

Nylon CCD 1157

PATENTE ESPAÑOLA
de invención

MEMORIA

descriptiva sobre "Un procedimiento para la preparación
de ácidos dicarboxílicos."

FOR

E. I. du Pont de Nemours and Company

DE

Wilmington

Delaware,

Estados Unidos de América



1939

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar una
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA

para "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS DICARBO-
XILICOS"

en favor de la Sociedad
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
residente en Wilmington (Delaware) Estados Unidos de America.

La presente invencion tiene por objeto la preparacion de aci-
dos dicarboxilicos, como los acidos adipico, glutarico y sucini-
co, etc..

Segun el invento, se procede de una amina aliciclica prima-
ria, que tiene su grupo amino unido directamente con un atomo
de carbono de un nucleo aliciclico, y se oxida esta amina me-
diante acido nitrico, preferentemente de una concentracion de
5 50 hasta 100 % y a una temperatura comprendida entre 50° C. y
el punto de ebullicion de la mezcla oxidante bajo presion nor-
mal.
10

Este procedimiento puede aplicarse de una manera general a
cualquier amina primaria cicloalifatica, es decir aliciclica.



Hay que notar que las aminas secundarias que podrian ser consi-
deradas como equivalentes a las aminas primarias correspondien-
tes no reaccionan de la misma manera. En la practica, dicitelo
15 hexilamina por ejemplo, no ha sido atacada tratandola como se
indica a continuacion. El invento puede aplicarse, por consi-
guiente, a las aminas aliciclicas o cicloalifaticas primarias
derivadas de los hidrocarburos polimetilenos ciclicos, por ejem-
20 plo, ciclobutilamina, ciclopentilamina, etc., a las derivadas
de los terpenos, por ejemplo: bornilamina, fenquilamina, etc..
a las derivadas de los productos de hidrogenacion de la anilina,
substituidos en el nucleo, por ejemplo: las 2-, 3- o 4-metilci-
clohexilaminas. Hay que instar en el hecho de que por amina ci-
25 cloalifatica se entiende una amina en que el grupo amino ($-NH^2$)
está unido directamente con un atomo de carbono de un nucleo
alicyclico carboxilico. Es preferible utilizar aminas en que el
grupo primario está unido con hidrocarburos, incluidas las aminas
en que el nucleo lleva substituyentes hidrocarbonados, como los
30 radicales alcool, aril y aralcool. Pero, el procedimiento objeto
del invento también puede aplicarse a las aminas aliciclicas en
que el nucleo aliciclico lleva igualmente substituyentes no hi-
carbonados, por ejemplo radicales heterociclicos, grupos carbo-
nil, halogeno, nitro, etc...

35 Bajo su aspecto el más amplio, el procedimiento es aplicable
a cualquier amina aliciclica primaria, es decir a cualquier com-
puesto que contiene un grupo amina primaria directamente conec-
tado con un carbono de un nucleo aliciclico.

Los detalles practicos quedan descritos en los ejemplos si-
40 guientes en los cuales las partes se dan en peso. Estos ejemplos
se dan solo a titulo indicativo.

EJEMPLO.- Se neutraliza ciclohexilamina (19,8 partes, 0,2 mole-
cula) por una cantidad equivalente (17,9 partes) de acido nitrico
a 70 % (peso especifico 1,42) diluido con 33 partes de agua, man-
45 teniendo a 20° C la temperatura de la mezcla bien agitada.



Se añade poco a poco esta solución de nitrato de amina en 62,5 partes de ácido nítrico a 70 % (densidad 1,42) conteniendo 1,6 parte de ácido nítrico humeante y se mantiene la mezcla a 95-100° C. en el baño de maría durante 8 horas después de efectuar la adición completa. El ácido adipico cristaliza por enfriamiento y va filtrado. Por concentración de las aguas de madre, una cierta cantidad de este ácido cristaliza todavía. La cantidad total de ácido adipico separado es de 8,3 partes, dando así un rendimiento de 31,6 % de la cantidad teórica. La alcalinización y el arrastramiento por el vapor de las aguas de madre concentradas, dan un producto destilado en el cual se han encontrado, por análisis, cerca de 3,5 partes (20 % de la cantidad primitiva) de ciclohexilamina no oxidada.

