



24

204180

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

204180

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDAS DE ACIDO R-BIS-CARBOXILICO, EN LAS CUALES R SIMBOLIZA UN GRUPO ALQUILENO, -ALQUILIDENO, O -ARALQUILIDENO", 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 R-bis-carboxílico, en las cuales R simboliza un grupo -alquileo, -alquilideno, o -aralquilideno.

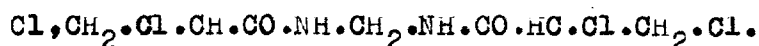
Estos compuestos de bis-amida son de nueva índole. Se ha encontrado que se llega de un modo particularmente sencillo a bis-amidacompuestos, si se parte de mononitrilos saturados que están substituidos por un grupo halógeno, o -carboxilo, transponiendo estos compuestos, seguidamente, en la fase gaseosa con aldehidos alifáticos o aromáticos en presencia de vapor de ácidos y de agua, así como en presencia de determinados catalizadores. Hasta el presente solo era conocido, transponer dinitrilos en fase líquida con formaldehido bajo la influencia de ácidos fuertes en metilen-bis-amida-compuestos. Para la reacción según el invento resultan apropiados todos los mononitrilos saturados, alifáticos o aromáticos, que están substituidos por un grupo halógeno, o -carboxilo, y que pueden ser evaporados. Al efecto, se ci-

204180



tan como ejemplos, ácido cianvaleriánico, así como nitrilo de ácido
oloropropiónico. Igualmente pueden ser sometidas las mezclas de dife-
rentes nitrilos, arriba mencionados, a la reacción con aldenidos, áci-
dos y vapor de agua en la fase gaseosa. También pueden utilizarse,
5 tanto aldenidos alifáticos como, asimismo, aromáticos, como formalde-
nido, propionaldenido, benzaldenido, y similares. Entre los ácidos a
emplear se há mostrado como particularmente apropiado el ácido clor-
nídrico.

Si se parte, por ejemplo, de nitrilo de ácido alfa,beta-cicloro-
10 propiónico, transponiendo éste conforme al invento, con formaldenido,
ácido clornítrico y vapor de agua, en la fase gaseosa y en presencia
de catalizadores, se obtiene la amida de ácido metilen-bis-alfa, beta,
dicloropropiónico de la siguiente composición:



15 Este compuesto presenta un punto de fusión de 195° y forma, por
ejemplo con amoníaco líquido, amino-compuestos. Estos, en cambio, se
prestan como productos intermedios para la obtención de materias arti-
ficiales.

La reacción puede llevarse a cabo de un modo sencillísimo, si se
20 hace pasar una corriente gaseosa de vapores de nitrilo, aldenidos, va-
pores de ácidos y vapor de agua, respectivos, a través de un tubo ca-
lentado eléctricamente y dimensionado del modo correspondiente. El tu-
bo está llenado con catalizadores convenientes, por ejemplo, con fos-
fato bórico aplicado a óxido de aluminio, o con óxido de zinc. Las tem-
25 peraturas a aplicar al efecto dependen cada vez del nitrilo y aldenido
a emplear, y oscilan entre los 180 y los 500°;

30 EJEMPLO 1º.- 90 g. de nitrilo de ácido beta-cloropropiónico son in-
troducidos a gotas, simultáneamente con 132 g. de acetaldenido que es-
tá disuelto en 300 cm³ de agua, aproximadamente, en el curso de dos ho-
ras, en un tubo caldeado eléctricamente. El tubo está llenado con un

204180

24



catalizador de fosfato bórico/óxido de aluminio. La temperatura en el tubo es de 250 a 300°. La relación molecular de los cuerpos participantes en la reacción (nitrilo de ácido beta-cloropropiónico:acetaldehído) es, en condiciones óptimas, de 1:3 a 1:5. Los vapores que se van escapando del tubo son interceptados en una cañería maestra enfriada, en cuya operación se vé segregando la cantidad principal del producto en forma sólida. La masa cristalina, separada por aspiración, presenta, recristalizada en alcohol, la deseada amida de ácido etiliden-bis-cloropropiónico de punto de fusión 149°.

