



PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	452.685	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	25-10-76	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
630.791	11 de noviembre de 1.975	EE. UU. de A.
630.792	11 de noviembre de 1.975	EE. UU. de A.
711.574	4 de agosto de 1.976	EE. UU. de A.

40 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES INVISIONARIA
	C07C, C07F	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ACIDOS DIACETICOS

70 SOLICITANTE (ES)

W. R. GRACE & CO., entidad norteamericana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1114 Avenue of the Americas, New York 10036, EE. UU. de A.

75 INVENTOR (ES)

ROGER ROBERT GAUDETTE; JOHN LEONARD OHLSON y PATRICIA MARIE SCANLON.

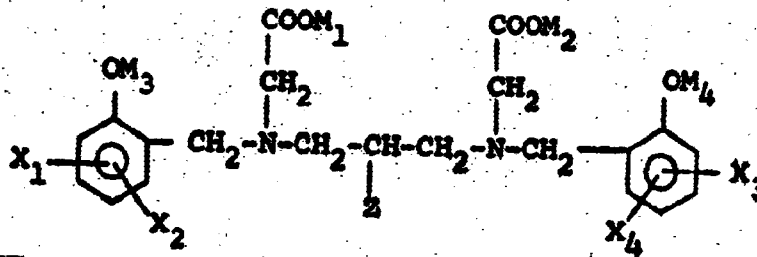
76 TITULAR (ES)

77 REPRESENTANTE

D. JAI ME GOMEZ-ACEBO Y NODET.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos agentes de quelación.

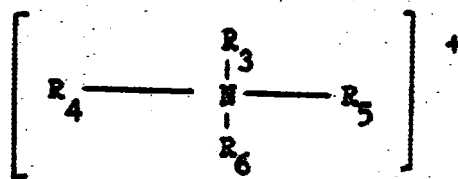
La presente invención proporciona un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula:



en la que:

10 (a) cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 es independientemente hidrógeno; un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; $-CN$, $-SO_3M_1$, $-COOM_1$, $-OH_3$, $-NO_2$ ó $-NR_1R_2$ en donde cada R_1 y R_2 es independientemente un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

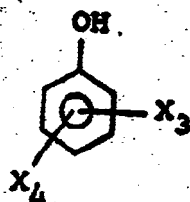
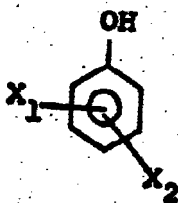
(b) cada M_1 , M_2 , M_3 y M_4 es independientemente un ion hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalino-térreo 1/2 o un ión amonio de fórmula:



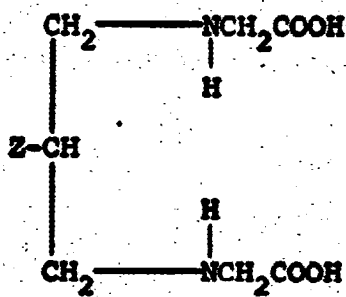
15 en la que cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es independientemente hidrógeno; un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

(c) Z es $-H$ ó $-OH$; caracterizado porque comprende las etapas de:

20 (1) hacer reaccionar, en un medio inerte, (A) al menos un fenol de fórmula:



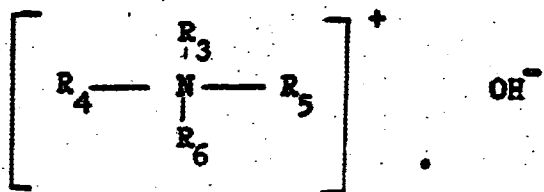
(B) un ácido de fórmula:



5 el cual se añade como tal o se forma in situ; y (c) una fuente de formaldehído que consiste en una solución acuosa de formaldehído, trioxano o para-formaldehído, de modo que el fenol se disuelva por el medio de reacción inerte;

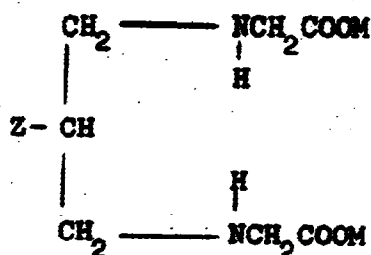
10 (2) mantener la mezcla de reacción resultante a una temperatura y a un pH tales que se forme el ácido deseado; y, opcionalmente,

15 (3) hacer reaccionar, en un medio inerte, el ácido con un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinoterreo o un hidróxido amónico que tiene la fórmula:

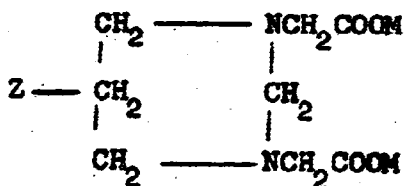


El medio inerte de reacción es adecuadamente agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico o alcohol n-propílico o una mezcla de agua y uno de dichos alcoholes, ácido acético o una mezcla de agua y ácido acético. Las relaciones molares preferidas del ácido (B) al fenol al formaldehído (como HCHO) son de 1:2 a 8:2 a 4, especialmente de 1:4:3 aproximadamente. En la etapa (2), la temperatura es adecuadamente de 50 a 90°C aproximadamente y la temperatura se mantiene, por ejemplo, durante 4 a 24 horas, especialmente 8 a 16 horas.

El ácido (B) puede alimentarse en el sistema en el cual reaccionará para formar el ácido deseado, en forma del ácido libre o como una sal de fórmula:



en la que Z se define como anteriormente y M se define como para M₁ anteriormente, pero no es hidrógeno. Sin embargo, cuando el ácido se alimenta como sal, el pH de la mezcla resultante no deberá en general ser mayor de 6 aproximadamente, por ejemplo de 2 a 6, ó 1,5 a 5,9, ó 3 a 6,5. Alternativamente, y a condición de que se satisfaga este pH, una sal de fórmula:

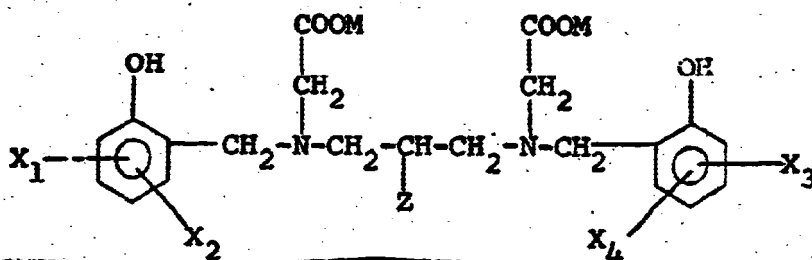


puede usarse como fuente de ácido de material de partida.

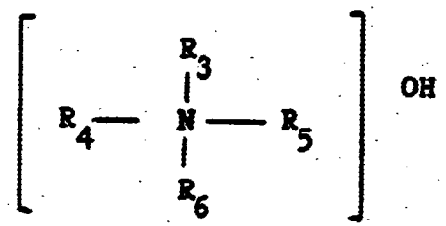
Cuando se alimenta el ácido libre en el sistema, el pH de la mezcla resultante deberá ser convenientemente como anteriormente se ha indicado.

5 El ácido deseado puede recuperarse del medio inerte de reacción en el cual se forma, por ejemplo, mediante centrifugación, filtración o decantación. Por otra parte, el ácido se puede convertir a una sal, por ejemplo la sal de sodio, potasio, calcio o amonio, por reacción del ácido, por ejemplo en el medio en donde se forma, con carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido sódico, amoníaco, carbonato potásico, hidróxido cálcico o similares. La sal así formada del primer ácido puede separarse y recuperarse, por ejemplo por evaporación y/o centrifugado, filtración o decantación.

15 Más específicamente, un ácido se puede convertir a una sal de fórmula:



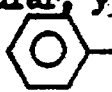
20 en la que M, X₁, X₂, X₃, X₄ y Z se definen como anteriormente, por tratamiento del ácido, preferiblemente en un medio acuoso, con un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino, o con un hidróxido de metal alcalinotérreo o con un hidróxido de amonio de fórmula:

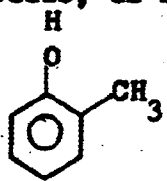


en una cantidad suficiente para llevar el pH del sistema a, por ejemplo, 8,5-10. A este pH, cualquier grupo $-SO_3H$ presente y todos los grupos $-COOH$ presentes en el primer ácido, se convierten a grupos $-SO_2M$ y $-COOM$ respectivamente, pero cualquier grupo fenólico $-OH$ permanecerá como tal.

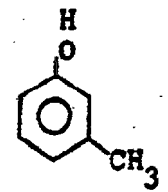
Si el pH se ajusta, por ejemplo, a 2-5 con un hidróxido o carbonato de metal alcalino o con un hidróxido de metal alcalinotérreo o con dicho hidróxido de amonio, los grupos $-SO_3H$ serán convertidos a grupos $-SO_3M$, pero los grupos $-COOH$ y $-OH$ fenólicos permanecerán sin alterar.

Si el pH se ajusta, por ejemplo, a 12-14 con un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo o dicho hidróxido amónico, todos los grupos $-SO_3H$, $-COOH$ y $-OH$ fenólico presentes, se convierten a grupos $-SO_3M$, $-COOM$ y $-OM$ fenólico, respectivamente.

En particular, y según formas de realización del proceso, el fenol es  $-OH$ y Z es H ó OH; ó el fenol es



y Z es H ó OH; ó el fenol es



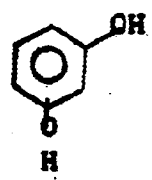
y

Z es H ó OH; ó el fenol es

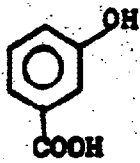


y Z es H ó OH; ó

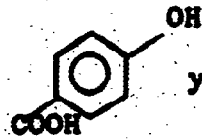
el fenol es



y Z es H ó OH; ó el fenol es

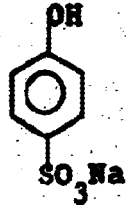


y Z es H; δ el fenol es



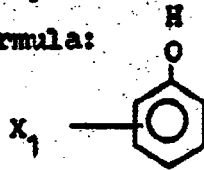
y Z es H;

δ el fenol es

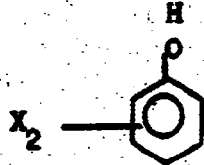


y Z es H δ OH.

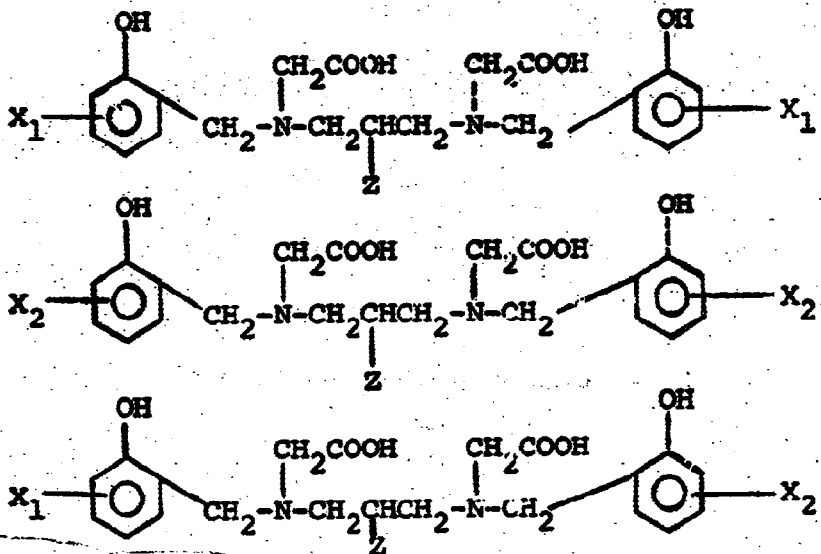
Quando se emplea una mezcla de dos fenoles, uno de ellos teniendo la fórmula:



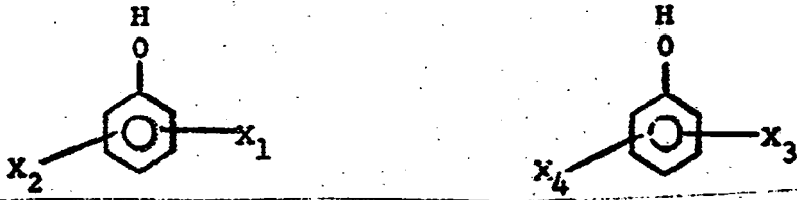
y el otro la fórmula:



