

227704



17

56

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

=====

a favor de

PERFOGIT SOCIETÀ PER AZIONI - de nacionalidad italiana,  
domiciliada en MILANO (Italia), Via Omenoni, 2,

por:

" Procedimiento para la preparación de nitrilos."

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

Como es notorio desde hace tiempo, (B 17 (1884),  
73; 2332, 2337, 2343, B 18, 1885, 138, 1002), en la des-  
composición térmica de formilaminas se forman nitrilos;  
pero el rendimiento en nitrilo por la simple descomposi-

227704

7 MAR 1947

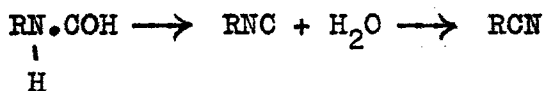


ción térmica no superaba el 20% de las formilaminas empleadas.

5                   Posteriormente se ha comprobado (Mailhe C.v. 176,689 (1923)) que, haciendo pasar vapores de formilamina sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 400°C, se forma poco benzonitrilo además de óxido de carbono y anilina.

10                   Estas observaciones se describieron luego en la patente alemana 482.943 (1929), donde se demostraba que haciendo pasar formilamidas o sales fórmicas primarias de aminas sobre sustancias de contacto poroso, se obtienen generalmente las aminas respectivas.

15                   La reacción se desarrolla probablemente así: primero, de las formilaminas se obtienen los isonitrilos, y de ellos, por trasposición a temperatura muy elevada, se forman los nitrilos; éstos, por consiguiente, pueden formularse como sigue:



20                   En una reacción similar - también pasando por los isonitrilos intermedios formados - se obtiene benzonitrilo calentando isosulfocianato de fenilo con polvo de cobre (B 6,212 (1873)). Esta observación sirvió más tarde de base a una patente, y se describe en la patente alemana número 259.164.

25                   Así como al segundo procedimiento se atribuirá técnicamente poca importancia, a causa del coste relativamente elevado de las materias primas, al primero podría dársele en principio, ya que las formilaminas se pueden obtener con relativa facilidad de aminas y óxido de car-

30



bono, cuyo precio no es muy alto.

5 En la patente alemana 482.943, como se vé por los ejemplos, se hacen pasar los vapores de las sales fórmicas de las aminas, de formilaminas o de mezclas de aminas con ésteres del ácido fórmico sobre las sustancias de contacto; prescindiendo de que difícilmente se podrán preparar y luego transportar a través de los tubos vapores de sales fórmicas de aminas como tales, en los ejemplos de la patente alemana 482.942 no se dice tampoco de qué modo se producen y hacen circular esos vapores. Se presume que probablemente los com-  
10 puestos citados llegan al catalizador en estado líquido, y sólo allí se evaporan y tocan la masa de contacto. Es evidente que procediendo de este modo u otro similar no es posible evitar descomposiciones. En consecuencia, trabajando según dicha patente, en la mayor parte de los casos el rendimiento es escaso. Los propios ejemplos podrán servir como base para calcular los rendimientos solamente en algún caso, ya que no se hace distinción entre la conversión después de un paso y el rendimiento total.

20 Dejando aparte el rendimiento relativamente bajo, procediendo según la descripción de la patente referida se separan pronto productos resinosos, de modo que los contactos quedan inservibles a las pocas horas.

25 Se ha comprobado ahora que pueden evitarse tales inconvenientes y aumentarse apreciablemente rendimientos y conversiones tomando las medidas oportunas para que los vapores de los compuestos formílicos atraviesen el catalizador solamente muy diluídos. Esto se consigue haciendo pasar a través de los compuestos fundidos, calentados a temperatura elevada, una corriente de gas inerte que, en relación con la  
30 presión de los vapores de la substancia, se satura con sus

227704

17 M



vapores y los lleva así diluidos a la reesterificación a través del catalizador.

5 Como gas inerte, se puede utilizar, por ejemplo, nitrógeno, óxido de carbono o hidrógeno. Mejor resultado que el obtenido empleando un gas inerte se ha logrado trabajando en vacío. La substancia se evapora convenientemente ya empleando un vacío de 20-40 mm. de Hg, por ejemplo, y los vapores así diluidos se hacen reaccionar directamente a través del catalizador, sin valerse de ulteriores diluentes.

10 Las temperaturas de evaporación de los formilderivados, en ambos casos, deben ser lo más elevadas posible, para obtener una velocidad de evaporación tal que pueda transportar los gases evaporados; pero por otra parte, para evitar que disminuya el rendimiento, deben quedar por debajo del punto de descomposición de las formilamidas que se emplean cada vez.

15 Generalmente, las temperaturas que corresponden al punto de ebullición del formilderivado con un vacío de 20-30 mm. son las más indicadas.

20 La mejora que se obtiene en cuanto a duración de los contactos, y sobre todo en cuanto al rendimiento y a la conversión, particularmente empleando el vacío, es tan superior a la esperada, que no puede justificarse por sí sola.

