



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 048 105

⑫ Número de solicitud: 9201370

⑬ Int. Cl.⁵: C07C 291/10

C25B 3/04

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **01.07.92**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.94**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.94

⑱ Solicitante/es: **Universidad de Murcia**
Avda. Teniente Flomesta, s/n
Murcia, ES

⑲ Inventor/es: **Guirado Moya, Antonio**

⑳ Agente: **Ponti Sales, Ignacio**

㉑ Título: **Procedimiento para la obtencion de isocianuros.**

㉒ Resumen:

Procedimiento para la obtención de isocianuros. Cuyos isocianuros corresponden a la fórmula general (I), en donde R, representa cualquier grupo orgánico. Se caracteriza porque comprende una reducción electroquímica de disoluciones de los correspondientes dihaluros de imidoilo, de fórmula general (II), en donde R, tiene el significado anteriormente descrito y X representa un haluro. Dicha reducción electroquímica se realiza sometiendo a un potencial eléctrico una célula electrolítica dotada al menos de un ánodo y un cátodo, en presencia de un sistema disolvente-electrolito adecuado, tal como dimetilformamida-perclorato de litio y como electrodos, carbón, grafito, cobre, paladio, acero inoxidable, plata, cromo, níquel, plomo, oro, así como aleaciones metálicas y preferentemente mercurio como cátodo y platino como ánodo.



X



DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de isocianuros.

La utilidad de los isocianuros es muy diversa, destacando entre otras sus aplicaciones en síntesis de polímeros, compuestos heterocíclicos y complejos metálicos.

Antecedentes de la invención

Anteriormente la síntesis de isocianuros se realizaba por medio de diversas reacciones de naturaleza no electroquímica. Así, por ejemplo, las reacciones de haluros de alquilo con cianuros inorgánicos, de aminas primarias con diclorocarbeno o las deshidrataciones de formamidas N-monosustituidas promovidas por fosfógeno, haluros de sulfonilo, oxiclورو de fósforo, etc., producen isocianuros. Estos y otros tipos de procesos no electroquímicos han sido objeto de numerosas publicaciones y patentes de invención.

De entre las referencias bibliográficas, que detallan la preparación de dicho compuesto mediante reacciones no electroquímicas, caben destacar las siguientes:

- Ugi, I., Fetzner, U., Eholzer, U., Knupfer, H., Offerman, K, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1965, 4, 472.
- Gokel, G., Marquarding, D., Hoffmann, P., Ugi, I., Isonitrile Chemistry.
- Ugi, I., Ed. Academic Press, New York, London, 1971.
- Baldwin, J.E., O'Neil, I.A., Synlett 1990, 603.
- Ito, Y., Ohnishi, A., Ohsaki, H., Murakami, M., Synthesis, 1988, 714.
- Obrecht, R., Herrmann, R., Ugi, I., Synthesis, 1985, 400.
- Baldwin, J.E., Bottaro, J.C., Riordan, P.D., Derome, A.E., Journal Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 942.
- Beijer, B., Hinrichs, E., Ugi, I., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1972, 11, 929.
- Baldwin, J.E., Yamaguchi, Y., Tetrahedron Lett., 1989, 30, 3335.
- Höfle, G., Lange, B., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1976, 15, 113.

Dichos procesos de obtención de isocianuros presentan inconvenientes, motivados principalmente por el empleo de reactivos químicos específicos.

De entre los inconvenientes que se presentan, en la obtención de los isocianuros, caben destacar entre otros:

- a) el bajo rendimiento que se obtienen en dichas reacciones, debido a posibles reacciones secundarias.

b) unas condiciones de reacción discontinuas que presentan condiciones no lineales (bruscas), que obligan a realizar instalaciones que permitan el control de las mismas.

c) la necesidad de realizar laboriosas y costosas operaciones de separación, purificación, etc., para proceder a la separación y aislamiento de los isocianuros de los respectivos reactivos presentes en la reacción.

d) la complicación adicional, provocada por las peculiares propiedades de los isocianuros y sus efectos fisiológicos perjudiciales para el hombre y el medio ambiente, lo que encarece y dificulta aún más la manipulación del producto.