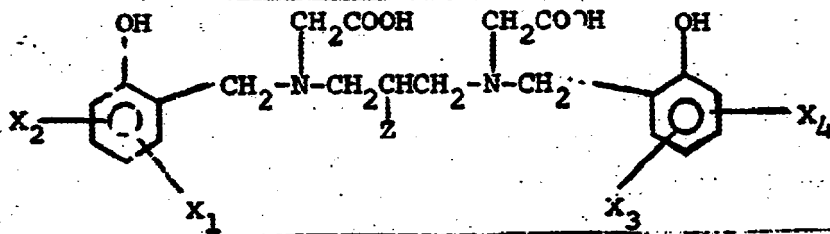
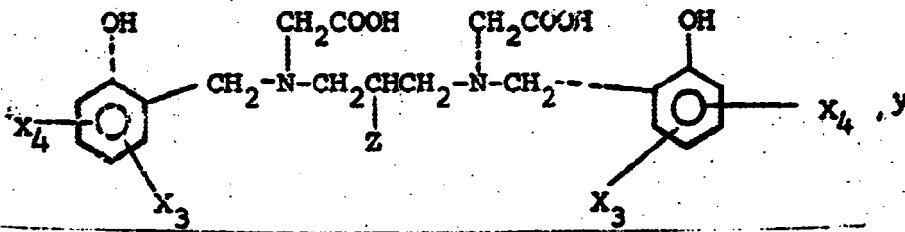
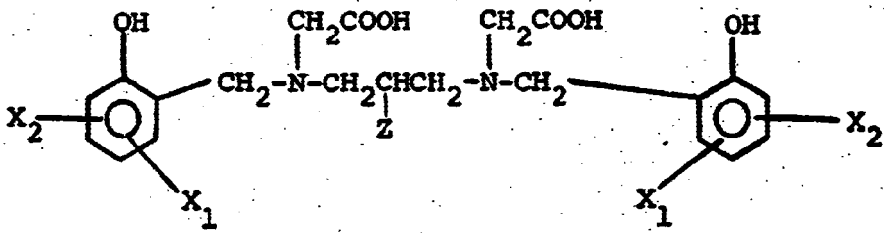
en donde X_1 y X_2 son diferentes, el producto será en general una mezcla de tres compuestos de fórmulas:



Similarmente, cuando se usa una mezcla de dos fenoles de fórmulas:

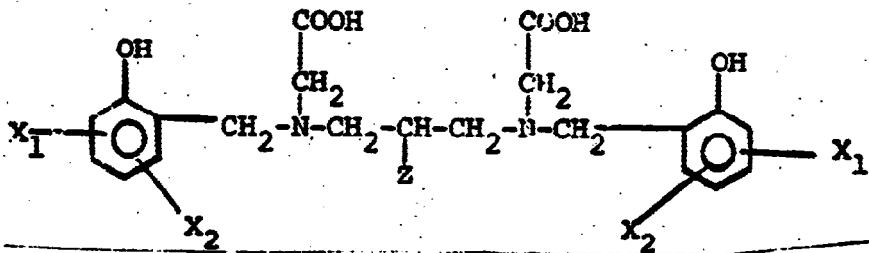


en donde X_1, X_2, X_3, X_4 son todas diferentes, el producto será en general una mezcla de tres compuestos quelantes de fórmulas:



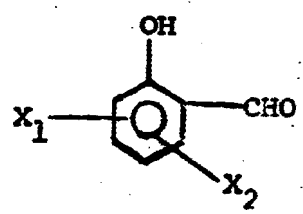
5 En tal situación, se prefiere en general que los dos fenoles se mezclen en cantidades aproximadamente equimolares.

Los ácidos de fórmula:



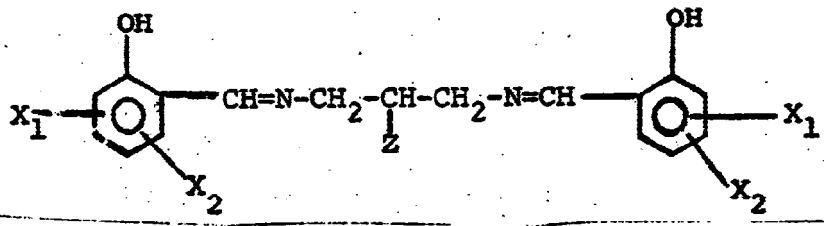
10 en la que X_1, X_2 y Z se definen como anteriormente, pueden prepararse también empleando lo siguiente, opcionalmente con una o

más de las etapas anteriores, (a) formación de una solución de un aldehído de fórmula:



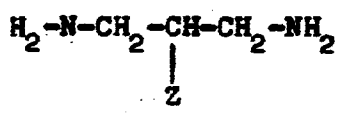
5

generalmente en alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, tolueno, benceno o cloruro de etileno, preferiblemente usando de 1,5 a 8 partes aproximadamente de disolvente por parte de aldehído; (b) formación de una base de Schiff de fórmula:



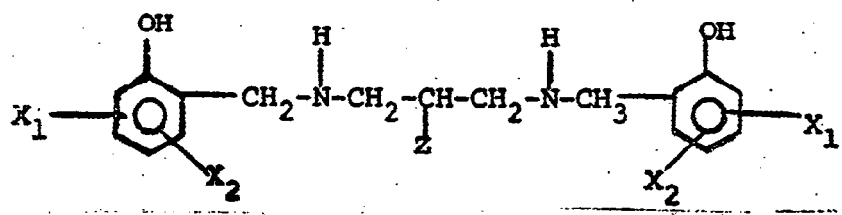
10

mezclando la solución con una amina de fórmula:

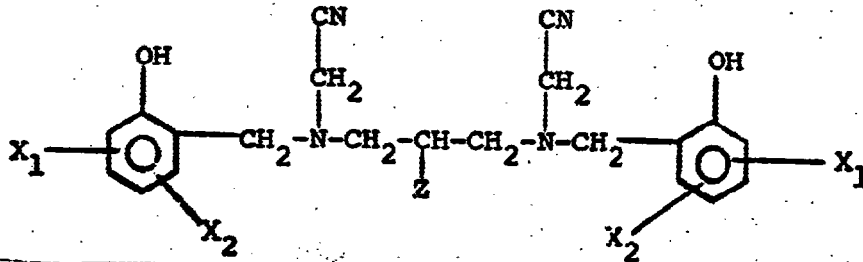


15

y refluyléndola a su temperatura de ebullición, por ejemplo durante 1 a 3 horas, y separando agua formada por destilación azeotrópica; (c) separación de la base de Schiff del licor madre; (d) reducción de la base de Schiff, por ejemplo con NaBH₄, LiAlH₄ ó H₂/Pd, para formar una amina sustituida de fórmula:

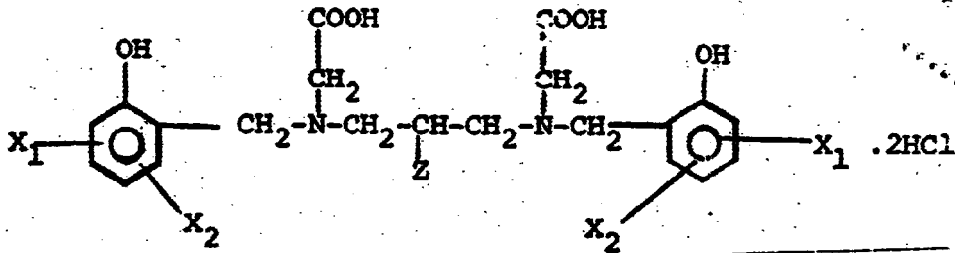


(e) formación de un nitrilo de fórmula:

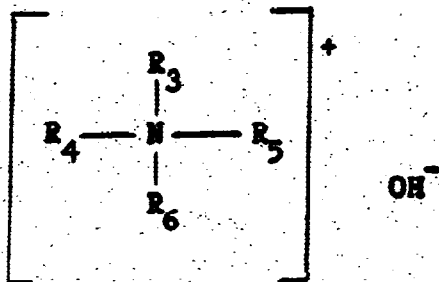


mezclando dicha amina sustituida con glicolonitrilo en un disolvente tal como alcohol metilico, alcohol etilico, alcohol isopropilico o una mezcla de al menos uno de dichos alcoholes con agua, generalmente en una cantidad de unas 1,5 a 3 partes de alcohol por parte de amina, y de 1,9 a 2,1 moles de glicolonitrilo, y separación del nitrilo resultante del licor madre;

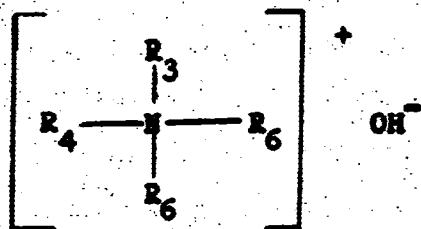
(f) formación de un hidrocioruro de ácido de fórmula:



mezclando el nitrilo con ácido clorhídrico, preferiblemente ácido clorhídrico concentrado, y con preferencia usando unos 5 a 20 moles de ácido clorhídrico por mol de nitrilo, y manteniendo la mezcla resultante de ácido clorhídrico y nitrilo a, por ejemplo, 50-85°C, durante, por ejemplo, 4 horas; y (g) conversión del hidrocioruro de ácido al ácido libre por reacción del mismo con una cantidad estequiométrica de hidróxido sódico (dos moles por mol del hidrocioruro de ácido). Alternativamente, en lugar de hidróxido sódico puede usarse una cantidad estequiométrica de otra base, por ejemplo KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o un hidróxido amónico de fórmula:



Una cantidad estequiométrica de KOH ó

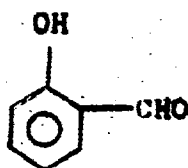


5 consiste en dos moles por mol de hidrocioruro de ácido y una cantidad estequiométrica de Ba(OH)₂ ó Ca(OH)₂ consiste en un mol por mol del hidrocioruro de ácido.

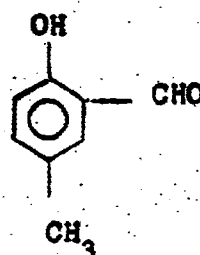
10 El hidrocioruro de ácido antes citado (o el correspondiente ácido libre) puede convertirse a una sal por reacción del mismo con una cantidad de una base, por ejemplo una de las bases antes indicadas, suficiente para neutralizar la mitad HCl del hidrocioruro y reemplazar los hidrógeno de los grupos -COOH con el catión de la base. Si se desea, los hidrógenos de los grupos fenólicos pueden reemplazarse también con el catión de dicha base.

15 Alternativamente, 1 mol de formaldehido más 1 mol de HCN puede usarse en lugar de cada mol de glicolonitrilo.

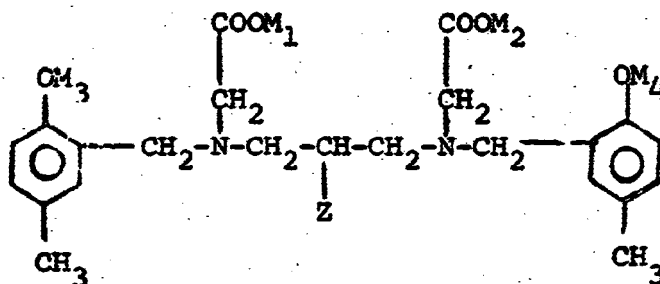
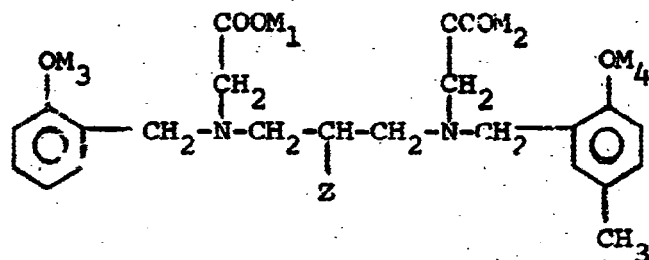
Evidentemente, cuando el aldehido en la etapa (a) es una mezcla de dos aldehidos, por ejemplo:



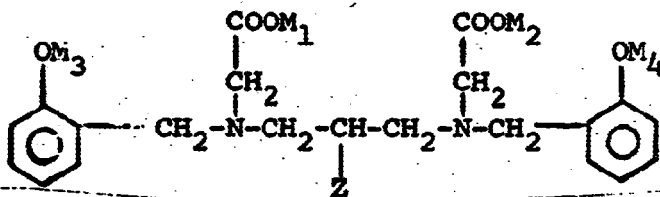
y



el producto final (sal) comprenderá hasta tres de los siguientes compuestos:



y



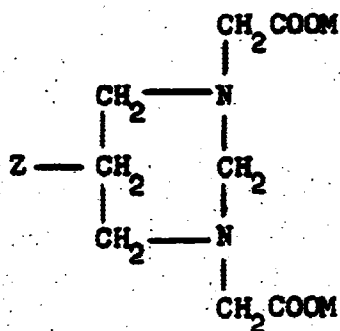
Cada una de estas tres especies pueden identificarse en general, por ejemplo, por cromatografía de gas en la mezcla final producto, sin que sea necesario aislar las especies individuales de la mezcla final.

La identidad de Z se controla seleccionando la amina que se hace reaccionar con el aldehído, para formar la base de Schiff deseada. Cuando la amina es 1,3-propanodiamina, Z es H, y cuando la amina es 1,3-diamino-2-propanol, Z es OH. La identidad de M₁, M₂, M₃ y M₄ se controla por la selección de la base o bases usadas para convertir el hidrocioruro de ácido al ácido libre y una sal del mismo. Si el hidrocioruro de ácido se trata con una cantidad estequiométrica de hidróxido sódico (o potásico) (2 moles de OH⁻ por mol de hidrocioruro de ácido) los H de los grupos carboxílicos y fenólicos no se reemplazarán por Na o

K. Si el hidrocioruro de ácido (o el ácido libre) se trata con una cantidad de base eficaz para reemplazar los hidrógeno fenólicos y carboxílicos con el catión de la base, M_1 , M_2 , M_3 y M_4 serán idénticos al catión de dicha base.

5

Las sales cíclicas de fórmula:



pueden convertirse en ácidos de fórmula:



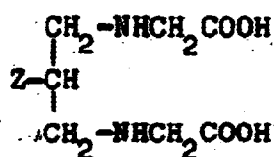
10

especialmente, ácido 1,3-propanodiamina-N,N'-diacético y ácido 2-hidroxi-1,3-propanodiamina-N,N'-diacético, denominados de aquí en adelante como PDDA e HIDROXI-PDDA respectivamente, como más abajo se describe.