25 Es cierto que las formilamidas suelen ser sensibles a las temperaturas altas, y se descomponen fácilmente, con separación de CO. Así se explica que puedan aumentarse los rendimientos conduciendo la evaporación con más cuidado. De todos modos, no es probable que las notables mejoras proporcionadas por el nuevo procedimiento deriven sólo de esto.

30 Como ya se ha dicho anteriormente, se presume que como producto intermedio en la formación de los nitrilos se obtiene un isonitrilo, el cual, a la elevada temperatura de con-



tacto, se transforma en nitrilo. Tal vez, para explicar mejor la inesperada mejora resultante del nuevo procedimiento, puede pensarse también que, aplicando el principio de la dilución, a causa, entre otros factores, del menor período de contacto con el catalizador, los isonitrilos intermedios no se resinifican con tanta facilidad. Empleando este nuevo procedimiento se logran rendimientos de 98-100%, calculados sobre la amina usada, y conversiones, tras un paso, hasta de 70-80%.

5

Otra ventaja esencial de este nuevo método de trabajo consiste en que el contacto permanece activo semanas enteras; las conversiones disminuyen ligeramente sólo al cabo de un uso muy prolongado, sin que disminuyan los rendimientos. Cuando, después de semanas de trabajo, la conversión tras un paso disminuye finalmente en 5-8%, basta simplemente tratar el catalizador con aire para devolverle su plena actividad.

10

15

Con esta sola modificación, el procedimiento conocido se hace técnicamente utilizable. Puede emplearse así con especial provecho para preparar los nitrilos que llevan en el núcleo otro grupo hidrocarburo. Por ejemplo, con este método, a partir de p-toluidina es posible preparar p-tolunitrilo, materia prima para ácido tereftálico y otras sustancias artificiales, y a partir de p-aminocumol se obtiene p-cianocumol, igualmente material prima para sustancias sintéticas.

20

25

En general, el nuevo procedimiento se practica como sigue:

En un recipiente provisto de tubo de descarga y termómetro, que pueda calentarse a 200-250°C mediante baño de aceite, se funde la formilamina que ha de reaccionar, y se

30



calienta hasta ebullición en un vacío de 20 mm. de Hg. Los vapores producidos pasan por el tubo de descarga a un tubo calentado a unos 500°C, cargado de gel de silicio, carbón, óxido de aluminio, fosfato bórico o cualquier otro catalizador conocido; los vapores pasan por este tubo, y los productos de reacción se condensan por los medios habituales.

Si se trabaja sin emplear vacío, se provee el recipiente de un tubo de admisión del gas, que llegue al fondo de la vasija y esté en contacto con un manantial de nitrógeno, óxido de carbono o hidrógeno. El tubo puede llevar dispositivos para la mejor distribución de la corriente gaseosa en el líquido. No es particularmente necesario, aunque si posible, calentar previamente el gas utilizado. Los gases saturados de vapores de la formilamina pasan a través del aparato del modo antes descrito para la primera forma de ejecución del procedimiento.

Para tratar los productos de reacción pueden servir los métodos usuales. Por lo común, el producto de reacción se compone de amina libre y nitrilo, pero eventualmente puede contener también una mínima parte de formilderivado sin reaccionar. Es posible tratarlo, por ejemplo, con ácidos inorgánicos diluidos; la amina se disuelve, el nitrito se separa en capa insoluble, y se puede separar y purificar definitivamente por destilación.

La solución acuosa que contiene la amina se alcaliniza, a fin de separarla y recuperarla así.

Los formilderivados que eventualmente contenga el producto, si las materias primas comprendían una cadena lateral, se disuelven generalmente en el nitrilo, del cual se pueden separar por destilación. En el caso de anilina, la mayor parte del formilderivado se encuentra en la capa de es-



227704

ta substancia.

En lugar de un ácido mineral diluido, se puede emplear ácido fórmico, y preparar así directamente el formil-derivado, por los métodos conocidos, a partir de la sal fórmica de la amina.

5

Ilustrarán mejor el procedimiento los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1º.-

El aparato consiste en un recipiente de hierro de 3 litros de capacidad, colocado en un baño de aceite calentable, al cual se aplica una tapa con ajuste de vacío. La tapa lleva una junta con llave para introducir la materia prima, sobre un soporte con termómetro y otro para aplicar el tubo del catalizador. Este tubo es un simple tubo de hierro con calefacción eléctrica y 30 mm. de diámetro interno, y en su fondo se dispone una red de mallas grandes, sobre la cual se coloca el catalizador en capa de unos 100 cm. Como catalizador se emplea gel de sílice, en granos de 4-5 mm. La temperatura en el tubo del catalizador se mantiene por encima de 490-500°C por medio de un termómetro provisto de un dispositivo regulador. En el extremo superior del tubo del catalizador se acopla un refrigerador descendente, que termina en un recipiente en comunicación con la bomba de vacío.