Descripción de la invención

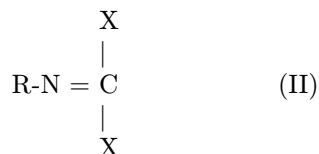
Para solventar entre otros, los inconvenientes descritos, se ha ideado el procedimiento para la obtención de isocianuros.

Dichos isocianuros, responden a la fórmula general (I):



en donde R, representa cualquier grupo orgánico.

El procedimiento se caracteriza porque comprende una reducción electroquímica de disoluciones de los correspondientes dihaluros de imidoilo, de fórmula general (II):

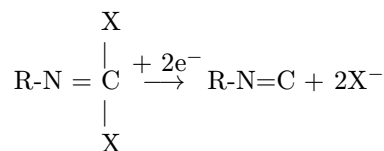


en donde R, tiene el significado anteriormente descrito y X representa un haluro.

Los dihaluros de imidoilo, y en especial el dicloruro de imidoilo son productos asequibles en el mercado, cuyos procedimientos de preparación han sido excelentemente revisados y descritos, en las siguientes referencias bibliografías, entre otras:

- Kühle, E., Anders, B., Zumach, G., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1967, 6, 649.
- Kühle, E., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1962, 1, 647.

La reducción electroquímica de dicho procedimiento, comprende la reacción:



que se realiza sometiendo a un potencial eléctrico una célula electrolítica dotada al menos de un ánodo y un cátodo, en presencia de un sistema disolvente-electrolito adecuado.

Ventajosamente el dihaluro de imidoilo es el dicloruro de imidoilo, aunque el empleo de haluros distintos del cloro, dado que la reactividad

electroquímica de los otros haluros es similar, responderá a distintos criterios tales como asequibilidad y/o disponibilidad de los mismos, y no supondrán una disminución de las características del procedimiento objeto de la invención.

Preferentemente el sistema disolvente-electrolito empleado en dicho procedimiento es dimetilformamida-perclorato de litio respectivamente.

Según una realización preferida la célula electrolítica está dividida en dos compartimentos, anódico y catódico, separados por medio de una membrana semipermeable.

Otra realización preferida, se caracteriza porque el compuesto de fórmula (II) se agrega en el compartimento catódico de la célula electrolítica.

Como electrodos, se pueden emplear carbón, grafito, cobre, paladio, acero inoxidable, plata, cromo, níquel, plomo, oro, así como aleaciones metálicas y preferentemente mercurio como cátodo y platino como ánodo.

Según otra realización preferida de dicho procedimiento, el potencial eléctrico puede ser aplicado respecto a un electrodo de referencia, tal como electrodos de Calomelanos saturados.

Las ventajas que presenta dicho procedimiento sobre otros métodos tradicionales son, entre otras, las siguientes:

- elevado rendimiento de obtención del producto.
- reacción fácilmente controlable y regulable.
- el empleo de disolventes y productos no agresivos respecto al entorno y fácilmente asequibles, así como la no presencia de reactivos que produzcan la aparición de reacciones secundarias que disminuyan el rendimiento del procedimiento.
- la posibilidad de reaprovechamiento de los disolventes y productos empleados en el procedimiento.
- las fáciles y sencillas operaciones de extracción y separación del producto final, que implica una mínima manipulación y menor exposición a situaciones de peligro durante la manipulación del mismo.
- la posibilidad de llevar a cabo el procedimiento en instalaciones de gran sencillez, dadas las condiciones de reacción de pronunciada suavidad, obviando el empleo de costosas instalaciones y dispositivos.

Descripción de realizaciones preferidas

A continuación se describen diferentes ejemplos que ilustran el procedimiento para la obtención de isocianuros, objeto de la invención.

Según dichos ejemplos, la electrólisis se llevó a cabo bajo un potencial catódico constante, utilizando una célula cilíndrica con dos comparti-

mentos separados por una membrana circular de vidrio poroso. Como cátodo se utilizó un lecho de mercurio de 5 cm de diámetro y como ánodo se empleó una lámina rectangular de platino con una superficie de $3 \cdot 1,5 \text{ cm}^2$.

