434.557

Int. Cl.²: C07C ; C07D

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

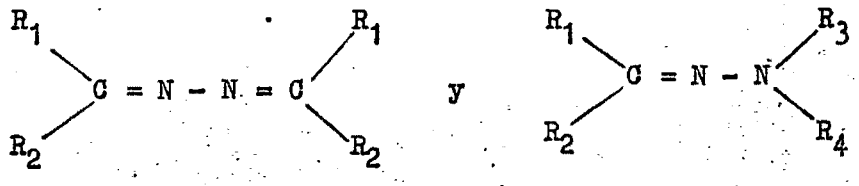
SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS 16º, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEZCLAS DE AZINAS.

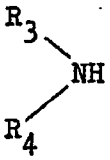
Prioridad: Patente francesa nº 74 04247 del 8-2-74 l.a.

Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de derivados hidrazínicos (azinas o hidrazonas) que responden a las fórmulas siguientes:



(I) y (II)

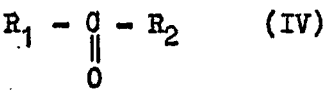
que consiste en hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno con amoniaco o con una mezcla de amoniaco y una amina primaria o secundaria (III)



(III)

en presencia de:

- un compuesto carbonílico (IV)

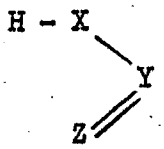


(IV)

- una amida de ácido monocarboxílico cuya constante de ionización es inferior a 5.10^{-5} o de ácido policarboxílico del que por lo menos una de las funciones ácido presenta una constante de ionización inferior a 5.10^{-5} (es decir, un pk_a superior a 4,3 aproximadamente),

- y un catalizador, compuesto mineral u orgánico, que responde a la fórmula general (V)

7 FEB. 19



(V)

donde H es un átomo de hidrógeno, X y Z son átomos de oxígeno o de nitrógeno e Y puede ser un átomo de carbono o de nitrógeno o un átomo de otro elemento polivalente tal como arsénico, antimonio, fósforo, azufre, selenio, teluro, etc. Los átomos X, Y y Z en la fórmula (V) pueden ser portadores de otros sustituyentes de tal manera que las reglas de valencia sean satisfechas.

En las fórmulas (I), (II) y (IV) dadas anteriormente, 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 o un radical hidrocarbonado de 6 a 12 átomos de carbono y conteniendo un núcleo aromático o bien representan unidos un radical alquileno lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, pudiendo estar eventualmente sustituído estos radicales con grupos tales como los grupos etilénicos, cloro, bromo, flúor, nitro, hidroxi, alcoxi, ácido o éster carboxílico, etc.

En las fórmulas (II) y (III), 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 conteniendo un núcleo aromático, bencénico, naftalénico 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 la cadena puede ser reemplazado por un átomo de oxígeno, pudiendo estar sustituídos es-

tos radicales con átomos o grupos tales como los átomos de flúor, cloro, bromo, yodo y los grupos hidroxi, éter-óxido, ácido carboxílico, amida o éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, ácido o amida sulfónicos, etc., pudiendo también representar uno de estos dos radicales R_3 ó R_4 un átomo de hidrógeno.

Se sabe que los aldehidos que reaccionan de una manera compleja con el amoniaco para formar productos de adición, de condensación o de polimerización diversos (ver S. Pátai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen bond, Interscience, Londres 1970, pág. 67), que son susceptibles de reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar productos peroxídicos inestables y que conducen, por reacción con amoniaco y peróxido de hidrógeno, a productos peroxídicos (véase J. Chem. Soc. 1969, C, pág. 2678). Igualmente se sabe que la reacción entre amoniaco, peróxido de hidrógeno y una cetona conduce a aminoperóxidos (véase, por ejemplo, J. Chem. Soc. C, 1969, pág. 2663) o bien que puede conducir, en presencia de ácido wolfrámico o de ácido molíbdico como catalizador, a una oxima (véase J. Gen. Chem. U.R.S.S. 1960, 30, pág. 1635).