15

Las citadas sales se pueden preparar según cualquiera de los tres procedimientos principales:

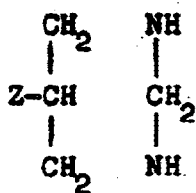
- A. A partir del correspondiente nitrilo por hidrólisis alcalina;
- B. Por reacción de un ácido de fórmula:



en la que Z representa hidrógeno o hidro-

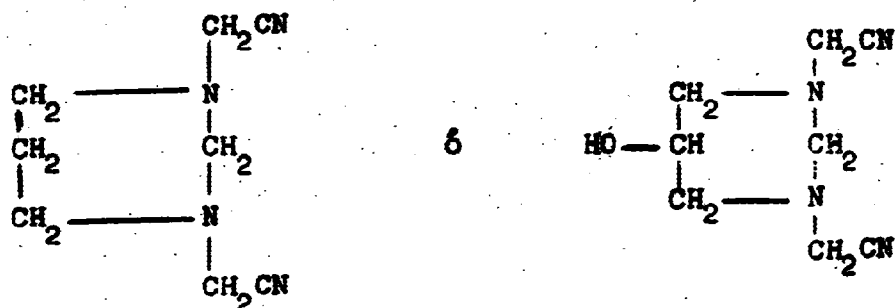
xilo, con formaldehído; y

C. Por reacción de la amina cíclica de fórmula:



5 con cianuro y formaldehído bajo condiciones alcalinas.

El primer proceso comprende hidrolizar el nitrilo de fórmula:



10 en un medio acuoso, con un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico o potásico) o un hidróxido de metal alcalinotérreo, prefiriéndose el empleo de hidróxido sódico. En general, se prefiere una relación molar de nitrilo a hidróxido de metal alcalino de 1:2,2 a 2,4, especialmente 1:2,02 a 2,20, correspondiente a una relación molar de nitrilo a hidróxi-

15 do de metal alcalinotérreo de 1:1,1 a 1,2, especialmente 1:1,01 a 1,1. La hidrólisis se ha efectuado con resultados excelentes

5 a una temperatura de 95-110°C aproximadamente. Cuando se usan
temperaturas por encima del punto de ebullición normal, por
ejemplo 110 a 120°C, de la mezcla de reacción en la cual se
presenta la hidrólisis, puede utilizarse un aparato proyectado
para llevar a cabo la hidrólisis bajo presión superatmosférica.
Sin embargo, esto no es necesario debido a los excelentes re-
sultados que se obtienen en el punto de ebullición normal de
la mezcla o por debajo del mismo, por ejemplo a 90-100°C. El
10 tiempo de residencia en la zona de hidrólisis es convenientemente
de 1 a 3 horas, prefiriéndose en general un tiempo de re-
sidencia de 1,5 a 2 horas. Es preferible hervir la mezcla en
la cual ocurre la hidrólisis hasta que dicha mezcla está libre
de amoníaco que se forma como subproducto.

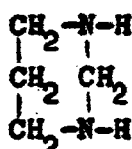
15 Los nitrilos utilizados como materiales de partida,
que también forman parte de la presente invención, se pueden
preparar mezclando en un medio acuoso: (a) 1,3-propanodiamina
o 1,3-diamino-2-propanol; y (b) formaldehído y cualquiera de
los compuestos HCN ó glicolonitrilo (HOCH_2CN).

20 Las relaciones molares preferidas de amina a formal-
dehído a HCN son de 1:3 a 3,5:2 a 2,5, especialmente 1:3 a
3,1:2 a 2,1, las relaciones molares preferidas de glicolonitri-
lo a formaldehído son de 2:0,9 a 1,1, especialmente 2:1 aproxi-
madamente y las relaciones molares preferidas de HCN o glicolo-
nitrilo a 1,3-propanodiamina ó 1,3-diamino-2-propanol son de
25 2:0,9 a 1,1, especialmente 2:1 aproximadamente.

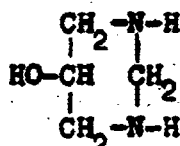
30 En general es preferible que la mezcla formada mez-
clando la amina, formaldehído y HCN o glicolonitrilo, se prepa-
re a 45-70°C, especialmente 50-60°C y se mantenga a dicha tem-
peratura para formar el nitrilo. Sin embargo, se han obtenido
resultados excelentes cuando la mezcla ha sido preparada a

20-80°C y mantenida a 40-60°C para formar el nitrilo. En general es preferible mantener dicha mezcla a 50-60°C, especialmente 55-60°C, durante 1 a 5 horas, especialmente 2 a 4 horas, para formar el nitrilo.

5 Alternativamente, los nitrilos se pueden preparar mezclando en un medio acuoso: (a) un compuesto que tiene la fórmula:



6



; y

20

(b) formaldehído más HCN o el equivalente del mismo, por ejemplo glicolonitrilo, que es equivalente sobre una base de mol por mol al formaldehído más HCN. Los materiales de partida se pueden preparar mezclando, en un medio acuoso, 1,3-propanodiamina o 1,3-diamino-2-propanol y formaldehído. El material de partida en donde Z es hidrógeno se describe por Tritherly et al.,
15 J. Chem. Soc. 1913, 103, 330-340 en 334).

15

20

Se pueden obtener resultados excelentes mezclando la amina y el formaldehído en una relación molar de 1:1 a 1,5, especialmente 1:1 a 1,05 y manteniendo la mezcla resultante a unos 50-70°C, especialmente 55 a 65°C, durante 0,25 a 16 horas aproximadamente, en especial 0,5 a 1 hora.

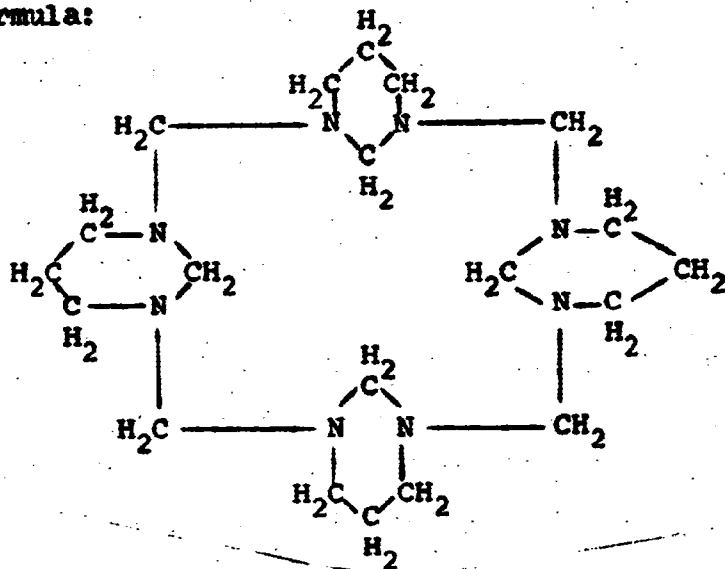
25

Preferiblemente, el compuesto cíclico, el formaldehído y el HCN se mezclan en una relación molar de 1:2 a 2,5:2 a 2,5, especialmente 1:2 a 2,1:2 a 2,1, a unos 45-70°C, especialmente 50 a 60°C, y manteniendo la mezcla resultante a 40-60°C, especialmente 55 a 60°C, durante 1 a 5 horas aproximadamente, en especial 2 a 4 horas, para formar el nitrilo. Alternativamente, el

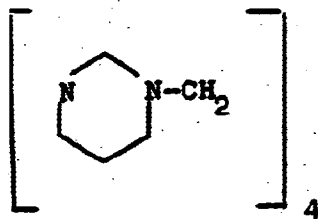
formaldehído y el HCN se pueden reemplazar por glicolonitrilo.

Por otra parte, el material de partida de nitrilo en donde Z es hidrógeno, se puede preparar mezclando: (a) un tetrámero de 1,3-propanodiamina y formaldehído que tiene la fórmula:

5



o lo que es lo mismo



10

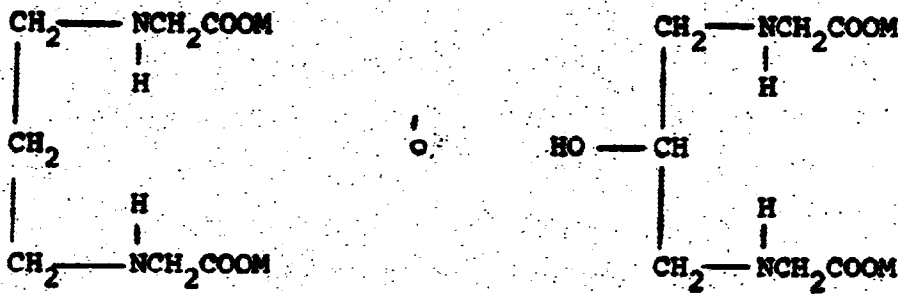
(que puede obtenerse a partir de formaldehído y 1,3-propanodiamina- véase Krässig, Makromol. Chem., 1956, 17, 77-130 (en 87-88)); (b) formaldehído; y (c) HCN, y manteniendo la mezcla resultante a una temperatura tal que se forme el nitrilo deseado. Las relaciones molares preferidas del tetrámero a formaldehído a HCN son 1:3,2 a 4,8:7,2-8,8. Se puede emplear glicolonitrilo (un mol del cual es equivalente a un mol de formaldehído más un mol de HCN), sobre una base de mol por mol, en lugar de HCN más formaldehído. Una temperatura de reacción preferida es la de 45 a 70°C aproximadamente y un tiempo de

15

residencia (reacción) preferido es de 20 a 90 minutos aproximadamente, en particular de 25 a 40 minutos.

El nitrilo en donde Z es hidroxilo se puede formar sustituyendo el tetrámero de 1,3-propanodiamina por un tetrámero de 1,3-diamino-2-propanol (véase ejemplo 17 indicado más adelante).

El segundo método para preparar las sales de la invención comprende mezclar, en un medio acuoso, una sal reactante de fórmula:

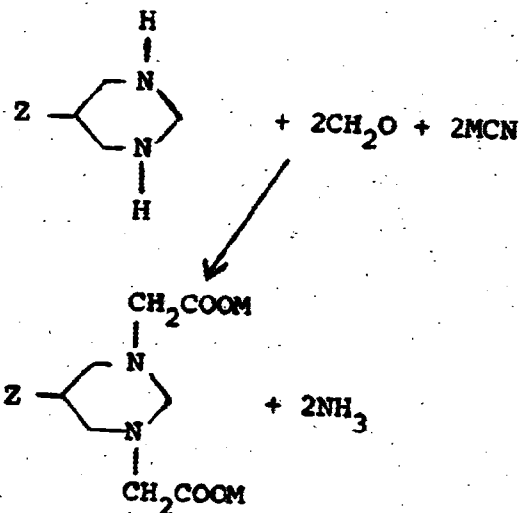


y formaldehído.

El tercer método para preparar las sales de esta invención en donde M representa un ión de metal alcalino, comprende generalmente formar una solución acuosa alcalina de un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido sódico o potásico, y hexahidropirimidina o 5-hidroxihexahidropirimidina y alimentar un cianuro de metal alcalino, convenientemente cianuro sódico o potásico, y formaldehído acuoso, a la solución acuosa alcalina mientras se agita la mezcla de reacción resultante y mientras se mantiene a su temperatura de tal forma que se vaporice el amoníaco formado. Preferiblemente, el cianuro de metal alcalino y el formaldehído se alimentan en proporciones tales que se mantenga un exceso de cianuro sin reaccionar con respecto al formaldehído sin reaccionar en la mezcla de reacción.

El cianuro de metal alcalino se puede sustituir por HCN y una cantidad aproximadamente estequiométricamente equivalente de hidróxido de metal alcalino.

La reacción se puede representar por la siguiente ecuación:



en donde M es un ión de metal alcalino, por ejemplo sodio, potasio o litio, en el caso de que se emplee un cianuro de metal alcalino.

10 A este respecto, se hace referencia a la Patente USA No. 2.407.605 que describe la preparación de sales de metal alcalino de aminoácidos policarboxílicos haciendo reaccionar una amina alifática con formaldehído y un cianuro de metal alcalino en un medio acuoso alcalino.

15 Según una forma de realización preferida del proceso, el cianuro de metal alcalino y la solución de formaldehído se alimentan a la zona de reacción que contiene solución acuosa alcalina de hexahidropirimidina en proporciones eficaces para mantener un exceso de cianuro sin reaccionar con respecto al
20 formaldehído sin reaccionar en la mezcla de reacción, hasta que se ha alimentado una cantidad de cianuro de metal alcalino es-

tequiométricamente equivalente a la amina (hexahidropirimidina o 5-hidroxihexahidropirimidina) originalmente presente en la solución acuosa alcalina, al interior de una zona de reacción, que con preferencia es una zona de reacción ventilada que posee

5 puertas de entrada, un condensador, medios de agitación y medios de calentamiento.

El diacetato de metal dialcalino se forma preferiblemente alimentando cianuro de metal alcalino o HCN y una solución acuosa de formaldehído, a la solución acuosa alcalina, mientras

10 se agita la mezcla de reacción resultante y mientras se mantiene su temperatura para vaporizar el subproducto amoníaco producido.

El HCN, preferiblemente HCN anhidro líquido, o cianuro de metal alcalino, y la solución de formaldehído, se alimentan preferiblemente a la zona de reacción ventilada en proporciones eficaces para mantener un exceso de cianuro sin reaccionar con respecto al formaldehído sin reaccionar en la mezcla de

15 reacción, hasta que se ha alimentado, en la zona de reacción ventilada, una cantidad de cianuro estequiométricamente equivalente a la hexahidropirimidina originalmente presente en la

20 primera solución acuosa alcalina.

Cuando se utiliza cianuro de metal alcalino, y puesto que el hidróxido de metal alcalino no es un reactante, excepto en cuanto pueda proporcionar iones metal alcalino para el producto deseado (un acetato de metal dialcalino), se incluye el

25 establecer y mantener un estado fuertemente alcalino en la mezcla de reacción. En consecuencia, la cantidad de dicho hidróxido presente en la solución acuosa alcalina y, consecuentemente, en la mezcla de reacción, se puede variar en una gama considerable. Sin embargo, en general es preferible disponer de una relación

30 molar de la hexahidropirimidina o 5-hidroxihexahidropirimidina

a dicho hidróxido, de aproximadamente 1:0,1 a 0,4 en la solución acuosa alcalina.

5 Por otro lado, cuando se emplea HCN, el hidróxido de metal alcalino de hecho: (a) proporciona alcalinidad que convierte al HCN en un cianuro de metal alcalino, según la ecuación:



10 cuando se utiliza HCN; (b) proporciona iones de metal alcalino para el producto deseado (un diacetato de metal dialcalino); y (c) mantiene un estado fuertemente alcalino en la mezcla de reacción. En este caso, la relación molar de la hexahidropirimidina a hidróxido de metal alcalino es con preferencia de 1:2,3 ó 2,4 a 2,6 aproximadamente.

15 En general, es preferible añadir el hidróxido de metal alcalino como una solución acuosa, por ejemplo hidróxido sódico o potásico al 30-50 % o aproximadamente 10 % hasta una solución saturada de hidróxido de litio. Sin embargo, el hidróxido de metal alcalino sólido se puede disolver en agua o en una mezcla de agua y hexahidropirimidina ó 5-hidroxihexahidropirimidina en la zona de reacción. En general, es preferible tener una relación en peso de hexahidropirimidina ó 5-hidroxihexahidropirimidina a agua de 1:0,5 a 2 en la solución acuosa alcalina, antes de añadir cianuro de metal alcalino y formaldehído a la misma, o de 1:2 a 7, antes de añadir HCN en el caso de que se emplee este último.

20 El formaldehído se añade convenientemente como una solución acuosa, con preferencia una solución acuosa que contiene 30-50 % de formaldehído. Sin embargo, se pueden obtener excelentes resultados utilizando una solución más o menos concentrada de formaldehído.

30

El cianuro de metal alcalino (cuando se utiliza) se añade también convenientemente como una solución acuosa, por ejemplo cianuro de metal alcalino al 25-35 % aproximadamente. De nuevo se pueden obtener excelentes resultados utilizando soluciones de cianuro de metal alcalino más concentradas o más diluidas.

Generalmente, se prefiere alimentar el formaldehído como una corriente continua si bien se puede emplear también una alimentación intermitente. Por otra parte, el cianuro de metal alcalino o solución de HCN se puede alimentar como una corriente continua o intermitente. Para obtener el mejor rendimiento de producto diacetato de metal dialcalino sustancialmente puro, deben tenerse precauciones para mantener un exceso de cianuro de metal alcalino o HCN con respecto al formaldehído en la mezcla de reacción, hasta que se ha añadido una cantidad de cianuro de metal alcalino (o HCN) al menos estequiométricamente equivalente a la amina.

Si bien se pueden obtener excelentes resultados utilizando cantidades estequiométricas o ligeramente inferiores a las estequiométricas de cianuro de metal alcalino (o HCN) y de formaldehído, en general es preferible utilizar un ligero exceso de cada uno de ellos (basado en la amina cargada). Por ejemplo, en general se prefiere tener una relación molar de amina a formaldehído a cianuro de metal alcalino (o HCN) dentro de la gama de 1:2,1 a 2,3:2,1-2,3 aproximadamente.

La reacción se efectúa preferiblemente a unos 95-100°C o 105°C. Sin embargo, se pueden obtener excelentes resultados a temperaturas de aproximadamente 80 a 110°C. Una vez terminada la reacción o prácticamente terminada, se prefiere en general hervir la mezcla que contiene producto, en el caso de que no

haya hervido durante la reacción, durante un corto tiempo para separar las últimas trazas del subproducto amoniaco.

5 El tiempo de reacción (el tiempo en el cual se añaden las soluciones de formaldehído y de cianuro de metal alcalino (B.C.N) es generalmente de 2 a 8 horas aproximadamente.

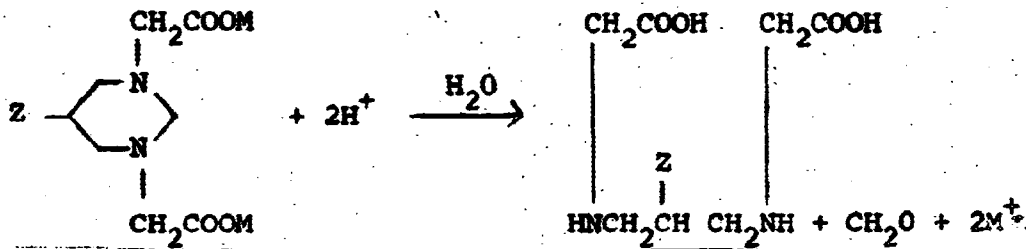
10 Una vez terminada la reacción, se puede hervir agua del producto para formar una solución más concentrada si así se desea. La solución de producto así concentrada se puede recuperar o, si se desea, la solución de producto se puede recuperar antes de dicha concentración.

15 La zona de reacción deberá proporcionarse preferiblemente con medios de calentamiento y refrigeración. Por ejemplo, la zona de reacción puede ser un reactor encamisado o un reactor que tiene serpentines internos; la misma camisa y el mismo juego de serpentines se puede utilizar para calentar y enfriar. Alternativamente, pueden incluirse dos juegos de serpentines, uno de los cuales se utiliza para refrigerar y el otro para calentar. De nuevo, el reactor puede ser encamisado, conteniendo también si así se desea serpentines, en cuyo caso la camisa
20 y/o serpentines se pueden utilizar para calentar y a continuación, si se desea, la camisa y/o los serpentines pueden ser empleados para el calentamiento.

25 En caso deseado, la hexahidropirimidina o 5-hidroxi-hexahidropirimidina se pueden preparar en la zona de reacción ventilada haciendo reaccionar 1,3-propanodiamina ó 1,3-diamino-2-propanol, respectivamente, con formaldehído, en un medio acuoso de reacción, antes de formar la solución acuosa alcalina antes citada.

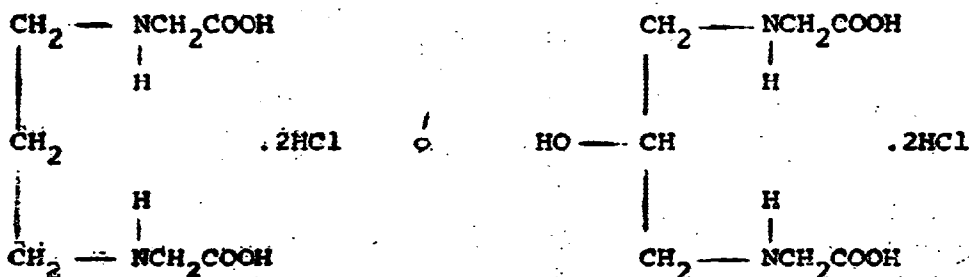
30 Como antes se ha indicado, las sales de esta invención se pueden convertir en PDDA e HIDROXIIPDDA, lo cual forma

lo cual forma otro aspecto de esta invención. Esto se puede conseguir tratando dicha sal, en un medio acuoso, con una cantidad de un ácido mineral o de una resina ácida de intercambio iónico, según la ecuación:



En general, es preferible utilizar de 2 a 2,5, especialmente de 2 a 2,05 moles de un ácido monoprótico, o de 1 a 1,25, especialmente 1 a 1,02 moles de un ácido diprótico, por mol de la sal. El ácido clorhídrico es un ácido mineral preferido. Cuando se utiliza una resina ácida de intercambio iónico para convertir la sal, en general es preferible utilizar de 2 a 3, especialmente 2,2 a 2,6 equivalentes de dicha resina ácida de intercambio iónico por mol de la sal.

Cuando se trata la sal en un medio acuoso con ácido clorhídrico, para formar un ácido, con frecuencia es ventajoso utilizar un exceso de ácido clorhídrico, añadido preferiblemente en forma concentrada, por ejemplo ácido clorhídrico al 33-40 %, en forma de solución acuosa de ácido clorhídrico, para precipitar el producto ácido como una sal dihidrocloruro que tiene la fórmula:

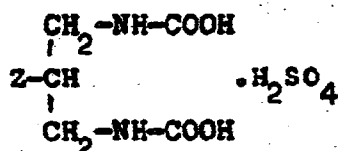


5 En otras palabras, la sal, que está presente como una solución acuosa, se trata con una cantidad de ácido clorhídrico eficaz para formar y precipitar el ácido como el hidrocioruro. Se han obtenido excelentes resultados utilizando de 4 a 8, especialmente 4 a 6 moles de ácido clorhídrico por mol de sal.

10 El hidrocioruro se puede convertir al ácido libre por tratamiento del hidrocioruro, preferiblemente en un medio acuoso, con una cantidad estequiométrica de bicarbonato sódico (o potásico), es decir 2 moles de carbonato por mol de hidrocioruro. Se pueden emplear también carbonato amónico, bicarbonato amónico o carbanato amónico para convertir el hidrocioruro al ácido libre.

15 Alternativamente, el ácido libre se puede precipitar del medio acuoso en el cual se forma, añadiendo a dicho medio acuoso un alcohol soluble en agua, es decir, un alcohol incluyendo un diol o poliol que sea miscible o prácticamente miscible con agua en todas las proporciones, tal como alcohol metílico, alcohol etílico o alcohol isopropílico. Se pueden obtener excelentes resultados cuando se añade una cantidad de alcohol tal que el alcohol constituya aproximadamente del 75 al 95 %, especialmente 90-95 %, del medio acuoso (después de haberse precipitado el ácido).

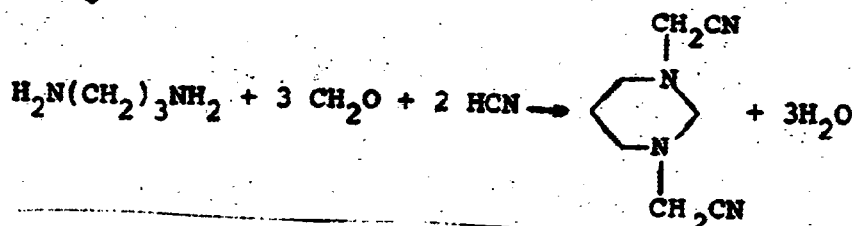
20 De una forma exactamente análoga, se pueden preparar también las sales de adición de ácido sulfúrico, de fórmula:



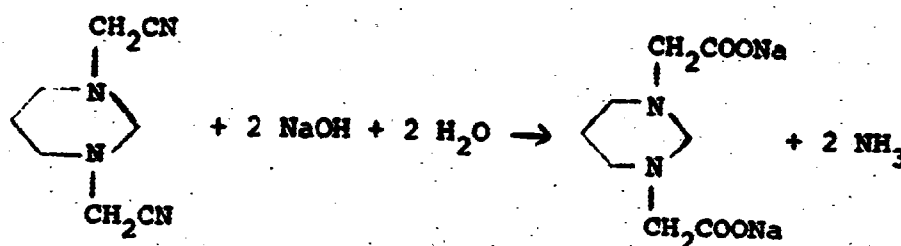
25 Las sales de adición de ácido forman también parte

de la presente invención.

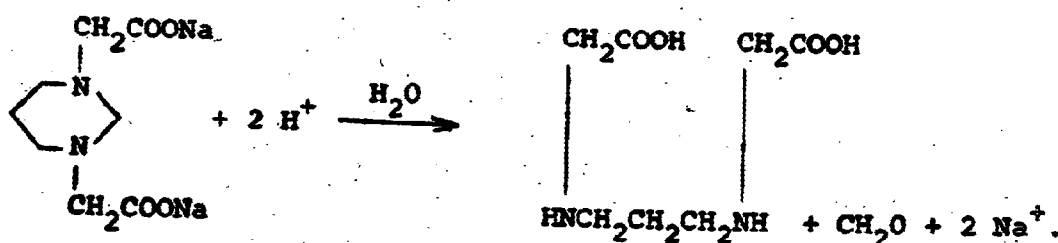
Por lo tanto, y según una forma de realización, el esquema de reacción global para preparar PDDA de alta calidad, es como sigue:



(hexahidropirimidina-1,3-diacetonitrilo)
(HYPDAN)



(hexahidropirimidina-1,3-diacetato sódico)
(HYPDANa₂)



(PDDA)

Se puede aplicar un esquema de reacción similar para hidroxi-PDDA.

