



ESPAÑA

ES

11	NUMERO	455.780
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	9.2.1977

A1

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76 03579		10.2.1976		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C04C		

54	TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS 2-ACILOXI, N-ACILACETAMIDAS.	

71	SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
25 boulevard de l'Amiral Bruix 75116 Paris, Francia.	

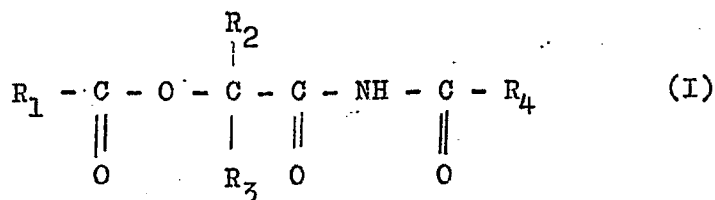
72	INVENTOR (ES)
Jean-Pierre Schirmann; Bernard Dubreux y Serge Yvon Delavarenne. Todos ellos de nacionalidad francesa.	

73	TITULAR (ES)
El mismo solicitante.	

74	REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.	

1 La presente invención se refiere a nuevos compues-
 5 tos polifuncionales, las 2-aciloxi, N-acilacetamidas y su
 modo de preparación por acción de uno o varios anhídridos
 de ácido sobre una cianhidrina en presencia de catalizado-
 res ácidos.

Las 2-aciloxi, N-acilacetamidas de la presente inven-
 ción responden a la fórmula:



10 en donde R_1 y R_4 , idénticos o diferentes, se encuentran se-
 leccionados entre los radicales alquilo lineales o ramifica-
 dos que tienen de 1 a 11 átomos de carbono, y los radicales
 15 hidrocarbonados que tienen de 6 a 12 átomos de carbono y
 que comprenden por lo menos un núcleo aromático; R_2 y R_3 ,
 idénticos o diferentes, se encuentran seleccionados entre
 H, los radicales alquilo lineales que tienen de 1 a 12 áto-
 mos de carbono, los radicales alquilo ramificados o ciclo-
 20 alquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, los radica-
 les hidrocarbonados que tienen de 6 a 12 átomos de carbono
 y que comprenden por lo menos un núcleo aromático, o bien
 forman juntos un radical alquilenol lineal o ramificado que
 tiene de 3 a 11 átomos de carbono; pudiendo estos radicales
 25 estar eventualmente sustituidos por unos grupos tales como
 los grupos etilénicos, cloro, bromo, fluoro, yodo, nitro,
 hidroxil alcoxil, ácido, éster o amida carboxílica, eteróxido,
 amina primaria, secundaria o terciaria, amina óxido, acetal,
 epoxil, sulfóxido, sulfona, ácido sulfónico.

30 Desde hace tiempo se conoce la esterificación de

1 las cianhidrinas con ayuda de anhídridos de ácidos carboxi-
licos y obtener así α -aciloxinitrilos.

Por otra parte se sabe que se pueden obtener amidas
N-sustituidas haciendo reaccionar ácidos carboxílicos sobre
5 los nitrilos. Esta reacción requiere sin embargo temperatu-
ras elevadas incluso en presencia de catalizadores.

Ahora bien, la Firma solicitante acaba de descubrir
que, de modo sorprendente, se podía realizar simultáneamen-
te estas dos reacciones a baja temperatura por acción de uno
10 o varios anhídridos de ácidos carboxílicos sobre una cia-
nhidrina en presencia de una catalizador ácido y llegar así
a una nueva clase de compuestos aún no descritos, las 2-acil-
oxi, N-acilacetamidas.

Las cianhidrinas utilizables para la presente inven-
15 ción pueden, por ejemplo, ser las cianhidrinas de los com-
puestos carbonilados siguientes: el formaldehído, el acetal-
dehído, el propionaldehído, el butiraldehído, el isobutiral-
dehído, el n-pentanal, el pivalaldehído, el enantal, el 2-
etilhexanal, el Δ -3-tetrahidrobenzaldehído, el hexahidrob-
20 zaldehído, el 5bornornen-2-carboxaldehído, el 2-tetrahidro-
pirancarboxaldehído, el benzaldehído, los monoclorobenzal-
dehídos, el p-nitrobenzaldehído, el β -cloropropionaldehído,
el β -metoxipropionaldehído, el 4-ciano-2-dimetil, 2-butiral-
dehído, la acetona, la 2-butanona, la 2-pentanona, la 3-pen-
25 tanona, la metilisopropilcetona, la metilisobutilcetona, la
etilamilcetona, la metilciclohexilcetona, la acetofenona,
la benzofenona, la ciclobutanona, la ciclohexanona, la ciclo-
hexanona, la 2-metilciclohexanona, la 3-metilciclohexanona,
la 4-metilciclohexanona, la 2,4-dimetilciclohexanona, la
30 3,3,5-trimetilciclohexanona, la isoforona, la cicloheptanona.