10

15

20

25

Para realizar el experimento, se introducen en el recipiente 1630 g. de formanilida fundida, se inicia el vacío, y se calienta el baño de aceite a 245-255°C. Con un vacío de 20 mm. y una temperatura interna de unos 185°C, se evaporan por hora alrededor de 200 g. de formanilida. Los vapores pasan a través de la cámara del catalizador, mantenida a 500°C, y seguidamente se condensan en el refrigerador y se

30

227704



recogen en el recipiente.

5 Evaporada toda la formanilida, se interrumpe el experimento y se elabora el destilado. Este se agita con ácido clorhídrico diluido suficiente para que el pH de la solución acuosa sea 1, y se separan las capas que se forman. La parte acuosa se vuelve a agitar con éter, y la solución etérea se añade al aceite separado antes.

10 Después de evaporar el éter y destilar el residuo, se obtienen 810 g. de benzonitrilo y 45 g. de formanilida sin reaccionar, lo que corresponde a una conversión de 58,4% de formanilida en benzonitrilo.

15 Se alcaliniza la parte acuosa con hidróxido sódico, y se destila la anilina separada; así se obtienen 482 gramos. El rendimiento total, incluyendo la anilina recuperada, es de 99%, calculado sobre la anilina utilizada.

Trabajando en vacío, según la patente alemana nº. 482.943 (ejemplo 3º), a partir de anilina y éster etílico del ácido fórmico se obtiene solamente en benzonitrilo 25% del rendimiento teórico.

20 EJEMPLO 2º.-

25 Se evaporan en un vacío de 30 mm. de Hg y a 220-230°C de temperatura 332 g. de formilcumidina, obtenidos mediante formilación de una mezcla cruda de o-cumidina (un 15%) y p-cumidina (un 85%) (isopropil-anilina). Los vapores se hacen pasar sobre el catalizador calentado a 500°C, como se describe en el ejemplo 1º, y el condensado resultante se trata como anteriormente. Se obtienen 166 g. de isopropilbenzonitrilo y 77 g. de cumidina. En este caso, la conversión en isopropilbenzonitrilo es de 56,1%, y la amina recuperada constituye 28,1%, ambas cifras calculadas sobre la isopropilformamida. El rendimiento es sólo de 85%, por ser impura la ma-

30



5      teria prima; por consiguiente, la proporción entre amina y nitrilo es casi exactamente de 1:2. Experimentos de contraste, prescindiendo del vacío, han dado aproximadamente los mismo rendimientos de 85%, pero con una relación media entre amina y nitrilo de 1:1,2 solamente.

EJEMPLO 3º.-

10      Se evaporan como en el ejemplo 1º, con un vacío de 20 mm. de Hg. a 185-190°C de temperatura interna y a una velocidad aproximada de 200 g/hora, 965 g. de p-metilformamida, y se hacen pasar los vapores por el catalizador calentado a

15      500°C. El tratamiento del condensado proporciona 240 g. de p-toluidina y 264 g. de p-tolunitrilo (p-metilbenzonitrilo).  
 Teniendo en cuenta la substancia recuperada, el rendimiento es de 98,3% del teórico. La conversión de formil-toluidina en tolunitrilo es de 67,5%. Experimentos de comprobación sin vacío dan un rendimiento de 89% del teórico, y una conversión de p-formiltoluidina en p-tolunitrilo de 35% de la calculada.

EJEMPLO 4º.-

20      Se calientan 300 g. de p-metilformanilida a 210°C y presión atmosférica, y a través de la masa fundida se hace pasar una corriente de nitrógeno. El nitrógeno y la formil-amida transportada pasan por el catalizador calentado a

25      500°C. Se obtienen 280 g. de un condensado que rinde 165 g. de p-metilbenzonitrilo, y se recuperan además 85 g. de p-toluidina. Con este método se tiene un rendimiento en p-metilbenzonitrilo de 98,9%, y una conversión de 63,5%.

----- N O T A -----

Se reivindica como objeto de esta patente:

2277-17 MA



5 1.- Procedimiento para la preparación de nitrilos aromáticos o alifático-aromáticos por deshidratación catalítica de formilamidas y trasposición a temperatura elevada de los isonitrilos que se forman, caracterizado porque, antes de hacerlos pasar a través del catalizador, se evaporan los compuestos formílicos a temperaturas que no produzcan descomposición, y, empleando medios adecuados, se disminuye mucho la concentración de los vapores, por unidad de volumen, en la cámara del catalizador.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para evitar toda descomposición al evaporar, y para diluir los vapores de formilamida durante la transformación catalítica en nitrilos, se trabaja en vacío.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para evitar toda descomposición al evaporar, y para diluir los vapores de formilamida durante la transformación catalítica en nitrilos, se emplea un gas inerte portador, como nitrógeno, óxido de carbono o hidrógeno.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la evaporación de los formilderivados se efectúa por debajo de su punto de descomposición.

5.- Procedimiento para la preparación de nitrilos.  
Esta memoria consta de diez páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 17 MAR. 1956

JOSE M. BOLIBAR  
P. P.