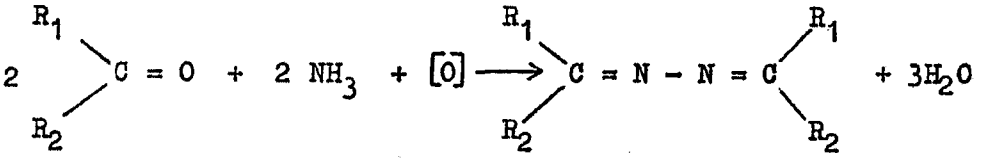
Por otra parte, se sabe que las aminas primarias o secundarias son fácilmente oxidadas por diversos compuestos peroxídicos a productos oxigenados tales como hidroxilamina, derivados nitrosados o nitrados, oximas, compuestos azoxi, amidas, etc., según la estructura particular de las reacciones o las condiciones de la reacción. Así, se ha descrito la oxidación de las aminas primarias alifáticas a nitroalcanos con ácido peracético (J. Am. Chem. Soc. 79, 5528, 1957) u otros ácidos percarboxílicos (ver, por ejemplo "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", parte I, pág. 309, H. Feuer

FEB 1975

ed., Interscience, N.Y. 1969).

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 ácido acético y peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 30 % (J. Am. Chem. Soc. 82, 3454 (1960)). Así, la anilina ha sido oxidada a azoxibenceno con peróxido de hidrógeno en presencia de acetonitrilo (J. Org. Chem. 26, 659 (1961)).

Por otra parte, la firma solicitante ha descrito en solicitudes de patentes anteriores varios procedimientos nuevos de síntesis de azinas (I) por oxidación del amoniaco en presencia de un compuesto carbonílico (IV) con diversos compuestos peroxídicos según el esquema general siguiente:

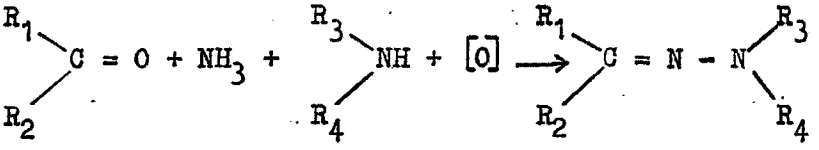


(IV) (I)

Esta reacción de oxidación puede ser efectuada con el ácido monopersulfúrico (solicitud de patente francesa 73/05.504 del 16 de Febrero de 1973), un ácido percarboxílico (patente francesa 2.155.134), un peróxido de diacilo (patente francesa 2.161.349 y solicitud de certificado de adición 72/08.580 del 13 de Marzo de 1972), el peróxido de hidrógeno en presencia de nitrilos como co-reactivos (patente francesa 2.092.734, solicitada el 12 de Junio de 1970 y solicitudes de certificado de adición 70/46.994 del 29 de Diciembre de 1970 y 71/06.215 del 24 de Febrero de 1971, patente francesa 2.127.288), el peróxido de hidrógeno en presencia de sales como catalizador (patente francesa 2.145.851),

el peróxido de hidrógeno en presencia de ésteres como co-reactivos (patente francesa 72/09.134 del 16 de Marzo de 1972), el peróxido de hidrógeno en presencia de amidas o de imidas de ácidos carboxílicos cuya constante de ionización es superior a 5.10^{-5} como co-reactivos (patente francesa 2.177.215), el peróxido de hidrógeno en presencia de compuestos cianurados como co-reactivos (patente francesa 2.176.244) y el peróxido de hidrógeno y un derivado del selenio como catalizador (solicitud francesa 73/04.633 del 9 de Febrero de 1973).

La firma solicitante ha descrito también la síntesis de hidrazonas (II) por oxidación conjunta de una mezcla de amoniaco y una amina primaria o secundaria (IV) en presencia de un derivado carbonílico con un ácido percarboxílico, un peróxido de diacilo o el peróxido de hidrógeno en presencia de sales o bases como catalizadores, o en presencia de co-reactivos como nitrilos, ésteres, amidas o imidas de ácidos carboxílicos cuya constante de ionización es superior a 5.10^{-5}, compuestos cianurados (solicitud francesa 72/36.505 del 16 de Octubre de 1972) o en presencia de un catalizador a base de selenio (solicitud francesa 73/04.633 del 9 de Febrero de 1973), según el esquema siguiente:

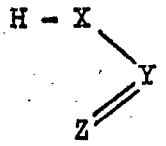


(II)

La firma solicitante ha encontrado ahora que se podía realizar de forma sorprendente la síntesis de azinas (I) o de hidrazonas (II), según los esquemas generales anteriormente descritos, utilizando como agente de oxidación el peróxido