1 la ciclooctanona, la ciclodecanona, la ciclododecanona.

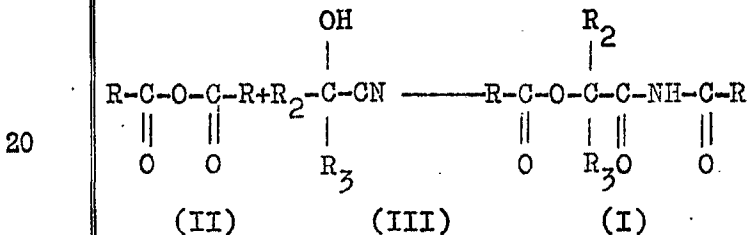
Los anhídridos de ácidos carboxílicos pueden por ejemplo ser los siguientes: el anhídrido acético, propiónico, butírico, isobutirico, valérico, caproico, heptanoico, 5 caprilico, caprico, laurico, benzoico.

Los catalizadores ácidos utilizables de acuerdo con el invento pueden por ejemplo ser los siguientes: el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido perclórico, el ácido paratoluensulfónico, el ácido 10 fosfórico, el cloruro de cinc, el cloruro de aluminio, el trifluoruro de boro.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento hay que considerar dos casos:

A) R_1 y R_4 son idénticos:

15 Se ponen los reactivos en contacto en medio líquido mezclándolos en cualquier orden. La reacción es entonces la siguiente:



donde $R = R_1 = R_4$ y donde R_2 y R_3 tienen el significado dado anteriormente.

25 Sin embargo, se disuelve preferencialmente el catalizador en el anhídrido y se añade a continuación progresivamente la cianhidrina.

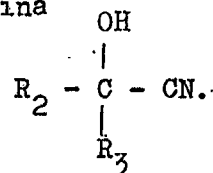
B) Cuando R_1 y R_4 son diferentes se puede proceder como anteriormente utilizando una mezcla de anhídridos.

30 Sin embargo, la reacción se realiza ventajosamente

1 en dos etapas haciendo reaccionar sucesivamente sobre la
cianhidrina los dos anhídridos $R = R_1$ luego $R = R_4$.

Igualmente, se puede hacer reaccionar un anhídrido
mixto $R_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - R_4$ sobre la cianhidrina

5



10 La temperatura de reacción se encuentra por lo general comprendida entre los 0 y 50°C, el valor óptimo, fácilmente determinable por el entendido en la materia, pudiendo variar según la reactividad particular de los reactivos y del catalizador utilizados.

15 Los reactivos son ventajosamente utilizados en proporciones estequiométricas, pudiendo uno u otro sin embargo faltar o sobrar con relación a estas proporciones. El anhídrido de ácido carboxílico puede ser utilizado por ejemplo en una relación molar de 1 a 10 con relación a la cianhidrina utilizada.

20 El catalizador empleado se añade a razón del 0,001 al 1% en peso de la mezcla total de la reacción y preferentemente entre el 0,01 y 0,1%.

25 Las 2-aciloxi, N-acilacetamidas así obtenidas son sólidos que se aíslan por evaporación del exceso de reactivos y purificación según métodos conocidos, por ejemplo por recristalización.

30 Estos nuevos compuestos polifuncionales constituyen los productos intermedios en síntesis orgánica, pero pueden también encontrar una aplicación en estas condiciones en composiciones de blanqueo o de fregado donde juegan el papel de activadores a baja temperatura de los persales particular

1 mente los perborato y percarbonato de sodio.

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

EJEMPLO 1

5 En un reactor de 250 ml provisto de un dispositivo de agitación mecánica, se colocan 102 g de anhídrido acético (1 mol) así como 0,1 g de ácido sulfúrico. Manteniendo la temperatura a 10°C se añade progresivamente en 25 minutos 28,5 g de glicolonitrilo o cianhidrina de formol (0,5 mol). Se deja reaccionar durante una hora a 10°C, luego se deja la mezcla reaccional durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido blanco que ha precipitado, se filtra y lava en dos veces mediante 100 ml de éter. Después de secado se obtienen 69,6 g (Rdto. = 87%) de 2-acetoxi,N-acetilacetamida, que presenta un punto de fusión de 97 - 98°C y cuya estructura está confirmada por el análisis de sus espectros de masa, infrarroja y de resonancia magnética nuclear.