EJEMPLO II.- Se prepara una solución de nitrato de ciclohexilamina (conteniendo un equivalente en exceso de ácido nítrico), procediendo de 99 partes (1 molécula) de ciclohexilamina y 179 partes de ácido nítrico a 70 % (densidad 1,42) a una temperatura mantenida a 20° C. La solución clara resultante se añade poco a poco en 220 partes de ácido nítrico a 98 % (densidad 1,51) hacia 60-70° C. bajo reflujo y agitando. Después de adición total de la solución de nitrato de amina, se calenta la mezcla hacia 90-100° C manteniéndola a esta temperatura (evitando todo calentamiento excesivo) mientras que hay un desprendimiento de vapores nitrosos, y después (a cabo de cerca de 8 horas), se enfría la mezcla reaccional a 10° C. Se separa, por filtración, el ácido adipico cristalizado y se concentra el producto filtrado para separar todavía ácido adipico. Se obtiene igualmente una mezcla de ácidos succinico y glutarico desde los últimos residuos acuosos. El rendimiento en ácido adipico es de 89 hasta 94 partes (61 hasta 64 % de la cantidad teórica) y la mezcla de los ácidos succinico y glutarico representa cerca de 20 % de la amina inicial.

EJEMPLO III.- Se prepara una solución de nitrato de ciclohexil-

-5 JUN. 1



amina conteniente un equivalente en exceso de acido nitrico, procediendo de 99 partes (1 molecula) de ciclohexilamina y 179 partes de acido nitrico a 70 % (densidad 1,42) como en el ejemplo II.

80 Se añade poco a poco una solucion de 69 partes (1 mol.) de nitrato de sodio en 100 partes de agua en la solucion de nitrato de amina, a temperatura ordinaria. Hay un ligero desprendimiento gaseoso. La solucion clara resultante se añade en 220 partes de

85 acido nitrico a 98 % (densidad 1,51) manteniendo la mezcla a 60° C. Por ultimo, se agita la mezcla y la misma se mantiene a 90-100° C, en el baño de maria, hasta cesacion del desprendimiento de vapores nitrosos, es decir durante cerca de 10 horas. Se separa el acido adipico como anteriormente y se recupera la ciclohexilamina no transformada, por arrastramiento por el vapor de agua, después de neutralizar las aguas de madre concentradas mediante alcali, por ejemplo, carbonato de sodio o sosa. Se obtienen 66,9 partes de acido adipico (45,8 % de la cantidad teorica) y se recuperan 15 partes (cerca de 16 %) de la ciclohexilamina no transformada.

90

95

EJEMPLO IV.- Se prepara una solucion de nitrado de ciclohexilamina conteniente no más que un ligero exceso de acido nitrico, procediendo de 99 partes (1 mol.) de ciclohexilamina y 100 partes de acido nitrico a 70 % (densidad 1,42) conteniente 19 partes de agua. A eso se añade una solucion de 69 partes de nitrito de sosa en 100 partes de agua. Después de reposar durante una noche a la temperatura ordinaria, la mezcla va calentada durante una hora, a reflujo, en el baño de maria. La capa aceitosa se separa y se oxida a 55° C añadiendola gota a gota a 312 partes de acido nitrico a 70 % conteniente 0,1 parte de vanadato de amonio. Se calenta la mezcla durante una hora a 55-60° C, se añade la capa acuosa de la cual ha sido separada la capa aceitosa y se hace hervir el todo durante varias horas a reflujo. Se obtienen 61,7 partes de acido adipico que corresponden a 42,30 % de la canti-

100

105

5 JUN.



110 dad teorica. Se recupera cerca de 10 % de ciclohexilamina no transformada.

También se puede oxidar la ciclohexilamina en una sola etapa dejando caer directamente esta ciclohexilamina en el ácido nítrico oxidante caliente. En estas condiciones, hay transformación de la sal en el mismo tiempo que oxidación y se produce un fuerte desprendimiento de vapores; no siendo estos vapores condensables, es preciso tomar precauciones particulares para evitar pérdidas de reactivos. Es por eso que es preferible utilizar procedimientos de formación previa de sal.

120 La oxidación de aminas primarias cicloalifáticas en ácidos carboxílicos mediante ácido nítrico puede efectuarse en condiciones operatorias muy diversas. Se puede añadir directamente la amina en la solución oxidante a la temperatura deseada o bien se puede, preferentemente, neutralizarla previamente en frío con una parte del ácido nítrico a utilizar. También se puede tratar la amina por el ácido nitroso antes de la oxidación por el ácido nítrico. La oxidación puede efectuarse por el ácido nítrico de concentración de 50 hasta 100 % y a temperaturas de 50° C. hasta el punto de ebullición bajo presión normal. Se pueden utilizar catalizadores de oxidación como el vanadato de amonio. Se puede emplear cerca de 3 hasta 10 moléculas y preferentemente 4 hasta 6 moléculas de ácido nítrico por molécula de amina.

