

203710

27



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

203710

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDAS DE ACIDO METILEN-BIS-CARBOXILICO", a favor de la firma alemana VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.- G., domiciliada en Wuppertal-Elberfeld (Alemania Occidental).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de amidas de ácido metilen-bis-carboxílico.

Es conocido el transponer amidas de ácidos en fase líquida con formaldehído en presencia de bases de condensación básicas o ácidos. Resultan, según las condiciones reaccionales, o *N*-metilol-acilamidas, $R.CO.NH.CH_2.OH$, o diacilmetilendiaminas $R.CO.NH.CH_2.NH.CO.R$. Si se hacen reaccionar 2 moléculas de un nitrilo aromático con 1 molécula de formaldehído en presencia de un exceso de ácido mineral en solución acuosa, se obtienen metilen-bis-amida-compuestos aromáticos. Recientemente há sido extendida esta reacción que transcurre en solución acuosa, asimismo a nitrilos alifáticos.

Ahora vién, se há encontrado que se puede transponer un nitrilo saturado, alifático o aromático, con aldehído, ácido y vapor de agua, de un modo particularmente sencillo en la fase gaseosa, en la correspondiente amida de ácido metilen-bis-carboxílico. Si se parte



27
203710

por ejemplo, de acetonitrilo y si se transpone éste según el inven-
to con formaldehído, ácido clorhídrico y vapor de agua en la fase
gaseosa y en presencia de catalizadores, como v.g. una mezola de
fosfato bórico y óxido de aluminio, se obtiene la metilen-bis-ace-
5 tamida de la siguiente composición: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Este
compuesto presenta un punto de fusión de 196° . Es apropiado como
producto intermedio para la preparación de materias artificiales.

La reacción puede llevarse a cabo de modo sencillísimo en un
procedimiento de una sola fase, haciendo pasar una corriente de
10 gas de vapores de nitrilo, vapores de ácido, vapor de formaldehído
y de agua, a través de un tubo calentado eléctricamente que está
llenado con adecuados catalizadores (por ejemplo, fosfato bórico
aplicado a óxido de aluminio). Las temperaturas aplicadas al efec-
to dependen del respectivo nitrilo a utilizar e importan entre los
15 150 y los 500° . Para esta reacción son adecuados todos los nitrilo-
los evaporables, por ejemplo, acetonitrilo, benzonitrilo, nitrilo
de ácido propiónico, etc. Asimismo, pueden ser sometidas las mez-
clas de diversos nitrilos saturados, alifáticos o aromáticos, a la
reacción con aldenico, ácido clorhídrico y vapor de agua en la fa-
20 se gaseosa.

EJEMPLOS:

1º.- Se incorpora a gotas 82 g. de acetonitrilo simultáneamente
con 400 g. de formaldehído en solución acuosa bajo introducción de
gas de ácido clorhídrico y nitrógeno exento de oxígeno en un tubo
25 calentado eléctricamente. El relleno del tubo consiste en fosfato
bórico y óxido de aluminio. La temperatura del tubo es de 150 a
 250° . El producto resultante es una sustancia blanca. Puede ser
recristalizada v.g. con acetona y presenta un punto de fusión de
 196° . Representa la metilenoisacetamida.

30 2º.- Se introduce a gotas 104 g. de acetonitril simultáneamen-



203710

te con 240 g. de acetaldehido que está disuelto en la misma cantidad de agua, paulatinamente a través de un tubo eléctricamente calentado a una temperatura de 200 a 250° C. El tubo está relleno con un catalizador de fosfato órico/óxido de aluminio. Los vapores que v⁵án escapando del tubo son interceptados en una cañería maestra enfriada. Una vez terminada la elaboración del condensado, es obtenida, después de la reoristalización con, v.g., acetona, la etiliden-bis-acetamida, con un punto de fusión de 170° C.

3^o.— Se hacen pasar 30 g. de benzonitrilo, simultáneamente con 10 100 g. de acetaldehido que está disuelto en 100 g. de agua, a través de un tubo eléctricamente calentado cuya temperatura es de 200 a 250° C. El tubo está relleno con un catalizador de fosfato órico/óxido de aluminio o, respectivamente, óxido de zinc. Además se hace pasar con la mezcla de acetaldehido-benzonitrilo a través del 15 tubo, gas de ácido clorhídrico y nitrógeno exento de oxígeno. Los vapores que se v⁵án escapando del tubo son enfriados en una cañería maestra. El producto que se há originado representa etiliden-bis-benzamida, de un punto de fusión de 197 a 198° C.

4^o.— Se hacen pasar 30 g. de benzonitrilo simultáneamente con 20 170 g. de solución de formaldehido acuosa (al 35%), gas de ácido clorhídrico y nitrógeno exento de oxígeno, durante 2 a 3 horas a través de un tubo calentado a 250° que está relleno con un catalizador de óxido de aluminio o, respectivamente, de fosfato órico, o catalizador de fosfato órico/óxido de zinc. Los vapores que se 25 v⁵án escapando del tubo son interceptados en una cañería maestra enfriada, y el producto que se ná formado, una metilen-bis-benzamida, es purificado del modo usual. El punto de fusión es de 247° C.



N O T A **203710**

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente alemana nº V 3465 IVd/12 o, depositada en 11 de Junio de 1951, y que se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de amidas de ácido metileno-bis-carboxílico, caracterizado porque, se llevan a reacción nitrilos saturados, alifáticos o aromáticos, con aldenidos en presencia de ácidos y vapor de agua, en la fase gaseosa.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, se lleva a cabo la reacción en presencia de catalizadores, preferiblemente de trióxido de aluminio, o una mezcla del mismo con fosfato bórico.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, se utiliza como aldenido el formaldenido.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, se utiliza como ácido el ácido clornítrico.

5.- Procedimiento para la preparación de amidas de ácido metileno-bis-carboxílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a veintisiete de Mayo de mil novecientos cincuenta y dos
VERBUNDIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.- G.

p.a.

ISERN MURALLEE