

ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	AT
		21	462017		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			31-8-77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76 26324		1-9-76		FRANCIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D; C14D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE α -ACILOXI-N,N'-DIACILMALONAMIDAS.

71	SOLICITANTE (S)
	PRODUCTS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	25 boulevard de l'Amiral Bruix - 75116 PARIS - Francia.

75	INVENTOR (ES)
	BERNARD DUBREUX, SERGE-YVON DELAVARENNE y JEAN-PIERRE SCHIRMANN, todos de nacionalidad francesa.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 La firma solicitante ha descubierto, de forma sorprenden-
dente, que tratando un α -aciloximalonitrilo de fórmula
 $R_1\text{COO}-\text{C}(\text{CN})_2-\text{R}_2$ (II), donde R_1 y R_2 tienen el significado
5 dado anteriormente, con un ácido carboxílico $\text{RCOOH}(\text{R}=\text{R}_3=\text{R}_4)$
o con una mezcla de ácidos carboxílicos R_3COOH y R_4COOH ,
donde R_3 y R_4 tienen el significado dado anteriormente, se
puede efectuar en condiciones suaves y con buenos rendimien-
tos lo que corresponde formalmente a la adición de un ácido
sobre cada una de las funciones nitrilo y obtener α -aciloxi-
10 N,N' -diacilmalonamidas (I).

La firma solicitante ha descubierto igualmente que la
síntesis de las α -aciloxi- N,N' -diacilmalonamidas podía reali-
zarse directamente a partir de ácido cianhídrico o de cianu-
ros, tratando éstos con un anhídrido de ácido carboxílico y
después, en una segunda etapa, con el ácido carboxílico sub-
15 producto de la reacción, en presencia de diversos cataliza-
dores ácidos, sin aislar el α -aciloximalononitrilo (II) in-
termedio. En este último caso, R_3 y R_4 son iguales entre sí
e iguales a R_1 ó R_2 .

20 Los ácidos carboxílicos utilizables en esta invención
son especialmente los ácidos fórmico, acético, propiónico,
butírico, isobutírico, valérico, caproico, heptanoico, ca-
prílico, cáprico, láurico, esteárico, benzoico, fenilacético,
toluico, naptico y mono-, di- y trifluor- o cloro-acético.

25 Los anhídridos utilizables en esta invención son espe-
cialmente los anhídridos sencillos o mixtos derivados de los
ácidos anteriores.

30 Los catalizadores ácidos utilizables en esta invención
son, por ejemplo, los ácidos perclórico, clorhídrico, bromhi-
drico, fosfórico, polifosfórico, para-toluensulfónico, sul-

1 fúrico, cloruro de aluminio, cloruro de cinc y trifluoruro de boro.

5 Para poner en práctica este procedimiento, se puede poner en contacto en cualquier orden el derivado (II), el catalizador y el ácido, desempeñando este último el papel de disolvente, pero se prefiere frecuentemente disolver previamente el catalizador en el ácido y agregar a continuación progresivamente a esta solución el compuesto (II); o bien, cuando se opera a partir de ácido cianhídrico o de un cianuro, tratar este último con un ligero exceso de anhídrido en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina y, cuando la formación del malononitrilo ha terminado prácticamente, agregar la mezcla de reacción a una solución del catalizador ácido en el ácido carboxílico.

15 La adición de ácido sobre el α -aciloximalononitrilo se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 20 y 60°C, pudiendo variar el valor óptimo, fácilmente determinable por el experto en este campo, de acuerdo con la reactividad particular de los reactivos y del catalizador utilizados.

20 La adición de anhídrido sobre el ácido cianhídrico o los cianuros seguida de la acción sobre el producto intermedio formado del ácido carboxílico subproducto, se realiza en las mismas condiciones de temperatura.

25 Los reactivos son ventajosamente utilizados en proporciones estequiométricas, pero uno u otro pueden estar en defecto o en exceso con respecto a estas proporciones. El catalizador utilizado se agrega a razón de 0,01 a 10 % del peso de la mezcla total de reacción.

30 Las α -aciloxi-N,N'-diacilmalonamidas así obtenidas

1 son sólidos que se aislan por filtración después de concen-
trar y que se purifican por métodos conocidos, por ejemplo
por recristalización.

5 Estos nuevos compuestos polifuncionales constituyen
intermediarios en las síntesis orgánicas. También encuentra
aplicación en las composiciones de blanqueo o de fregado,
donde desempeñan el papel de activantes de las persales,
principalmente del perborato y del percarbonato sódicos.

10 Los ejemplos siguientes ilustran la invención de for-
ma no limitativa:

EJEMPLO 1

15 En un reactor de 500 ml que contiene 16,8 ml de áci-
do sulfúrico de 70° Baumé y 67,2 g de ácido acético se vier-
te, a lo largo de 90 minutos y agitando, una solución de
77,3 g de 1-acetoxi-1,1-dicianoetano en 67,2 g de ácido
acético. La temperatura se mantiene a 50-55°C. Quince mi-
nutos después de terminada la introducción, se forma un
abundante precipitado. Entonces se agregan a la mezcla
20 300 ml de agua y se filtra el precipitado que a continua-
ción se lava con 100 ml de agua y se seca. Se recogen
104 g de α -acetoxi- α -metil-N,N-diacetilmalonamida.

Punto de fusión: 192°, rendimiento: 72 %.

25 La estructura del producto se confirma por análisis
elemental y por las características de los espectros in-
frarrojo y de resonancia magnética nuclear.