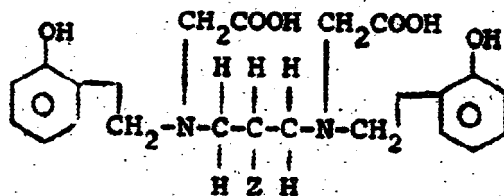
Los métodos de la técnica anterior para preparar PDDA son descritos por Johnson *et al.*, J. Org. Chem. 1962, 27, 2077-2080 (véase segunda columna en página 2079 y primera colum-

na en página 2080).

Los procesos de esta invención para preparar PDDA representan una decisiva mejora con respecto a las vías de la técnica anterior. Entre las ventajas aportadas por el proceso de la presente invención se encuentran: (a) el hecho de que el PDDA se forma sustancialmente libre de productos secundarios; (b) los subproductos (amoníaco, formaldehído y una sal de metal alcalino, por ejemplo cloruro o sulfato de sodio o potasio) se pueden separar fácilmente del intermediario respectivo o del producto final con el cual se forma el subproducto; (c) se puede evitar el empleo de materiales objeccionables o inconvenientes tales como ácido clorhídrico anhidro y catalizadores de hidrogenación; y (d) el producto final se puede obtener sustancialmente puro sin recurrir a las decantaciones y cristalizaciones repetidas, que son costosas e inconvenientes, de la técnica anterior.

El PDDA y el hidroxí-PDDA son útiles para formar quelatos con cobre. Dichos quelatos de cobre son de utilidad para controlar la concentración de iones cobre en baños de deposición metálica y como medio para suministrar cobre a la tierra que sea deficiente en dicho metal.

El PDDA y el hidroxí-PDDA son también útiles para preparar compuestos de quelación que tienen la fórmula



en la que Z es H u OH. Estos compuestos de quelación son especialmente útiles para quelar hierro férrico y ferroso. Estos

agentes de quelación, su preparación y la preparación y empleo de tales quelatos de hierro se describe y reivindica en la solicitud española copendiente No. 452.686 presentada el mismo día que la presente solicitud, a la cual se puede hacer referencia para obtener detalles adicionales.

Los siguientes ejemplos y procedimientos ilustran adicionalmente la presente invención. Los ejemplos consisten en experimentos reales. Todas las partes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

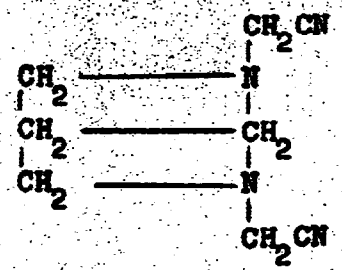
EJEMPLO 1

Se alimenta una porción de 74,1 g (1 mol) de 1,3-propanodiamina en 50 ml de agua en una zona de reacción. En la solución acuosa de amina de dicha zona de reacción, se alimentan 68,2 g (1 mol) de formaldehído al 44 %, en un periodo de 40 minutos, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla resultante en 50-70°C. La mezcla así formada se enfría a 50°C en la zona de reacción y se añaden a la misma, en un periodo de 50 minutos, 166,4 g de glicolonitrilo al 68,5 %. La temperatura de la mezcla en la zona de reacción aumenta durante la primera mitad de la adición de glicolonitrilo a la misma; se aplica enfriamiento a la zona de reacción seguido por calentamiento, manteniéndose dicha temperatura en 45-55°C. La solución clara e incolora se agita durante 1 hora y 3/4 más y se deja reposar durante la noche.

Quando la solución de color paja se agita al día siguiente, se forma una masa de cristales blancos. La masa se disgrega, se añade a agua, se agita y se filtra. Después de volver a enlechar dos veces en porciones de 500 ml de agua, el producto recogido se seca a 45-50°C. Se obtienen 63,6 g de producto (nitrilo) correspondiente a una conversión (rendimiento

por paso) de 38,3 %.

Se toma para llevar a cabo un análisis una pequeña muestra del nitrilo anteriormente preparado. Esta parte alícuota se valora con ácido perclórico en ácido acético glacial. Durante la valoración se forma una sal monoperclorato. Los resultados de esta valoración indican un peso molecular de 164 contra un valor teórico de 164. El producto se identifica por cromatografía de gas y espectroscopía infrarroja, como hexahidropirimidina-1,3-diacetonitrilo (HYPDAN) sustancialmente puro:



EJEMPLO 2

En una zona de reacción, se alimenta una porción de 370,5 g (5 moles) de 1,3-propanodiamina en 250 ml de agua. En la solución acuosa de amina de dicha zona de reacción, se alimentan 341 g de formaldehído al 44 %, en un periodo de 30 minutos, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla resultante en 50-63°C. La mezcla así formada se agita durante 40 minutos más y se deja reposar durante la noche.

Se añaden, en 40 minutos, 832 g (10 moles) de glicolonitrilo al 68,5 %. La temperatura sube de 21 a 54°C durante la adición del glicolonitrilo. Hacia la mitad de dicha adición, se alimentan a la zona de reacción 275 ml de agua. La mezcla resultante se agita a 50-57°C durante 2 horas, durante cuyo tiempo se forman cristales. Se añaden 250 ml más de agua a la mezcla hacia la mitad del citado periodo de 2 horas. La mezcla de reac-

ción se enfría en 3 horas a 23°C, se filtra y los cristales de producto se lavan con 125 ml de agua. El producto se seca en aire para dar 694 g de HYPDAN, correspondiente a una conversión del 85 %.

EJEMPLO 3

En una zona de reacción, se alimenta una porción de 74,1 g (1 mol) de 1,3-propanodiamina en 50 ml de agua. La solución acuosa resultante de la amina que llega a calentarse (alcanzando una temperatura de unos 60°C a medida que se forma), se enfría a 50°C y en la solución acuosa de amina de dicha zona de reacción se alimentan 68,2 g (1 mol) de solución de formaldehído al 44 %, en un periodo de 45 minutos, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla resultante en 50-70°C. La mezcla así formada se enfría a 47°C en la zona de reacción y se añade a la misma, en un periodo de 50 minutos, una premezcla de 136,4 g (2 moles) de solución de formaldehído al 44 % y 84 ml (2,1 moles) de HCN (que había sido estabilizado con 0,4 g de ácido fosfórico al 85 %) a una temperatura de 15°C. La temperatura de la mezcla en la zona de reacción aumenta a medida que se añaden a la misma formaldehído y HCN; dicha temperatura alcanza un máximo de 65°C. En el espacio de 2 minutos desde el final de la alimentación de la premezcla, precipitan cristales blancos del producto nitrilo. La mezcla, a partir de la cual precipitan los cristales (con los cristales en la misma) se agita 2 horas mientras se mantiene a 50-55°C. La mezcla se enfría entonces a 25°C, se filtra y los cristales de nitrilo se lavan con agua fría. El nitrilo recuperado se seca a 50°C. Se obtienen 138,5 g de producto (HYPDAN) correspondiente a una conversión (rendimiento por paso) del 85 %.

EJEMPLO 4

En una zona de reacción se alimenta una porción de 148,2 g (2 moles) de 1,3-propanodiamina en 100 ml de agua. La

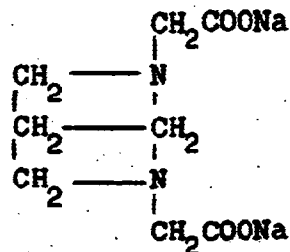
solución acuosa resultante de la amina, que llega a calentarse (alcanzando una temperatura de unos 60°C a medida que se forma), se enfría a 23°C y se alimenta, en la solución acuosa de amina, de dicha zona de reacción, 136,4 g (2 moles) de solución de formaldehído al 44 %, en un periodo de 40 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción sube a un máximo de 69°C al final de la alimentación de formaldehído. Después de agitar durante 20 minutos, se alimentan simultaneamente en la zona de reacción, desde recipientes separados, 275 g (4 moles) de formaldehído al 44 % y 168 ml (4,3 moles) de cianuro de hidrógeno, en un periodo de 65 minutos, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla resultante a 52-69°C. Durante este periodo de alimentación de 65 minutos, se hizo necesario enfriar dos veces. La mezcla de reacción se agita a 58-69°C durante 2 horas, si bien la reacción se completa esencialmente en 1 hora y media tal y como se demostró por análisis. El producto cristaliza en la mezcla de reacción tras nuclearse con una pequeña cantidad de HYPDAN durante el periodo de retención de 2 horas. La lechada se enfría a 20°C en 25 minutos y se centrifuga y el producto recogido se lava con 65 ml de agua procedente de una tobera de pulverización. El producto se deja secar. Se obtienen 277 g (o 84 % de rendimiento) de cristales de HYPDAN).

EJEMPLO 5

Una porción de 246 g (1,5 moles) del nitrilo preparado en el ejemplo 2, se hidroliza por saponificación con 552 g (3,2 moles) de hidróxido sódico al 22,8 %, a unos 100-106°C. La mezcla hidrolizada resultante se hierve a presión atmosférica hasta que practicamente todo el amoniaco subproducto ha sido vaporizado de la misma, para formar una solución libre de amoniaco. Esto requiere 1,25 horas aproximadamente. Durante los

citados periodos de hidrólisis y ebullición, se añade agua, según sea necesario, para mantener el volumen del sistema prácticamente constante. El peso final de la solución de sal sódica, de color paja claro, es de 851 g.

5 Se toma para llevar a cabo el análisis una pequeña porción de la solución libre de amoníaco anteriormente preparada, dejando una porción principal de dicha solución para su ulterior procesado. Se lleva a cabo un intento para valorar una pequeña porción de la solución libre de amoníaco con cloruro
10 cúprico a pH 9, pero el producto no quela al ión cúprico. Sin embargo, a pH 6, se desprende CH₂O y el ión cúprico es quelado. La sal sódica es hexahidropirimidina-1,3-diacetato disódico (HYPDANa₂),

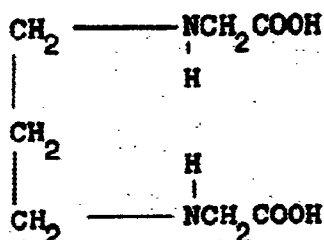


15 La valoración de la porción pesada de la solución de sal sódica libre de amoníaco con cloruro cúprico, a pH 6, utilizando un electrodo selectivo de ión cúprico, establece que la conversión (en rendimiento por paso) de HIPDAN a HYPDANa₂ es del 100 % de la teoría basado en el nitrilo cargado. Un cromatograma de gas del producto acidificado, seco y sililado
20 (HYPDANa₂), demuestra que el HYPDANa₂ está sustancialmente libre de impurezas.

EJEMPLO 6

25 La porción principal de la solución de HYPDANa₂, preparado en el ejemplo 5, se diluye a 2 litros con agua; el sistema acuoso resultante se acidifica pasándolo a través de:

un tubo que contiene unos 2,6 equivalentes (defecto del 17 %) de Amberlite 200 (una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida). Desde el fondo de la columna se recoge una fracción de 900 ml de solución de producto de pH 2,8 a 4,1. Dicha solución de producto huele fuertemente a formaldehído; dicho olor no es evidente en la solución de sal sódica original. La fracción se evapora en aire. Cuando la fracción se convierte en un jarabe, el mismo se mezcla con metanol. Precipita un producto sólido. El precipitado se filtra, se lava con metanol y se seca a 50°C. Una solución acuosa del producto sólido seco quela al ión cúprico a pH 9 (lo que no hace la solución de sal sódica original) y a pH 6. Las valoraciones ácido-base, valoraciones de ión cúprico, cromatogramas de gas y espectrograma infrarrojo, demuestran que el sólido es ácido 1,3-propanodiamina-N,N'-diacético (PDDA).



El rendimiento por paso de 106,8 g de PDDA, equivalente a un 37,5 % de recuperación. Las fracciones alcalinas restantes se eluyen con 1,5 litros de agua.

Las fracciones alcalinas antes citadas se llevan a través de la misma columna después de haberse regenerado la resina. Se recoge una fracción de 700 ml de pH 3 a 4,4, que se evapora en aire. El PDDA se aísla utilizando el procedimiento de precipitación con metanol antes descrito. El rendimiento por pase es de 74,5 g de PDDA o un total de 63,6 % de recuperación. Se recoge también una fracción de 1 litro que tiene un pH de 6

a 11, que se eluye con ayuda de solución diluida de amoniaco.

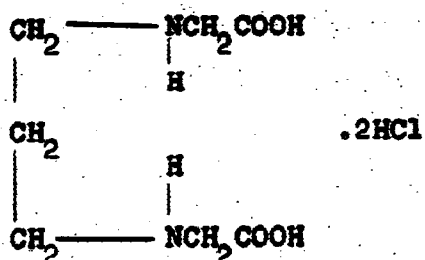
EJEMPLO 7

La resina de la columna del ejemplo 6 se reemplaza por Amberlite IRC 84 (una resina intercambiadora de iones, debilmente ácida). La fracción alcalina final de 1 litro, obtenida en el ejemplo 6, se pasa a través de la nueva resina. La resina Amberlite IRC 84 no absorbe los zwitteriones PDDA tal y como lo hace eficazmente la resina Amberlite 200.

El PDDA se eluye con agua destilada. Se recoge una fracción de 850 ml de pH 3,4 a 4,4 que se evapora en aire. El PDDA se aísla como en el ejemplo 6.

