

280299

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España,
a favor de
Hibernia-Chemie Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
- sociedad alemana -

residente en

Wanne-Eickel - Alemania -
Hiberniastrasse nº 43

por:

• PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS ORGANICOS •

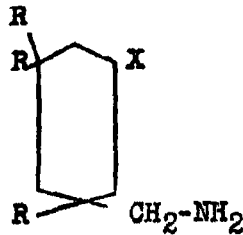
INVENTORES: Dr. Karl Schmitt (
 Dr. Josef Disteldorf (- alemanes -
 Werner Hubel (

PRIORIDAD: Solicitud patente alemana H 43916 IVb/180 del 18 de
 Octubre de 1.961.



280299

Se ha hallado que a partir de 3-cian-3,3,5-trialquilciclohexanona, por hidratación en presencia de amoníaco, puede llegarse a nuevos compuestos de la fórmula general



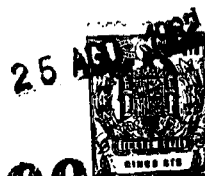
5 donde R puede significar grupos iguales o diferentes de alquilo, especialmente grupos de metilo, y el grupo funcional X puede ser un resto de amino o de hidroxilo. Por elección de las condiciones puede obtenerse en ello uno u otro producto de reacción de un modo ampliamente selectivo y ante todo en rendimientos muy elevados. El hecho de que la reacción pueda ejecutarse tan lizamente debe achacarse ante todo a la estabilidad de la molécula fundamental, en especial condicionada por la disposición en el anillo. También representa un papel importante el catalizador utilizado. De la composición del producto de reacción, al lado de otros factores, es especialmente responsable el contenido de amoníaco en la mezcla de reacción, y esto de tal modo que con participación decreciente de amoníaco la reacción transcurre a favor del aminealcohol, mientras que con participación aumentada del amoníaco se forma preferentemente la diamina.

10

15

20

Ambos productos poseen una serie de excelentes propiedades, especialmente para la representación de altos



280299

polímeros que se diferencian muy esencial y ventajosamente de los materiales artificiales hasta ahora conocidos.

Es importante aquí el alto grado de pureza de los monómeros básicos, que puede alcanzarse sin dificultad por razón de las buenas condiciones de reacción pero también ante todo por la favorable separación destilativa en la elaboración del producto crudo.

La hidratación puede ejecutarse tanto en la carga, como también en funcionamiento continuo. Utilizando el catalizador que todavía tiene que ser descrito, la temperatura óptima para la obtención de ambas sustancias está situada entre aproximadamente 50 y 150°C, pero preferentemente entre aproximadamente 70 y 130°C. Mientras que en general la reacción transcurre más rápidamente con alta presión, en esto hay que cuidar que la presión parcial del hidrógeno adecuadamente no baje de 50 at. Para la preparación del aminealcohol resultan favorables adiciones de NH_3 de aproximadamente 1 mol/3 hasta 10 mol de cetonitrilo, mientras que para la obtención de la diamina son adecuados aproximadamente 10 - 30 mol NH_3 /mol de cetonitrilo. Naturalmente, según los requisitos impuestos al producto final puede trabajarse también en las zonas intermedias, inferiores o superiores.

Entran en consideración como contactos todos los catalizadores utilizables para las reacciones de hidratación. De estos entran en consideración especialmente los contactos conteniendo Fe, Co y Ni, eventualmente con adiciones, sobre soportes etc. Ha demostrado ser excelente ante



230299

todo cobalto sobre Kieselgur de acuerdo con el contacto usual en el procedimiento Fischer Tropsch. El componente de metal está situado en este adecuadamente en la zona entre 10 á 40% de peso referido a la cantidad total de contacto.

6 La 3-cian-3,,3,5-trialquiloiciclohexanona que entra en consideración como producto de partida, se prepara a partir de isoforona y ácido prúsico. Este procedimiento puede tener lugar de diferentes maneras. Por ejemplo, es posible preparar previamente isoforona junto con cianuro de sodio, 10 metanol y agua y dejar gotear en esta mezcla ácido acético glacial, liberándose entónces ácido prúsico. Entónces se produce el nitrilo deseado. También puede trabajarse a temperaturas aumentadas entre 125 y 275°, preparándose primeramente la cetona junto con álcali y agregando seguidamente ácido 15 prúsico a gotas. Es especialmente ventajoso un método de trabajo, en el que se conduce isoforona y ácido prúsico por encima de un catalizador alcalino aplicado sobre soportes fijos (per ejemplo NaOH sobre trozos de arcilla), introduciéndose el ácido prúsico en cantidades que no sobrepasan aproximadamente 10% de peso de la mezcla total de reacción. En ello no 20 se necesita utilizar ningún disolvente. El alcance de temperatura está situado aproximadamente entre 50 y 350°.

25 El método mestrado por el presente invento tiene una importancia fundamental. Si bien es conocido poder hidratar cetonitrilos, pero en el caso especial sin embargo no se ha conseguido hidratar γ -cetonitrilos, ya que en comparación a otros cetonitrilos tiene una considerable ten-



25

280200

dencia a la disociación de HCN. Estos fenómenos pueden evitarse, sin embargo, bajo las condiciones especiales del procedimiento según el invento.

El procedimiento puede realizarse adecuadamente en presencia de disolventes orgánicos. Para esto entran en consideración ante todo alcoholes como alcohol metílico, etílico, etc. además de éter, pero también en general hidrocarburos como por ejemplo ciclohexanona o semejantes.

EJEMPLO 1

En un autoclave de 2 l se llenaron 330 g (2 mol) de 3-cian-3,3,5-trimetilciclohexanona (I) (punto de solidificación 70°C) 300 ccm. de metanol, 300 ccm. de amoniaco líquido y 30 g de un contacto de cobalte previamente reducido, triturado (33% Co sobre Kieselgur). En el autoclave se comprimió hidrógeno hasta 150 atm de sobrepresión, seguidamente se calentó a 120°C. La absorción de hidrógeno estuvo terminada después de 2 horas. La mezcla de reacción, después de enfriarse se separó filtrando desde el contacto, se evaporaron metanol y pequeñas cantidades de agua, el residuo se destiló al vacío. Las fracciones principales fueron:

- 1. $Kp_{18} = 78 - 79^{\circ}C$ 2,4% de peso $n_{D_{20}}^{20} = 1,4742$ (imina)
 - 2. $Kp_{2,5} = 113 - 113,7^{\circ}C$ 81,4% " " $n_{D_{20}} = 1,4888$ (diamina)
 - 3. $Kp_{1,6} = 135 - 136^{\circ}C$ 9,4% " " $n_D = 1,4933$ (amino alcohol)
- Residuo de destilación 4,7% de peso.

EJEMPLO 2

En un autoclave de 2 l se hidrataron 330 g (2 mol) del cetonitrilo I en presencia de 8,5 g de amoniaco



25
280299

y 35 g del contacto descrito en el ejemplo 1 a 1100C y 150 atm de sobrepresión. La elaboración destilativa dió por resultado

6,2 % de peso de diamina

83,0 % de peso de aminoalcohol.

EJEMPLO 3

En un horno de galería V₂A de 0,5 l, lleno de 450 ccm. de contacto de cobalto comprimido en tabletas (véase ejemplo 1) que había sido previamente reducido a 400°C se bombearon a 1250C y 120 atm de sobrepresión.

a) 50 ccm de una solución metanólica del cetonitrilo I (110 g I), 100 ml de metanol y 25 ccm de amoniaco líquido;

b) 25 ccm del producto I previamente calentado y 25 ccm de amoniaco per hora.

Al mismo tiempo se hicieron pasar 200 l de hidrógeno por hora.

La elaboración dió por resultado:

a) 79,5 % de peso de diamina

10,3 % " " de aminoalcohol

b) 72,8 % " " de diamina

14,0 % " " de aminoalcohol

.....

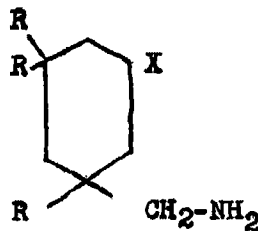


N O T A

=====

La presente patente de Invención consta de las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de productos orgánicos de la fórmula



5 donde R significa grupos iguales o diferentes de alquilo, especialmente grupos de metilo, y el grupo funcional X significa un resto amino o hidroxilo, caracterizado porque se hace reaccionar 3,cian-3,3,5-trialquilciclohexanona por hidratación en presencia de amoniacó.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean contactos conteniendo hierro, cobalto o níquel.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como contacto el cobalto precipitado sobre Kieselgur.

4.- Procedimiento para la preparación de productos orgánicos.

20 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la que consta de siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 AGO. 1962

CARLOS ROEB