



251102

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LA AMIDA DEL ACIDO OMEGA-AMINOCAPRILICO DEL ESTER METILICO DEL ACIDO 7-CIANO-2,5-HEPTADIENOICO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de la amida del ácido omega-aminocaprílico del éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico.

5. La amida del ácido omega-amino-caprílico presenta una importancia considerable, ya que puede ser directamente polimerizada con miras a obtener la correspondiente poliamida o nylon 8, la cual ha sido difícilmente obtenible hasta ahora.

10. Lo que hace particularmente útil y ventajoso el procedimiento descrito a continuación, es la posibilidad de obtener la amida omega-aminocaprílica, un producto no conocido

251102



hasta ahora, por hidrogenación de la amida del seminitrilo su
bérico. También es desconocida esta amida. Puede ser obte-
nida de una manera muy sencilla, por tratamiento del éster me
tílico del seminitrilo subérico con amoníaco.

5. La amida del seminitrilo subérico puede también ser
obtenida por hidrogenación del doble enlace de la amida 7-cia-
no-2,5-heptadienoica, la cual también es un producto descono-
cido.

10. Se ha de poner de relieve que la amida 7-ciano-2,5-
-heptadienoica se forma con una facilidad sorprendente, con-
trariamente a lo que sucede con las amidas saturadas simila-
res, por simple contacto con una solución concentrada de am-
níaco con el éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadie-
noico.

15. También los rendimientos son sorprendentemente altos,
incluso suponiendo que los enlaces dobles presentes en la mo
lécula pudiesen producir reacciones secundarias de gran exten-
sión.

20. El éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoic-
o ha sido objeto de una solicitud de patente precedente de
la solicitante. Puede ser empleado, tanto después de la des-
tilación, como en el estado bruto tal como es obtenido por
síntesis.

25. Este hecho representa otra ventaja importante del pro-
cedimiento, puesto que hace posible obtener un derivado sól
ido cristalizabile, partiendo del producto bruto y de este mo-
do se elimina la destilación.

30. A este respecto también tiene que mencionarse el he-
cho de que el ciclo, que se describirá a continuación, no re
quiere ninguna destilación, sino solamente la cristalización



251102

de las amidas.

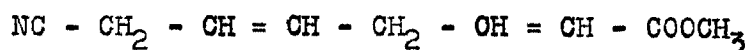
La obtención de la amida omega-aminocaprílica en la última fase requiere una técnica particularmente cuidadosa, a fin de evitar una pérdida de amoníaco, y las reacciones de po

5. licondensación, ya que el producto no es muy estable por encima de los 50°C. Además, la hidrogenación y la cristalización, preferiblemente, han de ser efectuadas en disolventes particulares, tales como, por ejemplo, dioxano y tetrahidro-

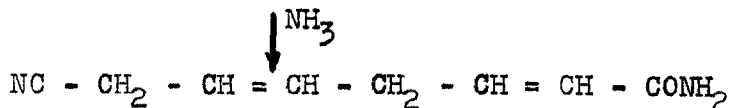
10. furano. Estos disolventes hacen posible efectuar la hidrogenación final con la ayuda de catalizadores a base de níquel o cobalto, en presencia de amoníaco, a fin de evitar la formación de la amina secundaria, y también para cristalizar el producto por simple concentración.

15. Esta realización particular representa otra característica muy importante de la presente invención.

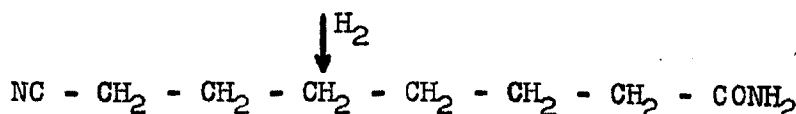
La totalidad de las series de productos que sirven para preparar la amida omega-amino-caprílica están representados en el siguiente esquema :



éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico



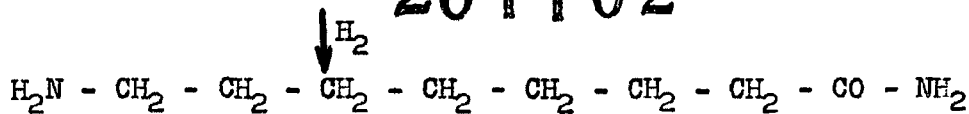
amida 7-ciano-2,5-heptadienoica



amida del seminitrilo subérico



251102



amida omega-aminocaprílica

- Una alternativa del procedimiento consiste en efectuar primero la hidrogenación del éster ciano-heptadienoico tal como ya ha sido descrito en una patente anterior de la solicitante, y luego tratar el éster de seminitrilo subérico con amoníaco para obtener la amida del seminitrilo subérico.
5. Substancialmente, el orden de las dos primeras operaciones tiene que ser invertido.
- Esta alternativa es conveniente, si la preparación de la amida insatura no es efectuada partiendo del producto bruto.
10. El rendimiento en amida es además más alto y el producto obtenido más puro. Hay que señalar que la preparación de la amida de seminitrilo subérico puede ser efectuada también a temperatura ambiente y que el uso de amoníaco bajo presión con miras a obtener soluciones de amoníaco acuosas, con una concentración mayor del 30%, hace posible reducir el tiempo de reacción y obtener muy altos rendimientos de producto prácticamente puro.
15. Otra alternativa consiste en efectuar la hidrogenación directamente, en una sola fase, partiendo de la amida insaturada.
20. Los disolventes anteriormente indicados presentan también la ventaja de hacer posible, obtener la amida aminocaprílica en una sola fase.
- Examinando los detalles del procedimiento, se notarán algunas modalidades en su realización.
25. El éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico es puesto en contacto con amoníaco acuoso, preferiblemente en



251102

solución concentrada, a una temperatura entre 0 y 50°C, preferiblemente entre 15 y 30°C, mientras se agita continuamente con miras a facilitar el contacto entre las dos fases.

5. La precipitación de la mayor parte de la amida 7-ciano-2,5-heptadienoico tiene lugar en el transcurso de algunas horas como un sólido blanco.

10. El producto es separado por filtración. Un producto ulterior es separado por concentración del licor madre. El licor madre puede ser también reciclado. La misma operación puede ser efectuada también en alcohol metílico, pero, en este caso, no es ello ventajoso, tanto por lo que se refiere al rendimiento, como a la separación del producto.

15. La amida bruta así obtenida puede ser hidrogenada tal cual, o cristalizada de benceno o de alcohol-benceno. Es un sólido cristalino incoloro que funde a 109-110°C.

20. Hay que tener presente que el tratamiento con amoníaco produce el cambio de la estructura del producto de partida, el cual tiene una predominante estructura-cis con respecto al doble enlace conjugado con el grupo carboxilo y una estructura-trans con respecto al doble enlace interior. Se obtiene un producto con un encadenamiento trans-trans tal como aparece del examen de los espectros infrarrojos.

25. Se tiene que notar que, si el éster ciano-heptadienoico de partida no es puro, puede fácilmente contener un poco de diéster octadienoico que, con amoníaco, forma la di-amida octadienoica, un compuesto no conocido hasta ahora, que tiene un punto de fusión de 240-243°C.

30. El mismo producto puede también formarse mediante lenta saponificación del nitrilo por contacto prolongado con amoníaco acuoso.



Este producto secundario, en cualquier caso, puede ser fácilmente eliminado, puesto que no es soluble en alcohol etílico y puede ser separado como residuo.

5. La hidrogenación de los dobles enlaces de la amida ciano-heptadienoica puede ser realizada con catalizadores de hidrogenación convencionales.

10. Es aconsejable emplear paladio soportado, ya que los rendimientos son mucho más cercanos al rendimiento cuantitativo. Como disolventes, pueden ser empleados el alcohol metílico y otros alcoholes, éteres, cetonas o también el producto de reacción. La temperatura puede variar de 0 a 120°C, preferiblemente de 20 a 80°C.

15. La nueva amida así obtenida, es decir la amida del seminitrilo subérico es un sólido cristalino incoloro, cristallizable de benceno o alcohol benceno, que tiene un punto de fusión de 77-78°C.