EJEMPLO 8

Se añaden 810 ml de ácido clorhídrico concentrado (ácido clorhídrico al 37,5 %) a 1.000 g de una solución al 39,3 % de HYPDANA₂, con agitación. Se obtiene la precipitación de un material cristalino blanco que se identifica como dihidrocloruro de PDDA:



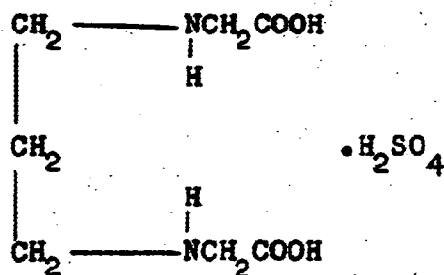
EJEMPLO 9

El dihidrocloruro de PDDA del ejemplo 8 se disuelve en 600 ml de agua y se trata con amoniaco acuoso concentrado a pH 3,8. La solución resultante de PDDA/cloruro amónico (1250 ml en total) se mezcla con 6 l de metanol. Precipita un sólido blanco. La mezcla se agita durante la noche. El precipitado se filtra y se enlecha con 4 litros de metanol durante 3 horas. El

producto cristalino se filtra, se lava con metanol y se seca en aire. El rendimiento es de 203 g de PDDA al 92,4 % o una recuperación del 62 %.

EJEMPLO 10

5 A 62,6 g (0,1 moles) de HYPDANa₂ al 39,3 %, se añade una porción de 39,2 g (0,2 moles) de ácido sulfúrico al 50 % seguido por 5 ml de ácido sulfúrico concentrado (95,7 %. La solución resultante se deja reposar durante unos cuantos días para que se evapore lentamente. Durante este periodo de reposo se forman cristales. El producto cristalino se filtra, se lava con una pequeña cantidad de agua y se seca a 50°C. Se obtiene un rendimiento de 14,8 g, consistente en sulfato de PDDA al 97,3 %, es decir PDDA.H₂SO₄ que tiene la fórmula:

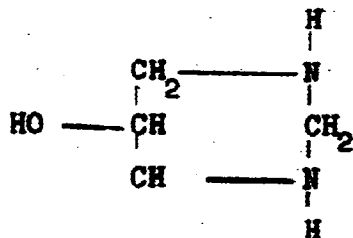


15 La recuperación es del 50 % de la teoría.

EJEMPLO 11

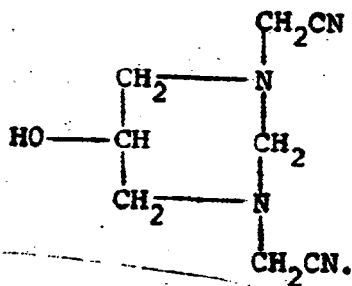
20 Se añade una porción de 18 g (0,2 moles) de 1,3-diamino-2-propanol a una zona de reacción y se diluye a unos 40 ml con agua. En la solución acuosa de amina de dicha zona de reacción, se alimentan 13,8 g (0,2 moles) de solución de formaldehído al 44 %, en un periodo de 4 minutos, a 30-70°C. La mezcla así formada se deja enfriar con agitación en 15 minutos a 47°C y se analiza por cromatografía de gas. El cromatograma de gas demuestra que el componente principal de la mezcla no es 1,3-diamino-2-propanol, sino un aducto de formaldehído del mismo, especial-

mente 5-hidroxihexahidropirimidina



EJEMPLO 12

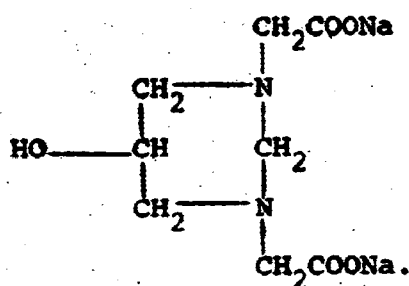
La mezcla de reacción así analizada del ejemplo 11 anterior, se hace reaccionar adicionalmente con 34 g (0,41 moles) de glicolonitrilo al 68,5 %, alimentado en la zona de reacción en 6 minutos a 47-58°C. La mezcla resultante se calienta a 45-55°C durante casi 3 horas y se enfría entonces a 25°C. La mezcla de reacción final, una solución amarilla, se analiza por cromatografía de gas. Se encuentra que el componente principal es el producto 5-hidroxihexapirimidina-1,3-diacetonitrilo (HYPDANOL),



EJEMPLO 13

El HYPDANOL obtenido en el ejemplo 12 se saponifica en 34,4 g (0,43 moles) de hidróxido sódico al 50 % diluido con 100 ml aproximadamente de agua, a 99-105°C. La solución de HYPDANOL se añade en porciones a la solución cáustica caliente en 15 minutos y la mezcla hidrolizada resultante se hierve a presión atmosférica hasta que prácticamente se ha vaporizado la totalidad del amoníaco subproducto (aproximadamente 1,5 horas).

Se añade agua durante el periodo de ebullición para mantener el volumen. El peso final de la solución amarilla es de 146,1 g . Se toma para análisis una pequeña porción de la solución libre de amoniaco preparada anteriormente. La porción principal de dicha solución se deja para su ulterior procesado a un agente de quelación específico para el hierro, muy estable. Se lleva a cabo un intento para valorar una pequeña porción de la solución libre de amoniaco con cloruro cúprico a pH 9. Al igual que HYPDANa₂, esta solución no quela al ión cúprico. Sin embargo, y al igual que HYPDANa₂, se libera CH₂O a pH 6 y la solución quela al ión cúprico. La sal sódica es 5-hidroxi-hexahidropiridina-1,3-diacetato de disodio (HYPDA-OLNa₂),



La valoración de la porción pesada de este HYPDA-OLNa₂ con cloruro cúprico a pH 6, utilizando un electrodo selectivo de ión cúprico, establece que la conversión (rendimiento por paso) de 1,3-diamino-2-propanol a HYPDA-OLNa₂ es del 96,7 % de la teoría, basado en la amina de partida. Un cromatograma de gas del producto acidificado, seco y sililado demuestra que el HYPDA-OLNa₂ es el componente principal de la mezcla de hidrólisis.

PROCEDIMIENTO 1

En una zona de reacción, se alimenta una porción de 74,1 g (1 mol) de 1,3-propanodiamina en 50 ml de agua. La solución acuosa resultante de la amina llega a calentarse (alcanzan-

do una temperatura de unos 60°C a medida que se forma). Dicha mezcla se puede enfriar a 50°C y se puede añadir a la misma, en un periodo de 1 hora y media, una premezcla de 204,6 g (3 moles) de formaldehído al 44 % y 84 ml (2,1 moles) de HCN (que ha sido estabilizado con 0,4 g de ácido fosfórico al 85 %) con una temperatura de 15°C. La temperatura de la mezcla en la zona de reacción aumenta a medida que se añaden a la misma el formaldehído y HCN. Se puede permitir que dicha temperatura alcance un máximo de 70°C. En el espacio de unos cuantos minutos desde el final de la alimentación de la premezcla, cristalizan exotermicamente cristales blancos del producto nitrilo. La mezcla, a partir de la cual precipitan los cristales (con los cristales en la misma) se puede agitar durante 2 horas mientras se mantiene a 60-70°C; a continuación, la mezcla se puede enfriar a 25°C, se filtra y los cristales de nitrilo separados se pueden lavar con agua fría. El nitrilo lavado se puede secar en aire o a 50°C. Se obtienen aproximadamente 138 g de producto (HYPDAN) correspondiente a una conversión (rendimiento por paso) del 85 %.

A partir de los ejemplos y procedimiento anteriores, es fácilmente evidente que en la preparación de HYPDAN, el glicolonitrilo es equivalente, sobre una base de mol por mol, a 1 mol de formaldehído más 1 mol de HCN.

PROCEDIMIENTO 2

Se puede utilizar el método del ejemplo 5 para preparar otros hexahidropirimidina-1,3-diacetatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, sustituyendo el hidróxido sódico por el mismo número de equivalentes de hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario o hidróxido de calcio, por ejemplo, en la saponificación de HYPDAN.

PROCEDIMIENTO 3

5 El pH de la solución de HYPDANA₂, libre de amoníaco, preparada en el ejemplo 5, se puede ajustar a pH 3,8 añadiendo a la misma ácido clorhídrico concentrado (ácido clorhídrico al 37,5 % aproximadamente).

10 La solución resultante se puede concentrar por evaporación para dar una lechada de la parte principal del cloruro sódico en una solución de PDDA/CH₂O. El cloruro sódico se puede separar por filtración. El cloruro sódico se puede separar de este modo tantas veces como sea necesario mediante concentración y filtración alternativas. El filtrado final se puede evaporar hasta casi sequedad y el residuo se puede recrystalizar en mezclas de agua caliente/metanol para dar el producto sólido tras enfriar. Dicho producto se puede filtrar, lavar con metanol, 15 recuperar y secar. El sólido es PDDA (conteniendo una cantidad menor de cloruro sódico).

PROCEDIMIENTO 4

20 El PDDA se puede precipitar de la solución de pH 3,8 del procedimiento 3, por adición de grandes cantidades de metanol (10 veces el volumen de solución de PDDA) a la solución de PDDA/formaldehído/cloruro sódico. El PDDA se puede filtrar, lavar con mezclas de metanol/agua, tras lo cual se recupera y se seca.

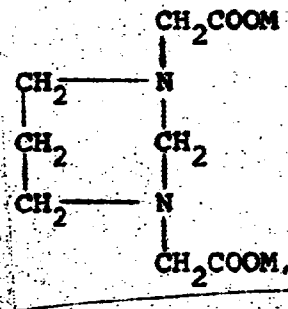
PROCEDIMIENTO 5

25 La reacción de una solución de 190 g (1 mol) de PDDA con 80 g (2 moles) de hidróxido sódico, puede formar una primera solución de 1,3-propanodiamina-N,N'-diacetato disódico. La adición de 68,2 g (1 mol) de formaldehído al 44 % a dicha primera solución, puede formar una segunda solución de 246 g (1 mol) de 30 HYPDANA₂.

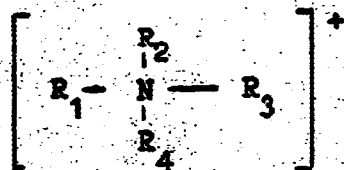
PROCEDIMIENTO 6

Utilizando el método general del procedimiento 5, se pueden preparar varios hexahidropirimidina-1,3-diacetatos de la fórmula dada a continuación, sustituyendo el hidróxido sódico por el mismo número de equivalentes de otro hidróxido:

5



en donde M es un ión de metal alcalino, un ión de metal alcali-notérreo/2 o un ión amonio de fórmula:



10 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son independiente hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior.

PROCEDIMIENTO 7

Se puede preparar HYPDANOL a partir de la mezcla de 1,3-diamino-2-propanol/formaldehido (preparada según el método del ejemplo 11) utilizando el método general del ejemplo 12, pero

15 sustituyendo el glicolonitrilo del ejemplo 12 por una cantidad equivalente de formaldehido y HCN.

PROCEDIMIENTO 8

Se puede preparar HYPDANOL directamente a partir de

20 1,3-diamino-2-propanol y una premezcla de formaldehido/HCN utilizando el método general descrito en el procedimiento 1 anterior,

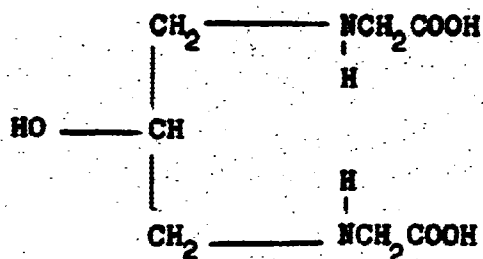
pero sustituyendo el 1,3-propanodiamina del procedimiento 1 por 1,3-diamino-2-propanol.

PROCEDIMIENTO 9

Se puede emplear el método del ejemplo 13 para preparar otros 5-hidroxihexapirimidina-1,3-diacetatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, sustituyendo el hidróxido sódico por el mismo número de equivalentes de hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de bario o hidróxido de calcio o similares, en la saponificación de HYPDANOL.

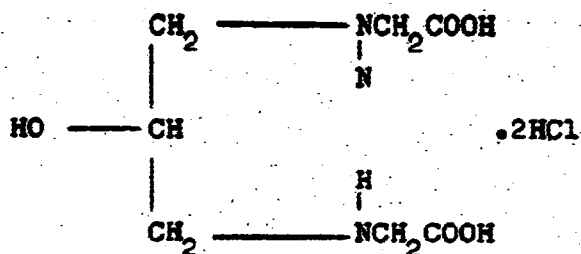
PROCEDIMIENTO 10

Puede usarse el método del ejemplo 6 ó 7 para acidificar HYPDA-OLNa₂ y aislar del mismo el ácido 1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacético (HIDROXI-PDDA).



PROCEDIMIENTO 11

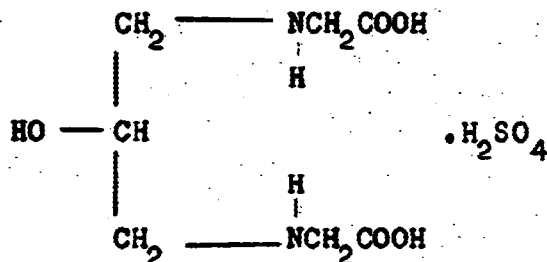
Puede emplearse el método del ejemplo 8 para formar dihidrocloruro de HIDROXI-PDDA.



a partir de este se puede preparar el HIDROXI-PDDA por el método del ejemplo 8.