7 FEB. 1975

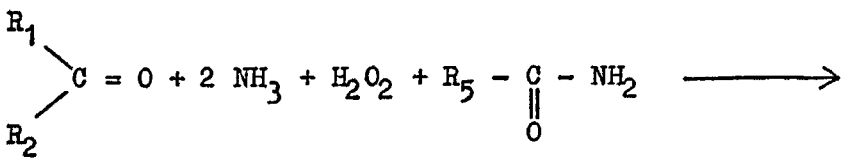
de hidrógeno en presencia de una amida de ácido carboxílico cuya constante de ionización es inferior a 5.10^{-5} y de un catalizador, compuesto mineral u orgánico que responde a la fórmula general:

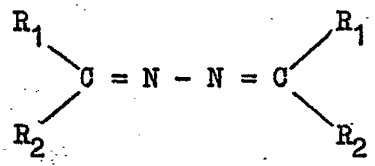


donde H representa un átomo de hidrógeno, X y Z son átomos de oxígeno o de nitrógeno e Y puede ser un átomo de carbono o de nitrógeno o un átomo de otro elemento polivalente como arsénico, antimonio, fósforo, azufre, selenio, teluro, etc. Los átomos representados por X, Y y Z en la fórmula (V) pueden ser portadores de otros sustituyentes de tal manera que sean respetadas las reglas de valencia.

En sus investigaciones anteriores, la firma solicitante había establecido que ciertas amidas o imidas de ácidos carboxílicos podían desempeñar el papel de co-reactivo de oxidación con el peróxido de hidrógeno para oxidar, en presencia de un compuesto carbonílico, el amoniaco a azina (I) y la mezcla de amoniaco y una amina primaria o secundaria (IV) a hidrazona (II).

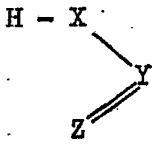
Por ejemplo, en el caso de la síntesis de azinas, la firma solicitante ha establecido que la amida o la imida de ácido carboxílico era transformada, esencialmente, en sal de amonio del mismo ácido carboxílico durante la reacción según el esquema:



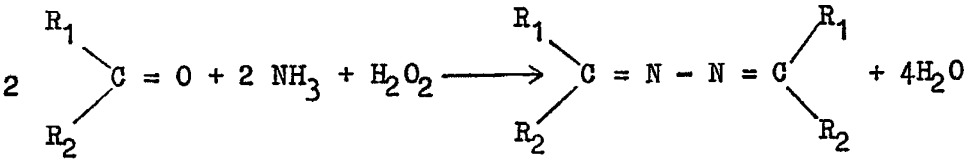


Sin embargo, aunque esta reacción tenga un carácter general, en la práctica es muy lenta con las amidas o imidas de ácidos carboxílicos cuya constante de ionización es inferior a 5.10^{-5}. La lentitud de la reacción antes citada hace que las reacciones conocidas del amoniaco y de los compuestos carbonílicos con el peróxido de hidrógeno o la simple descomposición de este último en medio básico se desarrollen a expensas de la reacción deseada.

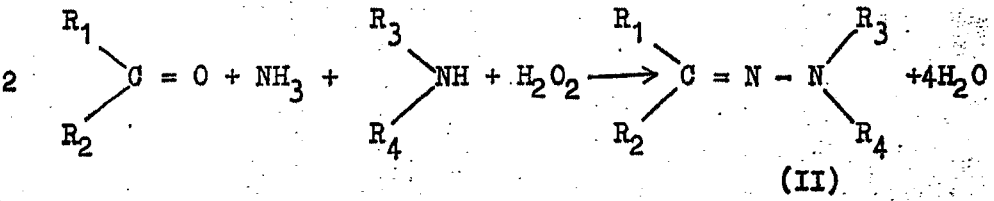
Sin embargo, la firma solicitante ha descubierto que el sistema constituído por la asociación de una amida de ácido carboxílico cuya constante de ionización es inferior a 5.10^{-5} y un compuesto mineral u orgánico que responde a la fórmula general:



podía desempeñar un papel de co-reactivo de oxidación eficaz para la preparación de azinas (I) o de hidrazonas (II) por reacción del amoniaco, o de una mezcla de amoniaco y amina primaria o secundaria, con un compuesto carbonílico y peróxido de hidrógeno según los esquemas:



(I)



(II)

Las investigaciones realizadas por la firma solicitante han establecido que, en lo esencial, el sistema co-reactivo de oxidación permanece inalterado durante la reacción. En particular, la amida de ácido carboxílico prácticamente no es hidrolizada a la sal amónica correspondiente.