10 EJEMPLO 2°.- Se introduce a gotas, paulatinamente, 124 g. de nitrilo de ácido alfa, beta-dicloropropiónico, simultáneamente con una solución de 132 g. de acetaldehído, en 300 cm³ de agua, aproximadamente, a una temperatura de 200-250°, a través de un tubo eléctricamente calentado. El tubo está llenado con un catalizador de fosfato bórico-
15 óxido de aluminio. Los vapores que escapan del tubo son interceptados en una cañería maestra enfriada, en cuya operación se va segregando la cantidad principal del producto en forma sólida. Después de la separación por aspiración y recristalización de alcohol, presenta la amida de ácido etiliden-bis-alfa, beta-dicloropropiónico obtenida, un
20 punto de fusión de 186°.

EJEMPLO 3°.- Se incorporan 124 g. de nitrilo de ácido alfa, beta-dicloropropiónico y 460 g. de solución acuosa de formaldehído al 35%, paulatinamente, en un tubo eléctricamente calentado, colocado en posición aproximadamente horizontal, introduciendo simultáneamente gas de
25 HCl y de nitrógeno. El tubo está llenado con un catalizador de fosfato bórico y óxido de aluminio. La temperatura en el tubo es de 250 a 300°. La adición en gotas es regulada de modo tal que la relación ponderal de nitrilo de ácido alfa, beta-dicloropropiónico a la solución de formaldehído es poco mas o menos la de 1:4. El tiempo de introducción a gotas es de 3 a 5 horas. Los vapores que se escapan del tubo
30

204180



son interceptados en una cañería maestra enfriada, en cuya operación se vá segregando la cantidad principal del producto en forma sólida. Se separa la masa cristalizada por aspiración y se recristaliza la amida de ácido metilen-bis-alfa,beta-dicloropropiónico en alcohol. El punto de fusión es de 195°.

EJEMPLO 4°.- 158,5 g. de nitrilo de ácido alfa,alfa,beta-tricloropropiónico son incorporados a gotas simultáneamente con 460 g. de solución acuosa de formaldehído al 35% en un tubo, calentado eléctricamente. La carga del tubo consiste en un catalizador de óxido de zinc repartido sobre cribas. A través del tubo se hace pasar, simultáneamente, una corriente continua de gas HCl y nitrógeno. La temperatura del tubo es de 320 a 350°. El producto reaccional formado es interceptado del modo descrito en el Ejemplo 1°, y purificado.

EJEMPLO 5°.- 130 g. de ácido cianvaleriánico son introducidos a gotas, simultáneamente con 200 g. de acetaldehído que está disuelto en la misma cantidad de agua, bajo incorporación de ácido clorhídrico y nitrógeno exento de oxígeno, en un tubo eléctricamente calentado. La temperatura del tubo, que surte efecto de horno, es de 200 a 250°. La carga del tubo consiste en fosfato bórico/óxido de aluminio. La cañería maestra es intensamente enfriada de manera que una parte del producto de transposición deseado ya se vá precipitando como producto sólido en dicha cañería. El punto de fusión de la amida de ácido etilidén-bis-valeriánico, obtenido después del procedimiento de purificación usual, es de 183 a 184°. Todas las temperaturas indicadas en este Ejemplo y en los anteriores se refieren a grados centígrados.



24

N O T A

204180

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 3506 IVd/12 o, depositada en 26 de Junio de 1951, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de amidas de ácido R-bis-carboxílico, en las cuales R simboliza un grupo alquileno, -alquilideno o -aralquilideno, caracterizado porque, se lleva a reacción con aldehidos nitrilos halógeno- o carboxilosustituídos, saturados, alifáticos o aromáticos, en presencia de ácido, vapor de agua y catalizadores, en la fase gaseosa.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, se utiliza como aldehido, formaldehido.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, se emplea como ácido, ácido clornítrico.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, se emplea como catalizador una mezcla de fosfato bórico y óxido de aluminio.

5.- Procedimiento para la preparación de amidas de ácido R-bis-carboxílico, en las cuales R simboliza un grupo alquileno, -alquilideno, o -aralquilideno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cinco hojas foliadas y mecano-grafiadas por una sola cara.

Madrid, a veinticuatro de Junio de mil novecientos cincuenta y dos.

VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.- G.

D.a.