador distinto de dicho catalizador ácido.

20. 29.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado por añadirse, en concepto de cocatalizador yoduro potásico, yoduro sódico, bromuro lítico, yoduro lítico, sulfocianuro lítico, sulfocianuro amónico, cianuro lítico, nitrato lítico, sulfuro amónico, bromo, yodo o un bromuro, yoduro, nitrato, metansulfonato, bencensulfonato o p-toluensulfonato de amoníaco, trietilamina, urea o tiourea.

25. 30.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse en la primera fase del procedi-



miento a temperatura de 5 a 35° C.

31.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse en la primera fase del procedimiento a temperatura de 5 a 25° C.

5. 32.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un alcohol mono- o poli-funcional o de mezclas de tales alcoholes.

10. 33.- Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado por emplearse en concepto de alcohol un monoalcohol bajo.

34.- Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado por emplearse metanol, etanol, éter monometílico de etilenglicol o mezclas de estos disolventes.

15. 35.- Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado por emplearse, en concepto de alcohol, el metanol.

20. 36.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse por mol de acetona 0,15 moles a lo menos, de amoníaco.

25. 37.- Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado, porque en una forma preferida de realización se hace reaccionar en una primera fase a temperaturas entre 5 y 25° C, durante 3 horas por lo menos, acetona con, 0,15 moles, a lo menos, de amoníaco por mol del material acetónico de partida en metanol o etanol, en presencia de 0,2 a 7 moles % (respecto a la acetona empleada como material de partida) de un catalizador elegido entre una sal amó-



nica de un ácido con índice pk inferior a 5,0,
el respectivo ácido sólo,
trifluoruro de boro, ó

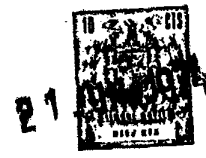
trifluoruro de boro en mezcla con la sal amónica citada res-
5. pectivamente con el ácido citado, y a continuación, en una
segunda fase, se añade la mitad, a lo menos, de la acetona
empleada en la primera fase del procedimiento y se deja trans-
currir la reacción a temperaturas entre 40 y 65° C durante
3 horas a lo menos.

10. 38.- Procedimiento según la reivindicación 37,
caracterizado por emplearse como catalizador, en la primera
fase del procedimiento, cloruro de amonio o trifluoruro de
boro o una mezcla de ambos.

15. 39.- Procedimiento según la reivindicación 38,
caracterizado porque en otra forma de realización, se
satura con amoníaco gaseoso la acetona y se procede a la
reacción en metanol, en presencia de 2 a 5 moles % (respecto
a la acetona incluida) de cloruro de amonio, a temperaturas
entre 10 y 17° C durante 3 a 5 horas;

20. y
se prosigue la reacción durante 8 a 20 horas a
temperaturas entre 50 y 55° C.

25. 40.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en que la primera fase se emplea como cata-
lizador ácido un ácido de Lewis o un ácido protónico y
se actúa a 5-35° C, mientras en la segunda fase se completa
la reacción por adición de más acetona y/o alcohol dia-



acetónico, óxido de mesitilo, forona, diacetonaamina o triacetondiamina y elevación de la temperatura.

5. 41.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado por añadirse una cantidad suplementaria de un ácido de Lewis o un ácido protónico en la segunda fase del procedimiento.

10. 42.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado por añadirse una cantidad suplementaria de un ácido de Lewis o de un ácido protónico en la segunda fase del procedimiento.

43.- Procedimiento según la reivindicación 42, caracterizado por añadirse trifluoruro de boro o cloruro de amonio en la segunda fase del procedimiento.

15. 44.- Procedimiento según la reivindicación 42, caracterizado por añadirse ácido sulfúrico concentrado en la segunda fase del procedimiento.

45.- Procedimiento según la reivindicación 42, caracterizado por añadirse ácido clorhídrico en la segunda fase del procedimiento.

20. 46.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado por añadirse la segunda fase del procedimiento 0,5 partes, a lo menos, de acetona y/o alcohol diacetónico u óxido de mesitilo por parte de la acetona empleada en la primera fase.

25. 47.- Procedimiento según la reivindicación 46, caracterizado, por añadirse en la segunda fase, del procedimiento de 2 a 4 partes de acetona y/o alcohol diacetónico u óxido de mesitilo por parte de la acetona empleada en



la primera fase.

- 48.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado por añadirse en la segunda fase del procedimiento de 2 a 4 veces la cantidad de acetona empleada en la primera fase del procedimiento.
- 5.
- 49.- Procedimiento, según la reivindicación 37, caracterizado en que en la segunda fase del procedimiento se emplea suplementariamente el doble, a lo menos de la acetona empleada en la primera fase del procedimiento, se añade de 0,05 a 1 mol (calculado respecto a la acetona empleada en el paso a) del procedimiento) de ácido sulfúrico al 97 % y se deja proseguir la reacción a temperatura de 40 a 65° C durante 8 a 20 horas.
- 10.
- 50.- Procedimiento, según la reivindicación 49, caracterizado por añadirse en la segunda fase del procedimiento ácido clorhídrico en lugar del ácido sulfúrico.
- 15.
- 51.- Procedimiento según la reivindicación 48, caracterizado por añadirse en la segunda fase del procedimiento de 2 a 4 veces la cantidad de acetona empleada en la primera fase del procedimiento y de 5 a 12 moles % (respecto a la acetona empleada en la primera fase del procedimiento) de ácido sulfúrico concentrado o de ácido clorhídrico y dejarse transcurrir la reacción por 8 a 20 horas a temperatura de 40 a 65° C.
- 20.
- 52.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la acetona empleada contiene eventualmente agua y/o monocalcoholes inferiores.
- 25.
- 53.- Procedimiento según la reivindicación, 1

21 JUN



caracterizado por efectuarse la reacción por encima de +52 C y con presión.

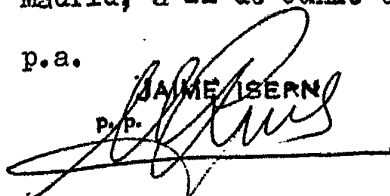
54. Procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidina.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva compuesta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Junio de 1974.

10.

p.a.

J. L. MORA
P. P. 

Firmado: JOSE L. MORA

mlm