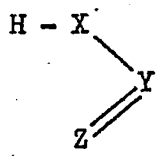
Los ácidos carboxílicos cuya constante de ionización es inferior a 5.10^{-5} pueden ser seleccionados preferiblemente entre los monoácidos R_5-COOH o los poliácidos R'_5-$(COOH)_n$ donde R_5 representa un radical alquilo lineal de 1 a 20 átomos de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono y conteniendo un núcleo aromático o un radical fenilo, no sustituídos o sustituídos por grupos amino y donde R'_5 representa un radical alquilideno lineal o ramificado, de 1 a 10 átomos de carbono, siendo n igual a 2, o un radical alquileno o alcanileno de 2 a 5 átomos de carbono.

A título de ejemplos no limitativos de amidas utilizables en el marco de esta invención, podemos citar: acetamida, propionamida, butiramida, isobutiramida, las amidas de los ácidos pentanoicos, hexanoicos, heptanoicos, octanoicos, nonanoicos, decanoicos, orto-, meta- y para-aminobenzoicos, etc.

La acetamida constituye una elección especialmente interesante debido a su pequeño peso molecular, a su solubilidad en el agua y a su precio de coste poco elevado, que hacen su utilización muy económica. Lo mismo ocurre para la

urea.

Entre los compuestos que sirven de catalizador y de fórmula general:



definidos anteriormente, podemos citar a título de ejemplo no limitativo los fosfatos, fosfitos, fosfonatos, polifosfatos, pirofosfatos, arseniatos, bicarbonatos, antimoniatos, estannatos, sulfonatos, de amonio o alcalinos, así como los ésteres correspondientes.

A título de ejemplos no limitativos de los derivados carbonílicos (IV) utilizables en el marco de esta invención, podemos citar:

- los aldehidos siguientes: formaldehido, acetaldehido, propionaldehido, butiraldehidoo, isobutiraldehido, n-pentanol, pivalaldehido, enantal, 2-etilhexanal, Δ^3-tetrahidrobenzaldehido, hexahidrobenzaldehido, 5-norbornen-2-carboxaldehido, tetrahidropiran-2-carboxaldehido, benzaldehido, los monoclorobenzaldehidos, p-nitrobenzaldehido, anisaldehido, β-cloropropionaldehido, β-metoxipropionaldehido, etc.;

- las cetonas siguientes: acetona, butanona-2, pentanona-2, pentanona-3, metil-isopropil-cetona, metil-isobutil-cetona, etil-amil-cetona, metil-ciclohexil-cetona, acetofenona, benzofenona, ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, 2-metil-ciclohexanona, 3-metil-ciclohexanona, 4-metil-ciclohexanona, 2,4-dimetil-ciclohexanona, 3,3,5-trimetil-ciclohexanona, isoforona, cicloheptanona, ciclooctanona, ciclodecanona, ciclododecanona, etc.

FEB. 1975

Entre las aminas primarias o secundarias (III) utilizables en el marco de esta invención, podemos citar: metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, terc-butilamina, amilaminas, ciclohexilamina, diciclohexilamina, n-dodecilamina, 2-metoxi-etilamina, morfolina, pirrolidina, piperidina, β-aminopropionitrilo, β-aminopropionamida, anilinas, toluidinas, mono- y di-cloroanilinas o toluidinas, bromoanilinas, fluoranilinas, nitro y dinitroanilinas y toluidinas, o-, m- y p-anisidinas, trifluormetilanilinas, ácido antranílico, ácido sulfanílico, difenilamina, α-naftilamina, β-naftilamina y aminopiridinas.

Para la puesta en práctica del procedimiento de la invención, se ponen los reactivos en contacto en medio líquido, mezclándolos por orden o en combinaciones cualesquiera. Por ejemplo, es posible introducirlos separada o simultáneamente en un reactor continuo o discontinuo o introducir el peróxido de hidrógeno en una mezcla que contiene el amoniaco y eventualmente la amina, el compuesto carbonílico, la amida y el catalizador, o adicionar el amoniaco o una solución amoniacal o una mezcla que contiene el peróxido de hidrógeno, el compuesto carbonílico, la amida y el catalizador, o introducir la amida en una mezcla que contiene el amoniaco, el peróxido de hidrógeno, el compuesto carbonílico, el catalizador y/o los aminoperóxidos correspondientes, o formar una mezcla previa de peróxido de hidrógeno y compuesto carbonílico para obtener una mezcla que contiene uno o varios compuestos peroxídicos conocidos del compuesto carbonílico y hacer reaccionar esta mezcla con amoniaco, la amida y el catalizador, etc.