20. La misma amida puede ser obtenida también por reacción de amoníaco concentrado con el producto de hidrogenación del éster ciano-heptadienoico, es decir el éster de seminitrilo subérico. En este caso, sin embargo, la reacción en frío es muy lenta y no es completa, aún después de varios días.

25. Por consiguiente, es conveniente operar bajo una presión de amoníaco, preferiblemente a temperaturas entre 50 y 90°C. A temperaturas más altas la hidrólisis del grupo -CN empieza a ser considerable.

30. Si se puede tolerar que la reacción sea completada en el transcurso de algunos días en lugar de algunas horas, es sin embargo aconsejable operar a temperatura ambiente bajo una presión de amoníaco en la solución acuosa de amoníaco.

- Bajo estas condiciones, después de algunos días, se



251102

nota la desaparición de las dos fases. Por aspiración del amoníaco, la masa cristaliza.

5. De esta manera se obtienen muy altos rendimientos. También en el caso de la amida saturada, puede obtenerse, como producto secundario un poco de diamida subérica (punto de fusión 216°), la cual puede ser separada fácilmente por cristalización de alcohol.

10. La hidrogenación final de la amida de seminitrilo subérico puede ser efectuada en diferentes disolventes, entre los cuales también en alcoholes, y con diferentes catalizadores convencionales.

15. Por las razones anteriormente indicadas es conveniente el empleo de disolventes inertes en los que los reactivos, los compuestos de níquel o cobalto, como catalizadores, y amoníaco, son suficientemente solubles.

20. Es aconsejable usar disolventes seleccionados del grupo de los éteres alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, éter propílico, dioxano, éter metilciclohexílico, anisol, tetrahidrofurano, etc, o sus mezclas con alcoholes o hidrocarburos.

La cantidad de amoníaco a emplear tiene que ser preferiblemente de 1 a 3 moles por mol del producto a hidrogenar. La temperatura puede variar de 20 a 120°C , preferiblemente de 60 a 120°C .

25. La presión de hidrógeno acelera la reacción, pero es conveniente usar una presión de unas diez atmósferas.

30. El producto hidrogenado, después de haber sido separado por filtración el catalizador a base de níquel o cobalto, puede ser separado por concentración de la solución o añadiendo un disolvente en el que el producto es apenas soluble,

251102



por ejemplo gasolina. El producto, cristalizado de dioxano, funde a 73-74°C.

La polimerización llevada a cabo a 250°, primeramente en presencia de un exceso de agua y luego bajo vacío, conduce a un polímero hilable, que tiene un punto de fusión de 180°C.

Los siguientes ejemplos ilustrativos no limitan el alcance de la presente invención.

EJEMPLO 1

30 g de éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico son contactados con 30 cc de solución de amoníaco al 30% en un autoclave sacudidor.

Después de 5 horas se ha precipitado ya una voluminosa masa cristalina. La agitación es continuada durante 24 horas. El sólido separado es entonces filtrado. Otra porción del producto es recuperada mediante concentración de la solución bajo vacío. En total se obtienen 22,5 g de amida bruta del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico. La amida así obtenida funde a 103-105°C. El licor madre puede ser reciclado después de saturación con amoníaco. Después de recristalización del alcohol etílico funde a 109,5-110,5°C.

22 g de amida del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico son disueltos en alcohol y hidrogenados en presencia de 1 g de catalizador a base de paladio soportado sobre carbonato de calcio, a la temperatura de 30°C, bajo una presión de 40 atm. de hidrógeno.

Se obtienen así 21 g de amida de seminitrilo subérico, la cual después de cristalización de alcohol-benceno, funde a 77,5-78°C.

20 g de amida de seminitrilo son cargados en un autoclave, junto con 440 g de dioxano y 2 cc de níquel de Raney



251102

húmedo.

El amoníaco gaseoso es disuelto en la mezcla. Luego se introduce hidrógeno bajo una presión de 60 atm. y el autoclave es calentado a 100° C durante 4 horas.

