

Case 1

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre: "Un procedimiento de preparación de las ciclohexilaminas sustitutas."

POR

Compagnie de Produits Chimiques et Electro-
metallurgiques Ulais, Froges et Camargue

DE

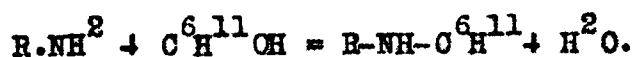
Paris,

Francia



Los solicitantes han averiguado que se pueden producir las ciclohexilaminas con excelentes rendimientos y sin formación apreciable de productos secundarios calentando simplemente una mezcla equimolecular de una amina primaria, (anilina, toluidina, etc...) y de ciclohexanol, o de sus homólogos en presencia de uno de los numerosos catalizadores a base de níquel que se utilizan para la hidrogenación de los compuestos orgánicos.

La reacción global puede representarse por la ecuación o fórmula siguiente:



Cuando se opera con productos puros basta una reducidísima cantidad de níquel para determinar esta condensación; no obstante, para activar aun más la reacción es recomendable operar con un gran exceso de catalizador lo cual no lleva aparejado gasto alguno suplementario puesto que dicho catalizador puede servir para ulteriores operaciones.

Conviene, por lo general, calentar la mezcla a más de 150°, siendo, además, muy indicado, operar en autoclave cuando se trata de productos cuyo punto de ebullición es inferior a dicha temperatura.

También está indicado agitar enérgicamente la mezcla durante todo el curso de la operación a fin de mantener el catalizador en suspensión.

EJEMPLO I.

Se introducen en un autoclave:

400 partes de anilina.

425 " " ciclohexanol, y

82 " " níquel, obtenido por reducción de

su óxido con arreglo a las indicaciones dadas por Sabatier, (anales de Física y Química, octava serie, tomo IV, de 1905, página 323) y se calienta la mezcla entre 180° y 200°, sin cesar de agitarla enérgicamente. La presión oscila entre 15 y 17 Kgs.



Al cabo de cinco horas de calentamiento la reacción habrá terminado prácticamente. Se separa por filtración el níquel en suspensión en el líquido y se destila este último; pasa primeramente el agua formada por la reacción misma y una pequeña cantidad de ciclohexanol y de anilina que pueden volver a entrar inmediatamente en la operación siguiente, destilándose luego la ciclohexilanilina formada a 191-192° bajo 79 m/m, con un rendimiento de 95%.

La ciclohexilanilina así obtenida se presenta en forma de un líquido refringente que se cristaliza alrededor de los 14° en hermosos prismas incoloros y transparentes. Solo encierra como impureza un indicio de difenilamina la cual se elimina fácilmente por disolución en un ácido diluido. Su derivado acetilado cristaliza en el éter de petróleo en forma de gruesas agujas incoloras que se funden a los 70-71°.

EJEMPLO II.

Se calientan en las mismas condiciones que en el ejemplo I;

428 partes de paratoluidina.
650 " " ciclohexanol, y
80 " " níquel.

La presión a aplicar oscila entre 18 y 19 Kgs., siendo la reacción completa al cabo de 7 horas de calentamiento.

Se trata el contenido del autoclave en la misma forma que en el Ejemplo I: la ciclohexiloparatoluidina obtenida pasa toda entera en el intervalo de 2° de 201 a 202° bajo 86 m/m, con un rendimiento de 90%. Mediante enfriamiento se fragua o condensa en una masa cristalina que se funde a 38°. Mediante nueva cristalización en alcohol se obtienen hojas o láminas delgadas que se funden a 41-42°. Su derivado acetilado cristaliza en el éter de petróleo en forma de prismas muy gruesos incoloros y transparentes que se funden a 63-65°.



EJEMPLO III.

Se calienta en las mismas condiciones que en los Ejemplos I y II, una mezcla de 450 partes de ortometilociclohexanol y de 400 partes de paratoluidina y se obtiene con un rendimiento de 90%, ortometilociclohexiloparatoluidina, que se destila entre 205 y 210° a los 79 m/m y está constituida probablemente por una mezcla de varios isómeros, por cuanto que el ortometilociclohexanol que ha servido para su preparación es ya de por sí una mezcla de isómeros.

Mediante cristalización fraccionada de los clorhidratos los solicitantes han logrado aislar un isómero que cristaliza a los 34°, y cuyo derivado acetilado se consolida en el éter de petróleo en forma de hojuelas o laminillas nacaradas que se funden a los 83°.

En ninguna de estas preparaciones es preciso partir de un ciclohexanol puro, pudiéndose combinar la preparación de la amina con la preparación del ciclohexanol, como se verá por lo que se cita en el ejemplo siguiente:

EJEMPLO IV.

Se introducen en un autoclave:

700 partes de paracresol, y

83 partes de níquel y sin cesar de agitar enérgicamente la mezcla, se calienta ésta a 180° bajo una presión de hidrógeno de 15 Kgs.

Una vez terminada la hidrogenación se deja enfriar la mezcla hasta los 100° próximamente, se evacúa el hidrógeno sobrante y se introducen en el aparato 550 partes de anilina.

Se calienta de nuevo el contenido del autoclave hasta los 190° próximamente, terminándose prácticamente la condensación al cabo de 7 horas.

El producto de la reacción tratado por destilación como en los ejemplos precedentes, nos da un rendimiento de 90% de parametilociclohexilanilina, en forma de líquido incoloro que hierve a los 198-199° y a 81 m/m. Su derivado acetilado se cristaliza en el éter de petróleo en forma de finísimas agujas que se funden a los 92-93°.

N O T A.

=====



Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a la práctica, debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye su esencia y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento de preparación de las ciclohexilaminas sustitutas"; caracterizándose por el hecho de que se calienta una mezcla de ciclohexanol o de sus homólogos con una amina primaria, en presencia de un catalizador a base de níquel.

"Un procedimiento de preparación de las ciclohexilaminas sustitutas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cuatro hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 22 de Junio de 1929.

COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ELECTRO-
METALLURGIQUES ALAIS, FROGES ET CAMARGUE.

POR PODER
de SANTOS L. CEREZO

P.P.