La utilización de un disolvente o de una mezcla de di-

solventes puede ser ventajoso para mantener el medio de reacción homogéneo o para garantizar por lo menos una solubilización parcial de los reactivos. Los disolventes preferidos son el agua y los alcoholes saturados de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, butanol-2, isobutanol, terc-butanol, los alcoholes amílicos, ciclohexanol, etc.

La reacción puede ser efectuada en una gama bastante amplia de temperaturas que oscila entre 0 y 100°C aproximadamente y bajo una presión igual o superior a la presión atmosférica, que puede llegar hasta 10 atmósferas si esto es necesario para mantener los reactivos en solución en el medio.

Los reactivos pueden ser utilizados en cantidades estequiométricas, según la ecuación indicada más arriba, pero también se puede utilizar un defecto o un exceso molar de uno o de varios de los reactivos. A título indicativo, se pueden emplear de 0,2 a 5 moles de aldehido o de cetona y de amoniaco por mol de peróxido de hidrógeno pero preferiblemente se emplean de 2 a 4 moles.

La amida carboxílica puede ser utilizada a razón de 0,1 a 10 moles por mol de peróxido de hidrógeno, pero preferiblemente se opera con cantidades de 2 a 5 moles por mol de peróxido de hidrógeno. El catalizador se emplea a razón de 0,01 % a 10 % del peso de la mezcla reaccionante y preferiblemente a razón de 0,1 a 1 %.

Los reactivos pueden ser utilizados bajo su forma comercial habitual. En particular, el peróxido de hidrógeno puede ser utilizado en soluciones acuosas de 30 a 90 % en peso de H_2O_2 y el amoniaco puede ser utilizado anhidro o en la solución acuosa habitual.

Puede ser ventajoso agregar al medio uno o varios productos conocidos como estabilizantes de los compuestos peroxídicos o que ejerzan un efecto regulador sobre el pH del medio, tales como ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, etc., o sus sales de metales alcalinos o de amonio, a razón de 0,01 a 1 % de la mezcla total para cada uno de estos productos.

Después de la reacción se pueden separar las azinas e hidrazonas de la mezcla de reacción por medios conocidos, tales como extracción líquido-líquido, destilación fraccionada o combinación de estos dos medios.

Las azinas (I) e hidrazonas (II) cuya producción conjunta constituye el primer objetivo de esta invención son agentes de síntesis útiles que pueden hidrolizarse principalmente por métodos conocidos para obtener las hidrazinas correspondientes o sus sales, con liberación del compuesto carbonílico que puede ser reciclado.

En los ejemplos siguientes que ilustran de forma no limitativa esta invención, se ha operado en reactores de vidrio de dimensiones apropiadas, provistos de agitación mecánica y un refrigerante.

EJEMPLO 1

En un reactor se introducen 69,6 g de acetona (1,2 moles), 118 g de acetamida (2 moles), 10 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), 198 g de agua, 0,286 g de fosfato de dilitio. En esta mezcla se disuelven 13,6 g de amoniaco (0,8 moles). Esta mezcla se lleva a una temperatura de 56°C y se añaden a la misma, a lo largo de 30 minutos, 29,6 g de una solución acuosa al 70 % en peso de peróxido de hidrógeno (0,6 moles). Después la mezcla se mantiene a 56°C

durante 6 horas, haciendo pasar por la misma una ligera corriente de amoniaco gaseoso, a razón de unos 0,3 moles por hora. Se valora la acetona-azina presente en la mezcla de reacción por vía química y por cromatografía en fase gaseosa. Se forman 44,8 g de acetona-azina (0,4 moles) lo que corresponde a un rendimiento del 66,6 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado en la reacción.

EJEMPLO 2

Se opera de forma análoga a la del Ejemplo 1. En un reactor con un volumen apropiado, se introducen 34,8 g de acetona (0,6 moles), 59 g de acetamida (1 mol), 3 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), 58,9 g de agua y 0,442 g de carbonato monosódico. A continuación se disuelven en esta mezcla 6,8 g de amoniaco gaseoso (0,4 moles). Después esta mezcla se lleva a una temperatura de 56°C y se añaden a la misma, a lo largo de 30 minutos, 15 g de una solución acuosa al 68 % en peso de peróxido de hidrógeno (0,3 moles). La temperatura de la mezcla se mantiene a 56°C durante 5 horas, haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de amoniaco gaseoso a razón de unos 0,3 moles por hora. Transcurrido este tiempo, se valora la acetona-azina presente en el medio de reacción. Se forman 18,6 g de acetona-azina (0,167 moles) correspondientes a un rendimiento del 55,6 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 3

De forma similar a la del Ejemplo 2, se opera sustituyendo la acetamida por 73 g (1 mol) de propionamida, se añaden 91,4 g de agua y 0,19 g de fosfato dilítico, siendo agregados todos los demás reactivos en las mismas condiciones y siendo idéntica la temperatura a la cual se lleva la

MARCH 1975

mezcla reaccionante, 56°C. Al cabo de 6 horas, se valoran 18,4 g (0,165 moles) de acetona-azina, lo que corresponde a un rendimiento del 55 % con respecto al peróxido de hidrógeno introducido.

EJEMPLO 4

Se opera en condiciones similares a las del Ejemplo 2, pero utilizando 43,2 g (0,6 moles) de butanona-2 en lugar de acetona, 48,5 g de agua y 0,119 g de fosfato disódico en lugar de carbonato monosódico. En esta mezcla se disuelven 10,6 g de amoniaco (0,625 moles) y el conjunto se lleva enseguida a 50°C, temperatura que se mantiene durante 8 horas 15 minutos, durante los cuales se hace pasar por la mezcla una corriente de amoniaco gaseoso. Transcurrido este tiempo, se valoran 32,8 g (0,234 moles) de butanona-2-azina en el medio reaccionante. Esto corresponde a un rendimiento del 78 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado.

EJEMPLO 5

Siguiendo las condiciones del Ejemplo 3, se introducen en el reactor 59 g de acetamida (1 mol) y 59 g de ciclohexanona (0,6 moles). Todas las otras condiciones son idénticas a las del Ejemplo 3 antes citado. Al cabo de 8 horas de reacción, se valora la ciclohexanona-azina formada, dando 24,2 g (0,126 moles) lo que corresponde a un rendimiento del 42 % con respecto al peróxido de hidrógeno empleado en la reacción.

EJEMPLO 6

Se opera en las condiciones del Ejemplo 3. En un reactor se introducen 59 g de acetamida (1 mol), 38 g de acetona (0,65 moles) y 1 g de una mezcla equimolecular de fosfato de mono- y di-isopropilo en lugar del fosfato de litio, siendo

introducidos todos los restantes reactivos de forma idéntica. La mezcla reaccionante se lleva a una temperatura de 50°C durante 7 horas y 30 minutos, durante los cuales se hace borbotear una corriente de amoniaco gaseoso. Al cabo de este tiempo, se valora la acetona-azina formada, dando 16 g (0,143 moles) lo que corresponde a un rendimiento del 47,6 % con respecto al peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO 7

Se trabaja en las mismas condiciones que en el ejemplo precedente, pero sustituyendo la mezcla de fosfatos de isopropilo por 1 g de una mezcla de fosfato de mono-y dibutilo. Al cabo de 6,5 horas de reacción, se valoran 15,1 g (0,135 moles) de acetona-azina formada, correspondientes a un rendimiento del 45 % con respecto al peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO 8

Se opera en las mismas condiciones que en el Ejemplo 6, pero el catalizador utilizado es el ácido para-toluensulfónico (0,2 g). Después de un periodo de reacción de 7,5 horas, se valoran 16,5 g (0,147 moles) de acetona-azina formada, correspondientes a un rendimiento del 49 % con respecto al peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO 9

En un reactor se introducen 18 g de urea (0,3 moles), 35,8 g de acetona (0,6 moles), 142,3 g de agua, 29 g de arseniato disódico y 2 g de la sal disódica del ácido etilendiaminatetraacético (EDTA). Se disuelven 6,8 g de amoniaco (0,4 moles) en esta mezcla que después se lleva a una temperatura de 58°C y se agrega a lo largo de 15 minutos sobre 14,6 g de una solución acuosa al 70 % en peso de peróxido de hidrógeno (0,3 moles). La temperatura se mantiene a 58°C du-

rante 6 horas, durante las cuales se hace pasar por la mezcla de reacción una corriente de amoniaco gaseoso a razón de unos 0,9 moles por hora. Al cabo de este tiempo de reacción, se valoran 7,3 g (0,065 moles) de acetona-azina, lo que corresponde a un rendimiento del 21,6 % con respecto al peróxido de hidrógeno.