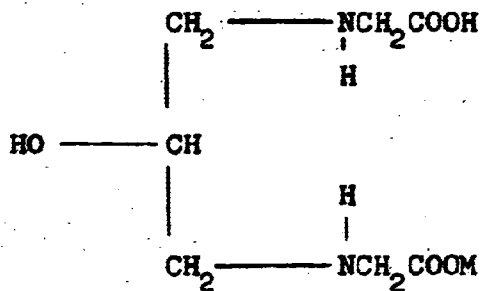
PROCEDIMIENTO 12

Se puede emplear el método del ejemplo 10 para preparar sulfato de HIDROXI-PDDA.

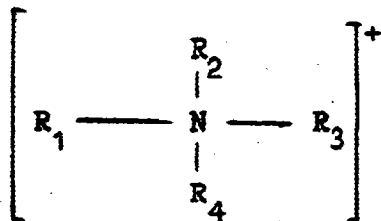


PROCEDIMIENTO 13

Se puede emplear la reacción de una solución de 206 g (1 mol) de HIDROXI-PDDA con 40 g (1 mol) de hidróxido sódico, para preparar una solución del hidrógeno HIDROXI-PDDA monosódico. Se pueden preparar otras monosales de hidrógeno-1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacetatos de la fórmula indicada a continuación, sustituyendo el hidróxido sódico por el mismo número de equivalentes de otros hidróxidos.



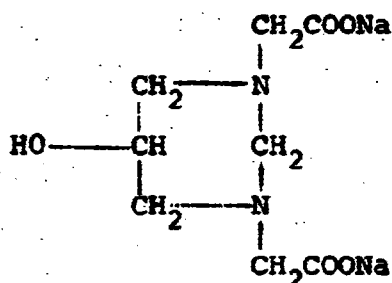
en donde M es un ión de metal alcalino, un ión de metal alcali-
notérreo 1/2 o un ión amonio de fórmula:



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan independientemente hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior.

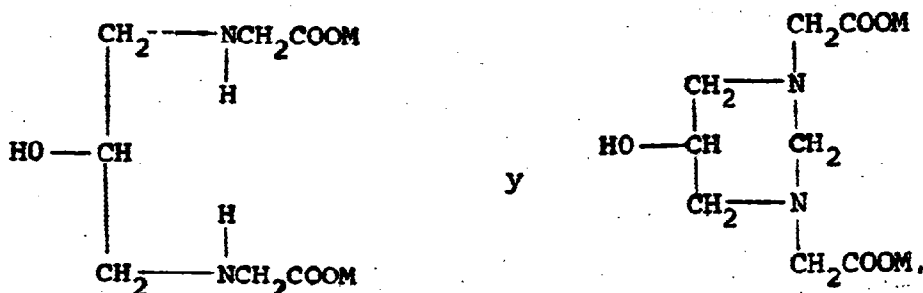
PROCEDIMIENTO 14

Se puede usar la reacción de una solución de 206 g (1 mol) de HIDROXI-PDDA con 80 g (2 moles) de hidróxido sódico, para preparar una solución de HIDROXI-PDDA disódico. La adición de 68,2 g (1 mol) de formaldehído al 44 % producirá una solución de 262 g (1 mol) de HYPDA-OLNa₂:



PROCEDIMIENTO 15

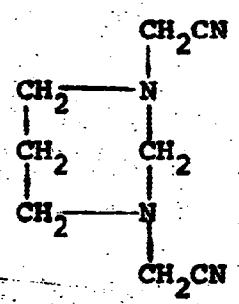
Pueden prepararse varios 1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacetatos y varios 5-hidroxi-hexahidropirimidina-1,3-diacetatos de las fórmulas más bajo indicadas, usando el método del PROCEDIMIENTO 14, sustituyendo el hidróxido sódico por el mismo número de equivalentes de otro hidróxido:



en donde M se define como en el PROCEDIMIENTO 13.

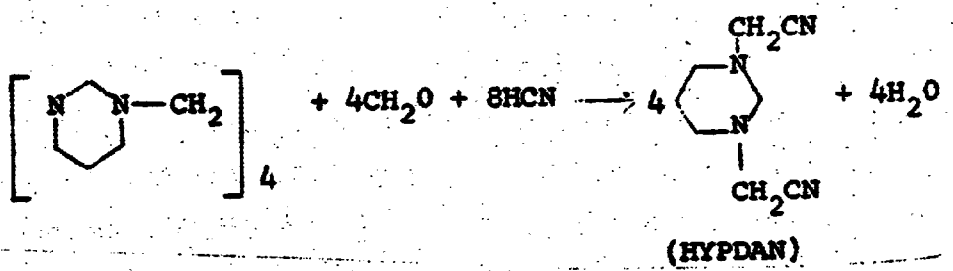
PROCEDIMIENTO 16

Este procedimiento ilustra un método que puede usarse para preparar:



5

mediante la reacción representada por la ecuación:



en donde como material de partida se usa $\left[\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_4$

un tetrámero de 1,3-propanodiamina y formaldehído.

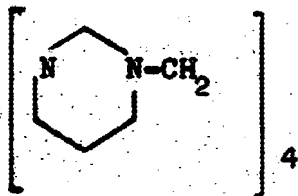
10

Se pueden enlechar 98 g (0,25 moles) de dicho tetrámero de 1,3-propanodiamina y CH₂O en 125 ml de agua. Se puede alimentar 42 ml (1,05 moles) de HCN, en un periodo de 30 minutos, a 25-55°C. La mezcla resultante se mantiene a 50-55°C durante 30 minutos hasta que se disuelve la mayor parte de la amina. En un periodo de 30 minutos (temperatura máxima 65°C), se puede alimentar una premezcla de 68,2 g (1 mol) de HCHO al 44% y 42 ml (1,05 moles) de HCN estabilizado con 0,2 g de H₃PO₄ al 85 %. En el espacio de unos cuantos minutos desde el final de la alimentación, precipitarán cristales blancos del nitrilo. La lechada puede agitarse durante 2 horas a 50-55°C, tras lo cual se enfría a 25°C, se filtra, se lava con agua y se seca

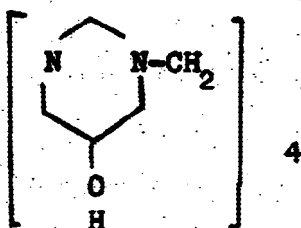
15

20

para preparar HYPDANOL, pero modificando dicho método general al sustituir el



del PROCEDIMIENTO 16 por



el cual se puede preparar según el método del PROCEDIMIENTO 17.

PROCEDIMIENTO 19

Puede prepararse una primera solución acuosa mezclando 1 mol de hexahidropirimidina, unos 140 g de agua y 16 g de una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico (0,2 moles de NaOH).

Una porción de 308 g de solución acuosa al 35 % de cianuro sódico (2,2 moles de NaCN) se puede dividir en 10 porciones iguales, pudiéndose añadir una de dichas porciones a la primera solución acuosa para formar una segunda solución acuosa.

La segunda solución acuosa puede calentarse a unos 80°C en una zona de reacción provista de un condensador de reflujo, medios de agitación y puertas de entrada.

Se puede alimentar una porción de 150 g de una solución acuosa al 44 % de formaldehído (2,2 moles de HCHO) en la zona de reacción que contiene a la segunda solución acuosa, a una velocidad de 38-40 ml por hora aproximadamente (mientras:

(a) se agita la segunda solución acuosa; y (b) se mantiene la temperatura en unos 80°C) para formar una mezcla de reacción.

5 Las restantes 9 porciones de la solución acuosa al 35 % de NaCN pueden añadirse a la mezcla de reacción a intervalos de unos 22-24 minutos para mantener un exceso de NaCN sobre el HCHO en la mezcla de reacción hasta que se ha añadido una cantidad de NaCN estequiometricamente igual a la hexahidropirimidina.

10 El condensador de reflujo puede eliminarse después de haberse añadido aproximadamente la mitad de la solución de cianuro sódico, la temperatura de la mezcla de reacción se puede ajustar al punto de ebullición y la citada mezcla se puede hervir para facilitar la separación de las cantidades finales de amoniaco sub-producto y para separar el exceso de agua y producir una solución de producto que contiene (según análisis) 15 aproximadamente 40 % de hexahidropirimidina-1,3-diacetato de disodio. La conversión (rendimiento por paso) es del 95 % aproximadamente de la teoría, basado en la hexahidropirimidina cargada.

20 El método del PROCEDIMIENTO 19 se puede modificar añadiendo la solución de formaldehido y el cianuro de metal alcalino en proporciones tales que no se mantenga un exceso de cianuro con respecto al HCHO en la mezcla de reacción durante la reacción. Cuando se utiliza esta modificación, la conversión 25 (rendimiento por paso) y la pureza de la sal diacetato de metal dialcalino deseada, serán algo inferiores que en el método indicado en el PROCEDIMIENTO 19.

PROCEDIMIENTO 20

30 Puede repetirse el método general del PROCEDIMIENTO 19 pero modificándolo por la adición de cianuro sódico continuamente

te en lugar de por incrementos como en el PROCEDIMIENTO 1. Cuando se emplea este método, el cianuro sódico puede añadirse en tal proporción que esté presente un exceso de cianuro sódico en relación al formaldehído en la zona de reacción, hasta que se han añadido al menos 2 moles de NaCN por mol de hexahidropirimidina. La conversión será sustancialmente igual que en el PROCEDIMIENTO 19.

Se puede modificar el método del PROCEDIMIENTO 20 añadiendo la solución de formaldehído y el cianuro de metal alcalino en proporciones tales que no se mantenga un exceso de cianuro con respecto al HCHO en la mezcla de reacción, durante la reacción. Cuando se emplea esta modificación, la conversión (rendimiento por paso) y la pureza de la sal diacetato de metal dialcalino deseada serán algo inferiores que en el método indicado en el PROCEDIMIENTO 20.

PROCEDIMIENTO 21

Se puede preparar una primera solución acuosa mezclando 1 mol de hexahidropirimidina, unos 340 g de agua y 192 g de una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico (2,4 moles de NaOH) en una zona de reacción provista de puertas de entrada, un condensador de reflujo, medios de agitación y medios de calefacción.

La temperatura de la primera solución acuosa puede ajustarse a unos 50°C (si no se encuentra ya a esta temperatura) y puede añadirse suficiente HCN (preferiblemente alimentado con HCN líquido anhidro; no obstante, puede usarse vapor HCN anhidro o soluciones acuosas de HCN) para poner a la segunda solución acuosa resultante a su punto de ebullición.

Una porción de 150 g de una solución acuosa al 44 % de formaldehído (2,2 moles de HCHO) se puede alimentar a la zona

de reacción que contiene a la segunda solución acuosa, a una velocidad de 38-40 ml por hora aproximadamente, mientras: (a) se agita la segunda solución acuosa; y (b) se mantiene su temperatura en su punto de ebullición para formar una mezcla de reacción (o sistema de reacción).

Se puede añadir HCN para hacer un total de 59,5 g (2,2 moles) de HCN a la mezcla de reacción, en incrementos sustancialmente iguales, a intervalos de unos 22-24 minutos, para mantener un exceso de HCN en relación al HCHO en la mezcla de reacción, hasta que se ha añadido una cantidad de HCN estequiométricamente igual a la hexahidropirimidina.

El condensador de reflujo puede eliminarse después de haberse añadido aproximadamente la mitad (1,1 moles) del HCN, la temperatura de la mezcla de reacción se puede mantener en el punto de ebullición proporcionando calor desde una fuente exterior, y dicha mezcla puede hervirse para facilitar la separación de las cantidades finales de amoniaco sub-producto y separar el exceso de agua para producir una solución de producto que contiene (por análisis) aproximadamente 40 % de hexahidropirimidina-1,3-diacetato disódico. La conversión (rendimiento por paso) será del 95 % de la teoría aproximadamente, basado en la hexahidropirimidina cargada.

Se puede modificar el método del PROCEDIMIENTO 21 añadiendo la solución de formaldehído y el HCN en proporciones tales que no se mantenga un exceso de cianuro con respecto al HCHO en la mezcla de reacción, durante la reacción. Cuando se emplea esta modificación, la conversión (rendimiento por paso) y la pureza de la sal diacetato de metal dialcalino deseada serán algo inferiores que en el método indicado en el PROCEDIMIENTO 21.

PROCEDIMIENTO 22

Se puede repetir el método general del PROCEDIMIENTO 21 pero modificándolo por adición del HCN continuamente en lugar de por incrementos como en el PROCEDIMIENTO 19. Cuando se usa este método, el HCN puede añadirse en tal proporción que esté presente un exceso de HCN en relación al HCHO en la zona de reacción hasta que al menos se han añadido unos 2 moles de HCN por mol de hexahidropirimidina. La conversión será sustancialmente igual que en el PROCEDIMIENTO 21.

Se puede modificar el método del PROCEDIMIENTO 22 añadiendo la solución de HCHO y el HCN en proporciones tales que no se mantenga un exceso de cianuro en relación al HCHO en la mezcla de reacción, durante la reacción. Cuando se emplea esta modificación, la conversión (rendimiento por paso) y la pureza de la sal diacetato de metal dialcalino deseada serán algo inferiores que en el método indicado en el PROCEDIMIENTO 22.