Análisis teórico, %: C, 46,51; H, 5,46; N, 10,85

medido, %: C, 46,40; H, 5,69; N, 10,88

46,54 5,72 10,95

30 IR (aceites): $\nu_{cm^{-1}}$: 3270, 3180, 2990, 1740, 1705,
1500, 1370, 1220, 720.

1 RMN (DMSO-d₆) δ (ppm) referencia HMDS: 1,7 (3H), 2,2 (3H), 2,3 (6H), 10,5 (2H).

EJEMPLO 2

5 En un reactor de 500 ml que contiene 225 g de anhídrido acético y 6,6 ml de trietilamina, se vierte, a lo largo de 1 hora y con agitación, 54 g de ácido cianhídrico. La temperatura se mantiene entre 30 y 35°C. Una vez terminada la adición, se añaden 2 ml de trietilamina y después la mezcla se calienta a 50°C durante 5 horas. Después de enfriar, se recogen 100 g de esta mezcla y se vierten a lo largo de 10 30 minutos en un segundo reactor mantenido a 50°C y conteniendo 30 g de ácido acético y 7,5 ml de ácido sulfúrico de 70° Baumé. Se forma un precipitado que se trata en frío con 15 200 ml de agua, se filtra, se lava con 100 ml de agua y se seca. Así se aislan 73,5 g de α-acetoxi-α-metil-N,N'-diacetilmalonamida, lo que corresponde a un rendimiento del 84 % con respecto al ácido cianhídrico empleado.

EJEMPLO 3

20 Se opera como en el Ejemplo 2 pero sustituyendo el anhídrido acético por anhídrido propiónico. Partiendo de 31 g de anhídrido propiónico, 2,1 ml de trietilamina, 5,8 g de ácido cianhídrico, 3 ml de ácido sulfúrico de 70° Baumé y 10 g de ácido propiónico, se obtienen 7,5 g de α-propionil-25 oxi-α-etil-N,N'-dipropionilmalonamida (punto de fusión: 90°), lo que corresponde a un rendimiento del 21 % con respecto al ácido cianhídrico empleado.

IR (aceites): cm^{-1} : 3260, 2980, 2940, 1755, 1710, 1690, 1470, 1360, 1180, 1080, 840, 800.

30 RMN (DMSO-d₆): δ (ppm) referencia HMDS: aproximadamente (12 H) masivo, 2,2 (2 H) cuadruplete, 2,6 (6 H) masivo,

1 10,5 (2H).

EJEMPLO 4

5 Se opera como en el Ejemplo 1 pero sustituyendo el ácido acético por ácido propiónico. Se obtiene α-acetoxi-α-metil-N,N'-dipropionilmalonamida con un rendimiento del 69 %.

Punto de fusión del activante: 190°C.

IR (aceites): $\nu_{cm^{-1}}$: 3260, 3180, 2980, 2940, 1750, 1490, 1370, 1230, 1160, 870, 720.

10 RMN (DMSO-d₆): δ (ppm) referencia HMDS: 0,97 (6H) triplete, 1,69 (3H) singlete, 2,17 (3H) singlete, 2,60 (4H) cuadruplete, 10,4 (2H) singlete.

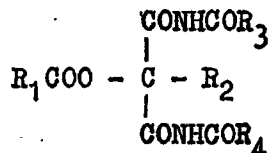
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de α-aciloxi-N,N'-diacilmalonamidas de fórmula:

20



25

donde R₁, R₂, R₃ y R₄, iguales o diferentes, están seleccionados entre hidrógeno; radicales alquilo lineales o ramificados de 1 a 11 átomos de carbono; radicales hidrocarbonados de 6 a 12 átomos de carbono y conteniendo como mínimo un núcleo aromático, eventualmente sustituidos con uno o varios grupos como los grupos nitro, hidroxilo, alcoxi, ácido, éster o amida carboxílicos, éster-óxido, amino, sulfóxido, sulfona, ácido sulfónico, un halógeno (fluor, cloro, bromo o yodo) o un grupo halogenado y más especialmente un grupo trifluormetilo o triclorometilo y radicales metilo halogena-

30

1 dós; cuyo procedimiento consiste en tratar un α -aciloximalo-
nitrilo de fórmula $R_1COO-C(CN)_2-R_2$ con una mezcla de ácidos
carboxílicos de fórmulas R_3COOH y R_4COOH , en presencia de
un catalizador ácido.

5 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de $R_3 = R_4 = R_1$ ó R_2 , que consiste en tratar en un primer
tiempo un compuesto seleccionado entre el ácido cianhídrico
y los cianuros con un anhídrido de ácido carboxílico y des-
pués, en un segundo tiempo, tratar el compuesto intermedio
10 formado, sin aislar, con el ácido carboxílico subproducto,
en presencia de un catalizador ácido.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
los ácidos carboxílicos de partida están seleccionados en-
tre los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, iso-
butírico, valérico, caproico, heptanoico, caprílico, cápri-
co, láurico, esteárico, benzoico, fenilacético, toluico,
naftoico y mono-, di- y tri-fluor- o cloro-acético.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde
el anhídrido de partida está seleccionado entre los anhídri-
dos sencillos y mixtos de los ácidos fórmico, acético, pro-
piónico, butírico, isobutírico, valérico, caproico, hepta-
noico, caprílico, cáprico, láurico, esteárico, benzoico,
fenilacético, toluico, naftoico y mono-, di- y tri-fluor-
o cloro-acético.

25 5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a
4, donde el catalizador ácido está seleccionado entre los
ácidos perclórico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico,
polifosfórico, para-toluensulfónico, sulfúrico, cloruro de
aluminio, cloruro de cinc o trifluoruro de boro.

1 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador utilizado se agrega a razón de 0,01 a 10 % del peso de la mezcla de reacción total.

5 7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C.

10 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE α -ACILOXI-N,N'-DIACIL-MALONAMIDAS.

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

Madrid 31 de agosto de 1977
BERNARDO UNGRIA

20

25

~~30~~