5. El autoclave entonces es enfriado, se separa por filtración el níquel de Raney y la solución es concentrada a un pequeño volumen bajo vacío a una temperatura no mayor que 50° C.

De la solución se recuperan 18,5 g de amida de ácido omega-aminocaprílico, una masa blanca sólida que tiene un punto de fusión de 65-70° C.

Después de cristalización del dioxano el punto de fusión sube a 74-75° C.

E J E M P L O 2

15. 30 g de éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico bruto, no destilado, obtenido por síntesis de cloro-ciano-buteno, acetileno y CO que contiene 75% de 7-ciano-2,5-heptadienoato de metilo, después de separación de la solución acuosa del cloruro de níquel y separación por destilación del disolvente, son sacudidos durante 24 horas con 30 cc de una
20. solución acuosa amoniacal concentrada.

Operando como en el ejemplo precedente, se obtienen 19 g de un producto sólido, los cuales luego son cristalizados de alcohol etílico; se recuperan 16 g de amida del ácido 7-ciano-heptadienoico, del punto de fusión 109-110° C.

25. La amida así obtenida es disuelta en alcohol metílico e hidrogenada a 40° C bajo una presión de hidrógeno de 40 atm, en un catalizador que consiste de paladio soportado sobre carbonato cálcico.

La solución es filtrada y el alcohol metílico es evaporado. La amida del seminitrilo subérico es disuelta en dio

30.

251102



xano tal como en el ejemplo precedente e hidrogenada en níquel de Raney en presencia de amoníaco.

Se obtienen 13 g de amida bruta del ácido omega-amino caprílico.

5. EJEMPLO 3

30 g de éster metílico del seminitrilo subérico, obtenidos por hidrogenación del éster cianoheptadienoico, son tratados con 30 cc de una solución acuosa amoniacal al 30%.

10. Se recuperan 22 g de amida del seminitrilo subérico, del punto de fusión 76-77°C. La amida así obtenida es mezclada con 200 g de dioxano e hidrogenada en 2 g de níquel de Raney en presencia de 8 g de NH₃. Por concentración y adición de éter etílico a la solución de dioxano, se separan 16,5 g de amida del ácido omega-aminocaprílico bruta (punto de fusión 15. 70,5-62,5°C). Por concentración ulterior se obtiene 4 g más del producto, que tiene un punto de fusión 65-70°C.

EJEMPLO 4

20. El éster metílico del seminitrilo subérico es empleado como en el ejemplo precedente, pero operando en un autoclave agitado bajo presión de amoníaco a 70°C durante 6 horas.

Partiendo de 30 g de éster, se emplean 36 g de solución amoniacal al 30% y amoníaco gaseoso (presión de la mezcla a 25°C: 4 atm).

25. El producto así obtenido es una fase homogénea el cual, por simple frotación o diseminación, cristaliza como masa blanca, que consiste de amida del seminitrilo subérico que, después de filtración y secado, pesa 25 g. Su punto de fusión es 74-75°C.

30. Por cristalización de alcohol-benceno el punto de fusión se eleva a 77-78°C. Por hidrogenación en dioxano, como en el ejemplo precedente, se recuperan 17,5 g de amida del áci

251102



do omega-aminocaprílico.

EJEMPLO 5

5. Se tratan 30 g de éster metílico del ácido cianohepta
dienoico como en el ejemplo precedente con una solución amo-
niacal al 30%. La amida del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico
así obtenida es hidrogenada sobre paladio en dioxano a 40°C,
bajo una presión de hidrógeno de 40 atm.

10. La solución es filtrada y, sin separar el producto,
éste es hidrogenado de nuevo por adición de amoníaco y níquel
de Raney, a 100°C, bajo una presión de hidrógeno de 40 atm.

De la solución concentrada, se obtienen 18 g de ami-
da bruta del ácido omega-aminocaprílico.

EJEMPLO 6

15. La operación es efectuada como en el ejemplo prece-
dente pero empleando, en lugar de paladio, el mismo cataliza-
dor a base de níquel, igual al que se usa para la segunda fa-
se de hidrogenación.

20. En una simple operación puede obtenerse así 17,5 g de
amida bruta del ácido omega-amino-caprílico, partiendo de 22
g de amida del ácido ciano-heptadienoico, 150 cc de dioxano,
6 g de amoníaco y 3 cc de níquel de Raney, a 100°C durante
3,5 horas.

EJEMPLO 7

25. La amida del seminitrilo subérico es preparada como
se describe en los ejemplos precedentes.

La hidrogenación, sin embargo, es efectuada en tetra-
hidrofurano, a 100°C, bajo 60 atm de hidrógeno sobre níquel
de Raney.

30. Partiendo de 8 g de amida del seminitrilo subérico,
se recuperan 7 g de amida del ácido aminocaprílico (punto de



251102

fusión 67-72°C).

E J E M P L O 8

La amida del seminitrilo subérico es preparada como se describe en los ejemplos precedentes.

5. La hidrogenación, no obstante, es efectuada en alcohol metílico a 100°C, bajo 60 atm de hidrógeno.

El alcohol metílico es separado por destilación y el producto es cristalizado de dioxano.

E J E M P L O 9

10. Se introducen en un tubo de vidrio 10,1 g de éster metílico del seminitrilo subérico con 10 cc de solución amoniacal al 30% y 10 cc de NH₃ líquida. Después de 12 días la NH₃ es descargada y la solución es filtrada.

15. El residuo secado pesa 8,900 g y tiene un punto de fusión de 76,5-77,5°C.

La amida del seminitrilo subérico es reducida en dioxano con H₂ bajo una presión de 50 atm, a 90°C, en presencia de 1 cc de níquel de Raney humedecido. Duración de la reacción : 6 horas.

20. Por concentración del disolvente, se obtienen pequeños cristales blancos de la amida omega-amino-caprílica que, después de lavados con éter etílico y secados al vacío, pesan 6,7 g (punto de fusión 71-73°C).

25. Del disolvente de la cristalización, por ulterior concentración, se recupera una masa blanca de amida, que tiene un punto de fusión de 67-71°C y suma 1.7 g.

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, rea-



lizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

5. Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 11 605 del 29 de Julio de 1958:

1. Procedimiento para preparar la amida del ácido omega-aminocaprílico del éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico, caracterizado porque dicho éster es tratado con amoníaco a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C, obteniéndose así la amida 7-ciano-2,5-heptadienoica, la cual, hidrogenada en presencia de catalizadores de hidrogenación, preferiblemente paladio, a una temperatura comprendida entre 0 y 120°C, en solución alcohólica, hidroalcohólica, etérea o cetónica, es transformada en la amida del seminitrilo subérico, cuya hidrogenación en presencia de amoníaco y catalizadores de hidrogenación, preferiblemente níquel de Raney o cobalto, en disolventes inertes como éteres alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, a una temperatura comprendida entre 60 y 120°C, conduce a la formación de la amida del ácido omega-amino-caprílico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la amida del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico es hidrogenada sin separar la amida del seminitrilo, subérico

251102 28



un producto intermediario, operando con dos catalizadores diferentes en la fase de hidrogenación del doble enlace y en la de hidrogenación del grupo CN, respectivamente.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la amida del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico es hidrogenada en una sola operación en presencia de amoníaco y de catalizadores de hidrogenación, preferiblemente de níquel de Raney y cobalto.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que una variante del mismo es caracterizada porque la amida del seminitrilo subérico es preparada, partiendo del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico, hidrogenándolo en presencia de paladio como catalizador, y haciendo reaccionar con amoníaco el éster de nitrilo del seminitrilo subérico así obtenido,
15. a temperatura comprendida entre 0° y 140°C, preferiblemente con amoníaco bajo presión.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amida del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico es preparada partiendo del éster metílico bruto del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico, tal como es obtenido por síntesis del clorocianobuteno, acetileno y monóxido de carbono.
25. 6. Procedimiento para preparar la amida del ácido omega-aminocaprílico del éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Julio de 1959.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Química.

P. a.

J. A. JAIMÉ ISERÀ