Las reacciones se efectuaron en sistema disolvente-electrolito de dimetilformamida-perclorato de litio 0,2 molar. Aproximadamente 50 mL y 20 mL de esta disolución se agregaron a los compartimentos catódico y anódico respectivamente. El católito se agitó magnéticamente y su temperatura se mantuvo en torno a los 15°C por refrigeración externa. La electricidad consumida se ajustó alrededor de 2 F/mol de (II) en todos los casos. 5 mmol de (II) fueron electrolizados bajo el potencial indicado en la tabla adjunta.

Tras este proceso, los isocianuros (I) fueron aislados en alto grado de pureza, mediante la adición del católito sobre salmuera (200 mL) y filtración o extracción con éter etílico, el cual fue lavado con agua fría y secado con sulfato sódico anhidro. Los resultados se reflejan en la siguiente tabla:

Nº	R (Radical)	Potencial (V)	Rto %
1	fenil	- 1,90	91
2	4-clorofenil	- 1,40	94
3	2-cloro-4-metilfenil	- 1,45	82
4	2,4-diclorofenil	- 1,25	95
5	bencil	- 1,75	96
6	ciclohexil	- 1,85	90

Mediante dicho procedimiento electroquímico, se obtienen isocianuros en alto rendimiento, en una disolución que adicionalmente el disolvente sólo contiene sales inorgánicas tales como cloruros y percloratos de litio, principalmente. En consecuencia, esta disolución puede ser utilizable directamente para un gran número de aplicaciones, mientras que si se desean los productos aislados, pueden recurrirse a una simple extracción con disolventes orgánicos para obtenerlos en estado de alta pureza.

Otra característica muy valiosa de este método de obtención es que, debido a la pronunciada suavidad de las condiciones de reacción, se facilita la posibilidad de efectuar reacciones de los isocianuros, generados "in situ", con otros agentes presentes en el católito.

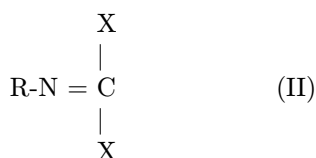
En la presente memoria se ha descrito una realización concreta de la invención, a título de ejemplo, aunque el procedimiento para la obtención de isocianuros objeto de la presente invención es susceptible de numerosas modificaciones y variantes, accesibles al experto en la materia, que se deben considerar comprendidas en el ámbito del concepto inventivo y de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de isocianuros, de fórmula general (I):

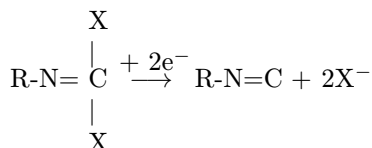


en donde R, representa cualquier grupo orgánico, **caracterizado** por el hecho de que comprende una reducción electroquímica de disoluciones de los correspondientes dihaluros de imidoilo, de fórmula general (II):



en donde R, tiene el significado anteriormente descrito y X representa un haluro.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** por el hecho de que la reducción electroquímica comprende la reacción:



cuya reacción se realiza sometiendo a un potencial

eléctrico una célula electrolítica dotada al menos de un ánodo y un cátodo, en presencia de un sistema disolvente-electrólito adecuado.

3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el dihaluro de imidoilo es preferentemente el dicloruro de imidoilo.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el sistema disolvente-electrólito empleado es, preferentemente dimetilformamida-perclorato de litio respectivamente.

5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** por el hecho de que la célula electrolítica está dividida en dos compartimentos, anódico y catódico, separados por medio de una membrana semipermeable.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** por el hecho de que el compuesto de fórmula (II) se agrega en el compartimento catódico de la célula electrolítica.

7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que se pueden emplear como electrodos, carbón, grafito, cobre, paladio, acero inoxidable, plata, cromo, níquel, plomo, oro, así como aleaciones metálicas y preferentemente mercurio como cátodo y platino como ánodo.

8. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el potencial eléctrico puede ser aplicado respecto a un electrodo de referencia, tal como electrodos de Calomelanos saturados.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 048 105
⑫ N.º solicitud: 9201370
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 01.07.92
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁵: C07C 291/10, C25B 3/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Angew. Chem. Int. Ed. Eng., Vol. 15 (1976), nº 2, pg. 113 G. HÖFLE y B. LANGE: "Oxidation of 5-aminotetraazoles, a New Route to Isocyanides".	
A	DE-A-1221212 (FARBENFABRIKEN BAYER A.) * Todo el documento *	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

01.02.94

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1