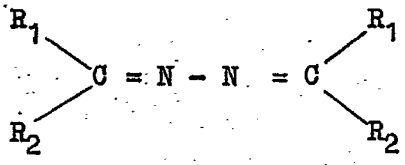
EJEMPLO 10

En un reactor con un volumen apropiado, se colocan 44,3 g de acetamida (0,75 moles), 26,1 g de acetona (0,45 moles), 20 g de agua, 0,030 g de fosfato disódico, 41,9 g de anilina (0,45 moles), 1,5 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y 50 g de metanol. A continuación se disuelven en esta mezcla 5,5 g de amoniaco gaseoso (0,32 moles) y después se lleva a una temperatura de 50°C y se agrega a lo largo de 15 minutos sobre 11,1 g de una solución acuosa al 69,% en peso de peróxido de hidrógeno (0,225 moles). La temperatura de la mezcla se mantiene a 50°C durante 8 horas, durante las cuales se hace pasar una corriente de amoniaco gaseoso a razón de unos 0,1 moles por hora. Transcurrido este tiempo, se valora por vía química y por cromatografía en fase gaseosa la acetona-azina y la fenilhidrazona de la acetona presentes en el medio. Se forman 8,6 g de acetona-azina (0,077 moles) y 2,8 g de fenilhidrazona de la acetona (0,019 moles) lo que corresponde a un rendimiento del 42,7 % con respecto al peróxido de hidrógeno utilizado.

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

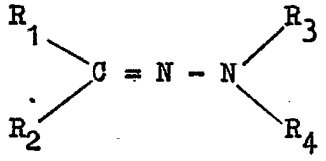
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de mezclas de azinas de fórmula:



(I)

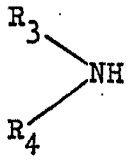
y de hidrazonas de fórmula:



(II)

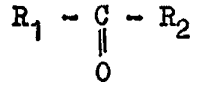
donde R_1 y R_2, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal de 1 a 12 átomos de carbono, un radical alquilo ramificado o cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado de 6 a 12 átomos de carbono y conteniendo un núcleo aromático o bien representan unidos un radical alquileno lineal o ramificado de 3 a 11 átomos de carbono, pudiendo estar estos radicales eventualmente sustituídos con grupos tales como los grupos etilénicos, cloro, bromo, flúor, nitro, hidroxi, alcoxi, ácido o éster carboxílico, etc.; y 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 pirídico o bien unidos representan un radical alquileno 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 sustituídos estos radicales con átomos o grupos tales como los átomos de flúor, cloro, bromo, yodo, los grupos hidroxi, éter-óxido, ácido carboxílico, amida o éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, ácido o amida sulfónicos, etc., pudiendo también

representar uno de los dos radicales R_3 o R_4 un átomo de hidrógeno; cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno con una mezcla de amoniaco y una amina primaria o secundaria de fórmula:



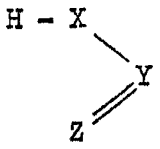
(III)

en presencia de un compuesto carbonílico de fórmula:



(IV)

de una amida de ácido monocarboxílico cuya constante de ionización es inferior a 5.10^{-5} o de un ácido policarboxílico del que por lo menos una de las funciones ácido presenta una constante de ionización inferior a 10^{-5}, y de un catalizador, compuesto mineral u orgánico que responde a la fórmula general:



(V)

donde X y Z son átomos de oxígeno o de nitrógeno, siendo Y un átomo de carbono, nitrógeno o de otro elemento polivalente tal como arsénico, antimonio, fósforo, azufre, selenio, teluro, etc., pudiendo estar sustituídos los átomos X, Y y Z de manera que sean observadas las reglas de valencia.

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).

3. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-

7 FEB. 1975

dicaciones 1 ó 2, donde la reacción tiene lugar en un medio disolvente.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el disolvente utilizado es el agua.

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

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEZCLAS DE AZINAS.

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

Madrid, 7 de febrero de 1.975

BERNARDO UNGRIA

p.p.