15 Espectrografía de masa: pico molecular M = 159
IR (CCl₄) : ν cm⁻¹ = 3420, 3000, 2950, 1760, 1730
20 RMN 60 MHZ (CDCl₃) : δ = 2,15 - 2,25 ppm (6H), 4,87 ppm (2 H), 9,6 ppm (1 H). ref. TMS

EJEMPLO 2

25 Se opera de un modo similar al del ejemplo 1, adicionando 6,3 g de glicolonitrilo (0,1 mol) a 20,4 g de anhídrido acético (0,2 mol) conteniendo 0,3 ml de ácido perclórico. Después del tratamiento de la mezcla reaccional se separan 12,7 g de 2-acetoxi, N-acetilacetamida (Rdto.: 80%).

EJEMPLO 3

30 Siguiendo el mismo modo operatorio que en el ejemplo 2, se hace reaccionar 21,3 g de lactonitrilo (0,3 mol) y

1 61,2 g de anhídrido acético (0,6 mol) en presencia de 0,2
ml de ácido perclórico. Se obtienen 5,2 g de 2-metil, 2-
acetoxi, N-acetilacetamida (Rdto.: 10%) que presenta un
punto de fusión de 74°C y cuya estructura está confirmada
5 por sus espectros infrarrojo y de masa.

Espectrografía de masa: pico molecular M = 173

IR (CCl₄) : ν cm⁻¹ = 3420, 3000, 2950, 1750, 1720.

EJEMPLO 4

10 Se opera del mismo modo que en el ejemplo 2, pero
se sustituye el glicolonitrilo por 42,5 g de acetona cianhi-
drina (0,5 mol). Se obtienen 78 g de 2,2-dimetil-2-acetoxi,
N-acetilacetamida (Rdto.: 84%) cuyo punto de fusión es de
81°C y cuya estructura está confirmada por el análisis de
sus espectros de masa y de resonancia magnética nuclear.

15 Espectrografía de masa: pico molecular M = 187

RMN 60 MHz (Acetona d₆) ref. HMDS

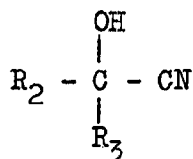
δ = 1,5 ppm (6 H, singlete) δ = 2 ppm (3 H, singlete),
 δ = 2,3 ppm (3 H, singlete) δ = 9,7 ppm (1 H, single-
te).

20 EJEMPLO 5

Se opera de un modo similar al descrito en el ejem-
plo 1 adicionando 5,7 g de glicolonitrilo (0,1 mol) a 11,9 g
de anhídrido acético (0,116 mol) que contiene 0,03 ml de
ácido perclórico. Cuando se ha terminado la adición, se eli-
25 mina el ácido acético formado y el exceso de anhídrido acéti-
co por destilación (\approx 50°C, 10 mm Hg). Al residuo de evapora-
ción se añaden 13 g de anhídrido propiónico (0,1 mol), 0,03
ml de ácido perclórico y se deja reaccionar durante 60 horas
a temperatura ambiente. Se separan 10,4 g (0,06 mol) de 2-
30 acetoxi N-propionilacetamida (Rdto.: 60%). Fusión: 101°C -

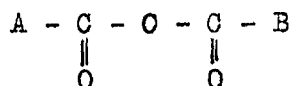
1 dos entre los radicales alquilo lineales o ramificados que
tienen de 1 a 11 átomos de carbono, y los radicales hidro-
carbonados que tienen de 6 a 12 átomos de carbono y que com-
prenden por lo menos un núcleo aromático; R₂ y R₃, idénticos
5 o diferentes, se encuentran seleccionados entre H, los radi-
cales alquilo lineales tienen de 1 a 12 átomos de carbono,
los radicales alquilo ramificados o cicloalquilo que tienen
de 3 a 12 átomos de carbono, los radicales hidrocarbonados
que tienen de 6 a 12 átomos de carbono y que comprenden por
10 lo menos un núcleo aromático, o bien forman juntos un radi-
cal alquileno lineal o ramificado que tiene de 3 a 11 átomos
de carbono; pudiendo estos radicales estar eventualmente
sustituídos por unos grupos tales como los grupos etiléní-
cos, clor, bromo, fluoro, yodo, nitro, hidroxí alcoxi, áci-
15 do, éster o amida carboxílica, eteroxida, amina primaria,
secundaria o terciaria, amina oxida, acetal, epoxi, sulfo-
xido, sulfona, ácido sulfónico, cuyo procedimiento se caracte-
riza porque consiste en hacer reaccionar, en presencia de
un catalizador ácido, una cianhidrina de fórmula:

20



25

donde R₂ y R₃ son los definidos anteriormente, con un anhí-
drido de fórmula:

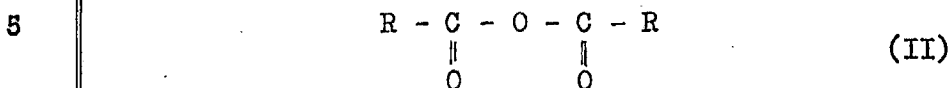


donde dicha fórmula significa un solo anhídrido en el que
A=B=R₁=R₄ o en el que A= R₁ y B = R₄ ó donde dicha fórmula
representa un conjunto de dos anhídridos en los que A=B=R₁

30

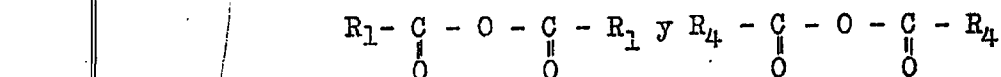
1 y $A=B=R_4$, en cuyo caso, la reacción se puede llevar a cabo simultánea o sucesivamente con ambos anhídridos.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el anhídrido tiene la fórmula



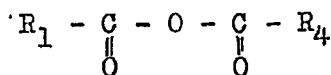
donde $R = R_1 = R_4$.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo sucesiva ó simultáneamente con los anhídridos de fórmulas:



siendo R_1 y R_4 diferentes entre sí.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo con un anhídrido de fórmula:



siendo R_1 y R_4 diferentes entre sí.

20 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde la mencionada cianhidrina se encuentra seleccionada entre las cianhidrinas de los compuestos siguientes: el formaldehído, el acetaldehído, el propionaldehído, el butiraldehído, el isobutilraldehído, el n-pentanal, el pivalaldehído, el enantal, el 2-etilhexanal, el Δ -3-tetrahidroxibenzaldehído, el hexahidrobenzaldehído, el 5-norbornen-2-carboxaldehído, el tetrahidropirano-2-carboxaldehído, el benzaldehído, los monoclorobenzaldehídos, el p-nitrobenzaldehído, el β -cloropropionaldehído, el β -metoxipropionaldehído, el 4-ciano-2-dimetil, 2-butiraldehído, la

30

1 acetona, la 2-butanona, la 2-pentanona, la 3-pentanona, la metilisopropilcetona, la metilisobutilcetona, la etilamila-
cetona, la metilciclohexilcetona, la acetofenona, la benzo-
fenona, la ciclobutanona, la ciclohexanona, la ciclohexanona,
5 la 2-metilciclohexanona, la 3-metilciclohexanona, la 4-me-
tilciclohexanona, la 2,4-dimetilciclohexanona, la 3,3,5-tri-
metilciclohexanona, la isoforona, la cicloheptanona, la ci-
clooctanona, la ciclodecanona, la ciclododecanona, los men-
cionados anhídridos carboxílicos están seleccionados entre:
10 el anhídrido acético, propiónico, butírico, isobutírico,
valérico, caproico, heptanoico, caprílico, caprílico, laurico
benzoico, el mencionado catalizador ácido se encuentra se-
leccionado entre: el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico,
el ácido bromhídrico, el ácido perclórico, el ácido parato-
15 luensulfónico, el ácido fosfórico, el cloruro de cinc, el
cloruro de aluminio, el trifluoruro de boro.

6. Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 5, donde la reacción se realiza a una tem-
peratura comprendida entre 0 y 50°C.

20 7. Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 6, donde el catalizador empleado se añade
a razón de 0,001 a 1% en peso de la mezcla reaccional total.

8. Un procedimiento según la reivindicación 6,
25 donde el mencionado catalizador se añade a razón de 0,01 a
0,1% en peso de la mezcla reaccional total.

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

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS 2-ACILOXI, N-
ACILACETAMIDAS.

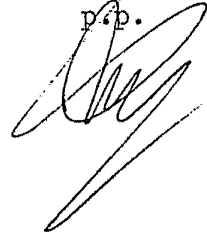
1

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

5

Madrid, 9 febrero de 1.977

BERNARDO UNGRIA
p.p.



10

15

20

25

30