PROCEDIMIENTO 23

El 5-hidroxihexahidropirimidina-1,3-diacetato disódico se puede preparar por el método general del PROCEDIMIENTO 19, PROCEDIMIENTO 20, PROCEDIMIENTO 21 o PROCEDIMIENTO 22, sustituyendo la hexahidropirimidina de dichos procedimientos por 5-hidroxihexahidropirimidina sobre una base de mol por mol. La conversión será del 95 % de la teoría aproximadamente, basado en la 5-hidroxihexahidropirimidina cargada.

El método del PROCEDIMIENTO 23 puede modificarse añadiendo la solución de HCHO y el cianuro de metal alcalino (o HCN) en proporciones tales que no se mantenga un exceso de cianuro en relación al HCHO en la mezcla de reacción, durante la reacción. Cuando se usa esta modificación, la conversión (rendimiento por paso) y la pureza de la sal diacetato de metal dial-

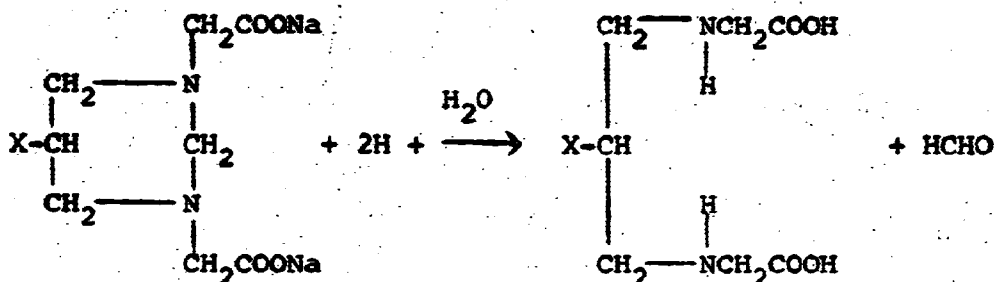
calino deseada serán algo inferiores que en el método indicado en el PROCEDIMIENTO 23.

En los PROCEDIMIENTOS 19, 20, 21, 22 ó 23 se puede sustituir el hidróxido sódico por una solución de hidróxido potásico o por una solución casi saturada de hidróxido de litio. El cianuro sódico puede ser reemplazado por cianuro potásico o cianuro de litio.

Los productos, hexahidropirimidina-1,3-diacetato disódico y 5-hidroxihexahidropirimidina-1,3-diacetato disódico, preparados por los procedimientos anteriores (PROCEDIMIENTOS 19-23), pueden identificarse por:

1. Valoración con una solución de cloruro de cobre (II) a pH 6.
2. Los productos no quelarán iones cobre (II) a pH 9.
3. Cromatografía de gas de dichos productos después de haber sido acidificados los mismos (a un pH de 6 o inferior), secados y siliados.

Cuando se acidifican los productos de dichos PROCEDIMIENTOS 19-23 a un pH de aproximadamente 6 o menos, puede detectarse un fuerte olor a formaldehído sub-producto (formado por la reacción representada por la ecuación:



en la que X es H ó OH).

En los PROCEDIMIENTOS 21, 22 y partes del 23, el

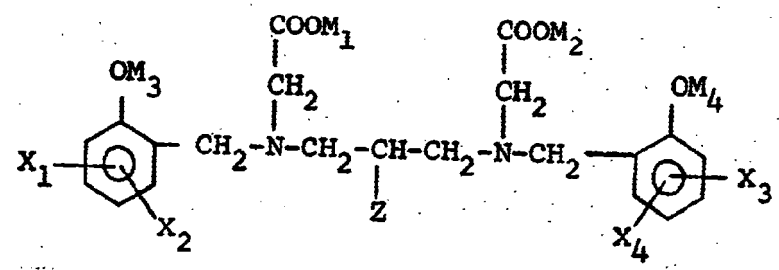
5 cianuro de metal alcalino (MCN) pueden reemplazarse por HCN, sobre una base de mol por mol (es decir, 1 mol de HCN por cada mol de cianuro de metal alcalino requerido por la ecuación anterior). Cuando se efectua ésto (por ejemplo, como en los PROCEDIMIENTOS 21 y 22 y partes del 23) se proporciona aproximadamente 1 mol de hidróxido de metal alcalino por cada mol de HCN alimentado.

10 Una ulterior ejemplificación de la preparación de los agentes quelantes puede encontrarse en los ejemplos 1 a 16 y PROCEDIMIENTOS 1 a 7 de la solicitud española No. 452.686, la cual se incorpora aquí con fines de referencia.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

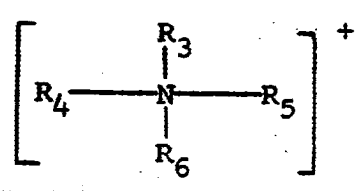
1.- Procedimiento para preparar derivados de ácidos diacéticos, de fórmula:



en la que:

5 (a) cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 es independientemente hidrógeno; un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; $-OH$, $-SO_3M_1$, $-COOM_1$, $-OM_3$, $-NO_2$ ó $-NR_1R_2$ en donde cada R_1 y R_2 es independientemente un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

10 (b) cada M_1 , M_2 , M_3 y M_4 es independientemente un ion hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalino-terreo 1/2 o un ion amonio de fórmula:



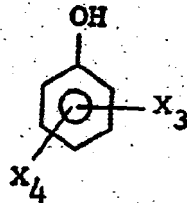
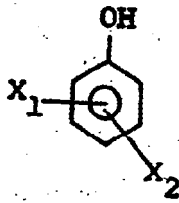
15 en la que cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es independientemente hidrógeno; un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

(c) Z es $-H$ ó $-OH$;

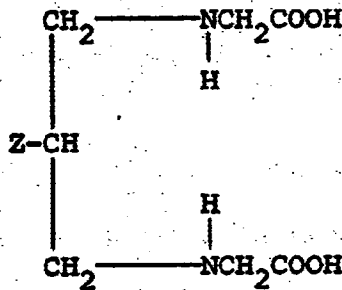
caracterizado porque comprende las etapas de:

(1) hacer reaccionar, en un medio inerte, (A) al menos un fenol de fórmula:

M/G



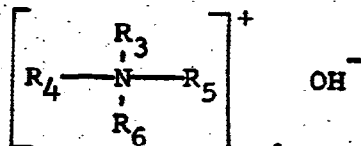
(B) un ácido de fórmula:



el cual se añade como tal o se forma in situ; y (C) una fuente de formaldehído que consiste en una solución acuosa de formaldehído, trioxano o para-formaldehído, de modo que el fenol se disuelva por el medio de reacción inerte;

(2) mantener la mezcla de reacción resultante a una temperatura y a un pH tales que se forme el ácido deseado; y, opcionalmente,

(3) hacer reaccionar, en un medio inerte, el ácido con un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinoterreo o un hidróxido amónico que tiene la fórmula:



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

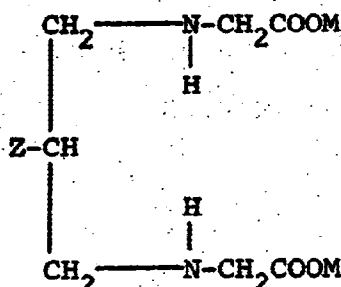
M/G

terizado porque el fenol es fenol mismo, m- ó p-metilfenol, resorcinol o ácido p-hidroxibenzoico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar del ácido (B) al fenol a formaldehído es de 1:2 a 8:2 a 4.

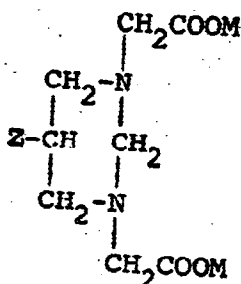
4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el medio de reacción inerte es agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico o alcohol propílico normal o una mezcla de agua y dicho alcohol, ácido acético o una mezcla de agua y ácido acético.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido (B) se introduce en la reacción como una sal de fórmula:



en la que M se define como anteriormente para M₁ pero M es hidrógeno y el pH de la mezcla no es superior a 6.

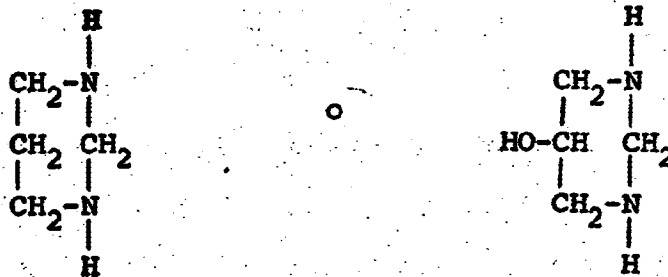
6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido (B) se proporciona como una sal neutralizante de fórmula:



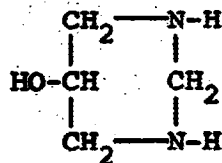
mg

14.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque la mezcla de reacción resultante se mantiene a 45-70°C.

5 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque el nitrilo se prepara haciendo reaccionar formaldehído y HCN o glicolonitrilo con una imina de fórmula:

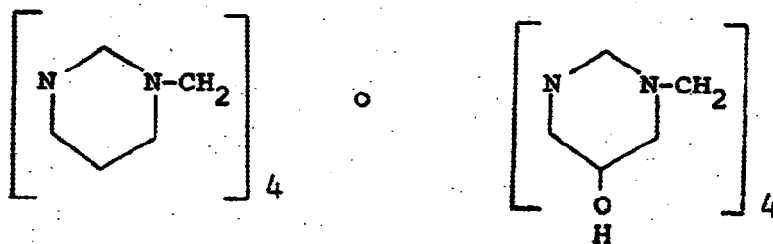


10 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el compuesto de fórmula:



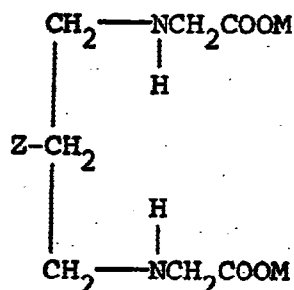
se prepara haciendo reaccionar, en un medio acuoso, (a) 1,3-diamino-2-propanol y (b) formaldehído.

15 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque el nitrilo se prepara haciendo reaccionar formaldehído, HCN o glicolonitrilo y una amina ciclica de fórmula:



mE

18.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la sal se prepara haciendo reaccionar, en un medio acuoso,



5 con formaldehído.

19.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la sal de metal alcalino se prepara por

(a) haciendo reaccionar agua, un hidróxido de metal alcalino y hexahidropirimidina o 5-hidroxihexahidropirimidina; y

10 (b) alimentando un cianuro de metal alcalino o HCN y una solución acuosa de formaldehído a la solución acuosa alcalina resultante en la zona de reacción, mientras se agita a una temperatura suficiente para vaporizar el amoníaco que se forma.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque:

- 15
- (a) el ion de metal alcalino es sodio;
 - (b) el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico; y
 - (c) el cianuro de metal alcalino es cianuro sódico.

21.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque:

- 20
- (a) el ion de metal alcalino es potasio;
 - (b) el hidróxido de metal alcalino es hidróxido potásico; y
 - (c) el cianuro de metal alcalino es cianuro potásico.

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque el cianuro de metal alcalino se alimenta como una solución acuosa o el HCN se ali-

25
m/c

menta como HCN anhidro líquido.

23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado porque la solución de cianuro de metal alcalino o HCN se alimenta continuamente.

5
24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado porque el cianuro de metal alcalino o HCN y la solución de formaldehído se alimentan a la zona de reacción en proporciones tales que se mantenga un exceso de cianuro sin reaccionar con respecto al formaldehído sin reaccionar en la mezcla de reacción hasta que se ha alimentado a la zona de reacción una cantidad de cianuro estequiométricamente equivalente a la hexahidropirimidina originalmente presente en la solución acuosa alcalina.

10
15
25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, caracterizado porque la etapa (a) se efectúa en una zona de reacción ventilada que tiene puertas de entrada.

20
26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, caracterizado porque la relación molar de hexahidropirimidina a hidróxido de metal alcalino es de 1:2:4 a 1:2:6 cuando se usa HCN.

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 26, caracterizado porque la etapa (b) se efectúa a una temperatura de 80 a 110°C.

25
28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ácido se prepara tratando una sal de metal alcalino o alcalinoterreo como se define en la reivindicación 6, en un medio acuoso, con un ácido mineral o una resina acídica de intercambio iónico.

29.- Procedimiento según la reivindicación 28,

mg

caracterizado porque el ácido se precipita del medio acuoso mezclándolo con alcohol metílico, alcohol etílico o alcohol isopropílico.

5

30.- Procedimiento según la reivindicación 28 ó 29, caracterizado porque el ácido mineral es ácido clorhídrico.

31.- Procedimiento para preparar derivados de ácidos diazóticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

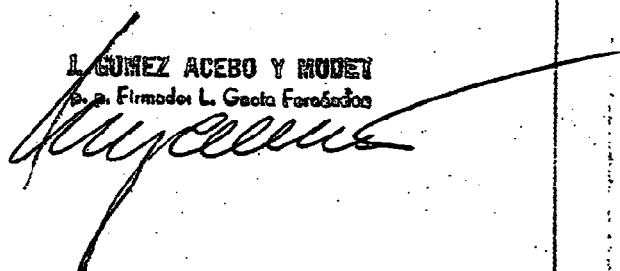
10

Esta Memoria consta de 59 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE. 1977

W.R.GRACE & CO.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER
S. a. Firmados L. Gomez Acebo y Mojer



mla