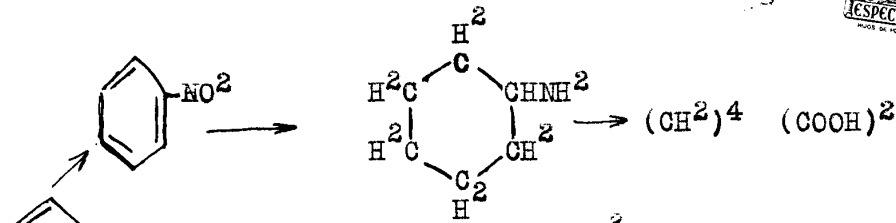
Los ácidos carboxílicos así producidos pueden ser utilizados en la preparación de plastificantes, resinas y otros.

135 El procedimiento según el invento ofrece la ventaja de permitir suprimir ciertas operaciones en la fabricación de ácidos carboxílicos a partir de productos ordinarios. Es así que, en la preparación del ácido adipico según este procedimiento, el ácido adipico es el tercer producto a partir del benceno, mientras que en el procedimiento al clorobenceno es el cuarto producto.

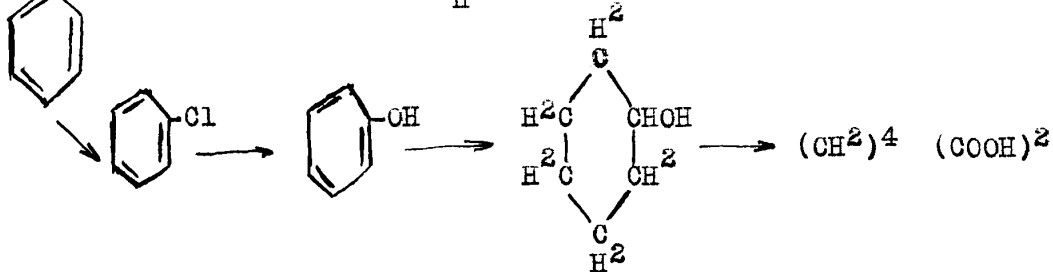
140



145

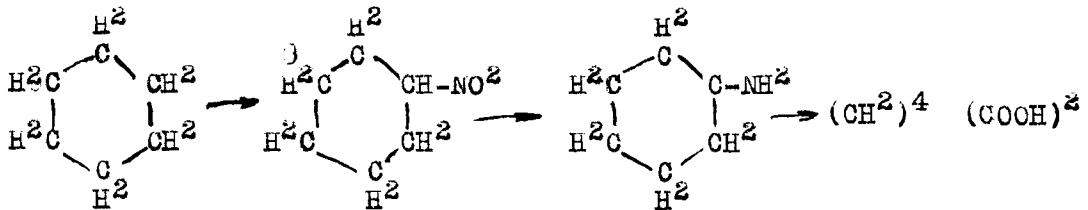


150



Además, el invento permite utilizar el nitrociclohexano que se obtiene como producto secundario del ácido adipico en la oxidación del ciclohexano por el ácido nítrico. En efecto, se puede transformarlo igualmente en ácido adipico.

155



160

La presente invención es ventajosa por el hecho de que constituye un nuevo método de preparación de ácidos carboxílicos alifáticos y puede aplicarse a la preparación de una gran variedad de ácidos carboxílicos de los cuales ciertos se pueden obtener solo difícilmente mediante los otros procedimientos.

165

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de invención, son los siguientes:

170

1°- Un procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos, caracterizado por el hecho de que consiste en oxidar, mediante ácido nítrico, una amina alicíclica primaria cuyo grupo amina está unido directamente con un átomo de carbono del núcleo alicíclico.

175

2°- Un procedimiento según el punto 1°, caracterizado por el hecho de que se opera en fase líquida a temperatura igual o superior a 50° C.

3°- Un procedimiento según los puntos 1° y 2°, caracterizado



por el hecho de que se transforma previamente la amina en nitrato.

180 4°- Un procedimiento segun los puntos 1°, 2° y 3°, caracterizado por el hecho de que se emplea un acido nitrico de concentracion 50 hasta 100 %.

5°- Un procedimiento segun los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que la amina empleada es la ciclohexilamina.

185 6°- A titulo de nuevos productos industriales, los acidos carboxilicos, los acidos policarboxilicos y el acido adipico preparados mediante el procedimiento segun los puntos 1° y 2°.

7°- Un procedimiento para la preparacion de acidos dicarboxilicos,

190 Todo tal y como queda descrito en la presente Memoria que consta de siete hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid 5 de Junio de 1939.

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

P.P. de Juan Gomez Acebo: