



288896

288896

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

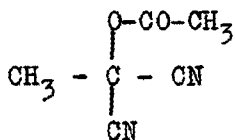
a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-ACETOXI-1,1-DICIANOETANO".

Memoria descriptiva

Se conocen varios procedimientos por los cuales puede obtenerse 1-acetoxi-1,1-dicianoetano de la fórmula



Así, este compuesto se forma por reacción de 2 moles de cetena con 2 moles de ácido cianhídrico o - con formación de 1 mol de agua - por transformación de 1 mol de anhídrido de ácido acético con 2 moles de ácido cianhídrico. Además, se puede transformar con cianuro de cobre cloruro puro de acetilo en nitrilo de ácido pirú



288896

vico y someter este nitrilo a una dimerización prolongada (de hasta 3 días de duración), dimerizándose el mismo en l-acetoxi-1,1-dicianoetano. Todos estos procedimientos tienen, sin embargo, el inconveniente de requerir como materias iniciales ácido cianhídrico o cianuro de cobre, por lo cual son bastante caros.

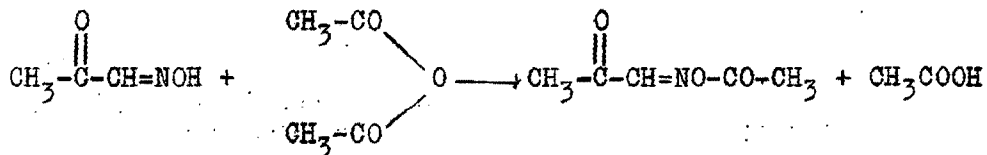
Ahora bien, se ha comprobado que puede obtenerse l-acetoxi-1,1-dicianoetano de manera sencilla y sin el empleo de ácido cianhídrico o cianuros transformando oximinoacetona con cantidades aproximadamente equimolares de un medio deshidratante y con un catalizador básico y aislando, preferiblemente por destilación a presión disminuída, el l-acetoxi-1,1-dicianoetano que se ha formado. En esta reacción, la oximinoacetona, fácilmente accesible industrialmente a su vez por la acción de gases nitrosos sobre acetona, pierde primero 1 mol de agua, y el catalizador básico dimeriza luego en l-acetoxi-1,1-dicianoetano el producto de deshidratación, que se forma como producto intermedio.

Como medio deshidratante es adecuada, en principio, una entera serie de materias distintas, como óxidos de fósforo, cloruro de tionilo, cloruro de acetilo, cetena y anhídridos sencillos o mixtos, preferiblemente de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores. Es particularmente adecuado el anhídrido de ácido acético, ya que puede mantenerse particularmente pequeña toda indeseable formación de productos secundarios al trabajar con esta materia. El ventajoso efecto del anhídrido de ácido acético es debido a que éste combina el agua separada en fase primaria de la oximinoacetona con una rapidez tal que a la misma no le queda posibilidad alguna de poner en libertad por hidrólisis en el producto intermedio, ácido cianhídrico. Investigaciones del modo cómo actúa el anhídrido de ácido acético revelaron que primero se acetiliza la oximinoacetona y, luego la acetiloximinoacetona se descompone en nitrilo de

288896



ácido pirúvico y ácido acético:



45



En esta transformación, no aparece agua libre alguna. La acetiloximinoacetona es un nuevo compuesto y, de desearse así, puede ser aislado en forma pura sometiendo a una destilación a presión disminuída la mezcla de reacción.

50

Los medios deshidratantes son empleados con preferencia en cantidades aproximadamente equimolares, referidas a la oximinoacetona empleada. Aun cuando, en principio, es también posible trabajar con un exceso o una deficiencia de medios deshidratantes, ello, naturalmente, no se prefiere por razones económicas.

55

Como catalizadores, son adecuados unos compuestos, particularmente orgánicos, que actúan de forma ligeramente básica. Por consiguiente, son adecuadas ante todo las aminas terciarias, cuyo átomo de nitrógeno de la amina puede estar combinado acíclicamente o cíclicamente. Las aminas adecuadas, en las cuales el átomo de nitrógeno de la amina está combinado acíclicamente, se derivan de alquilaminas primarias de cadena recta o ramificada con 1 hasta, preferiblemente, 20 átomos de C, pero también, por ejemplo, de bencilamina, ciclohexilamina, anilina, alfa-naftilamina, beta-naftilamina y homólogos inferiores de estos compuestos. Los átomos de hidrógeno del grupo amínico están sustituidos por restos iguales o distintos de hidrocarburos, y especialmente por grupos alquílicos inferiores con 1 a 4 átomos de C, pero también, por ejemplo, por restos de bencilo, de ciclohexilo o de fenilo. Menciónense como ejemplos; trietilamina, dietil-n-butilamina, trihexilamina, 1-dimetil

65

70



-4- 288896

aminooctadecano, N-dimetilbencilamina, N-dietilciclohexilamina, N-dimetil- y N-dietilanilina, N-dimetil- y N-dietil-alfa-naftilamina, N-dimetil- y N-dietil-beta-naftilamina, y otros. Estos compuestos pueden también contener, además del grupo amínico terciario, otros grupos funcionales. Así, por ejemplo, son adecuados también el 2-acetaminoetanol, el ácido N-dimetil- y N-dietilaminoacético, así como sus sales. Aminas adecuadas, en las cuales el átomo de nitrógeno de amina está combinado cíclicamente, son por ejemplo la piridina así como la alfa, beta y gama-picolina. Son, además, adecuadas la trifenilfosfina y otras fosfinas alquiladas y ariladas, y además las sales de amonio, por ejemplo el acetato de amonio, pero también otras sales del ácido acético, particularmente los acetatos alcalinos. Pueden también emplearse mezclas de los compuestos mencionados. También han dado resultados particularmente buenos la N-dietil-alfa-naftilamina, la N-dietil-beta-naftilamina, la piridina y la trifenilfosfina.

Se emplean los catalizadores en cantidades de 0,1-10%, y preferiblemente de 1-5%, referidas al peso de la oximinoacetona empleada.

Las temperaturas de reacción se encuentran, a presión normal, entre 50° C y el punto de ebullición de la solución. En efecto, se comprobó que la temperatura es de importancia decisiva para la velocidad de la dimerización. Cuanto más baja se mantiene la temperatura, tanto más lentamente se desarrolla la dimerización en l-acetoxi-1,1-dicianoetano del cianuro de acetilo que hay que aceptar como producto intermedio. Mientras que, a temperatura ambiente, se necesitan exactamente tres días para la dimerización de cianuro de acetilo puro, para obtener buenos rendimientos de l-acetoxi-1,1-dicianoetano, estos rendimientos no sólo se alcanzan sino que incluso se superan después de 45 minutos si se trabaja a una tempe

288896



ratura aumentada de aproximadamente 70° C. Es decisivo en ello el que no se produzca la aumentada formación de productos secundarios, que es en sí de esperar con el aumento de temperatura.

105 Aun cuando se prefiere trabajar a presión atmosférica, se puede en principio trabajar también a presiones moderadamente elevadas, por ejemplo a presiones de hasta 10 atmósferas. También en estos casos bastan temperaturas de reacción comprendidas entre 50 y aproximadamente 130° C.

110 El procedimiento puede ser aplicado calentando con reflujo cantidades aproximadamente equimolares de oximinoacetona y de un medio deshidratante, particularmente anhídrido de ácido acético, durante un mínimum de 5 minutos, pero mejor de 15 a 90 minutos, y preferiblemente de 30 a 60 minutos, enfriando luego la mezcla de reacción a 50° C aproximadamente, y ventajosamente a 70° C aproximadamente, añadiendo luego el catalizador básico, calentando luego nuevamente durante un mínimum de 5 minutos, pero mejor de 30 a 90 minutos y ventajosamente de 40 a 50 minutos, a temperaturas comprendidas entre 50 y 120° C, y preferiblemente de 60 a 80° C., y obteniendo por fin, por destilación a presión disminuída, el 1-acetoxi-1,1-dicianoetano que se ha formado. La dimerización deseada se verifica sorprendentemente ya en la solución acética fuertemente diluída que se produce entonces.

125 Otra posibilidad de ejecución del procedimiento, según la cual se obtienen en la mayoría de los casos productos todavía más puros, consiste en calentarse hasta la ebullición la mezcla constituída por oximinoacetona y el medio deshidratante, particularmente anhídrido de ácido acético, dondensarse los vapores que pasan, agregarse al producto de destilación obtenido el catalizador y obtenerse por destilación, preferiblemente a presión disminuída, el 1-acetoxi-1,1-dicianoetano que se ha formado. En detalle, se ca-

130

-6- 28889



135 lientan para ello cantidades aproximadamente equimolares de oximi-
noacetona y de anhídrido de ácido acético, y se destilan los pro-
ductos cianuro de acetilo, ácido acético y ácido cianhídrico, que
así se forman, de manera continua, durante el calentamiento, reco-
140 giéndoselos en un primer balón precalentado a 30-50º C. El calen-
tamiento de este balón hace que el ácido cianhídrico pueda ser se-
parado inmediatamente del resto del producto de destilación y con-
densado separadamente en un segundo balón. En este caso, el cata-
lizador, una vez concluída la destilación del ácido cianhídrico,
145 es añadido al producto de destilación del primer balón, que luego
se calienta durante 30-90 minutos, y preferiblemente unos 45 minu-
tos, a 60-120º C aproximadamente, y preferiblemente 70º C. aproxi-
madamente. Luego se somete el líquido del primer balón a destila-
ción a presión disminuída, obteniendo así, además de ácido acéti-
co, 1-acetoxi-1,1-dicianoetano con rendimientos del 60-70%, refe-
ridos a la oximinoacetona empleada.

150 El 1-acetoxi-1,1-dicianoetano es un importante producto pre-
liminar para la obtención del 1,1-dicianoetileno (cianuro de vini-
lideno), que polimeriza con gran facilidad y que, en su forma po-
límica, ha encontrado gran aplicación para la obtención de fibras
y de resinas artificiales.

Ejemplo 1

155 Se calientan durante 60 minutos, con reflujo, 50 g de oximi-
noacetona al 90% y 60 g de anhídrido de ácido acético. Después de
añadir 4 g de N-dietil-alfa-naftilamina, se calienta otros 50 mi-
nutos a 80º C y se destila luego a presión disminuída. El 1-aceto-
xi-1,1-dicianoetano destila a 65º/2 Torr.

Rendimiento: 19,6 g (55% de la teoría, referido a oximinoace-
tona).

160 Punto de fusión: 67º C.

288896



Si se realiza la transformación entre oximinoacetona y anhídrido de ácido acético a 65º aproximadamente y se destila la mezcla de reacción a presión reducida, se obtiene, después de una cabeza de destilación de ácido acético, acetiloximinoacetona (p.e. 65º C/6 Torr.), que se purifica por destilación fraccionada.

Análisis: $C_5H_7NO_3$

Mol C H N O

Cálculo : 129 46,4 5,8 10,7 37,2

Hallazgo : 134 46,5 5,4 10,7 37,3

Ejemplo 2

170 Se calientan 50 g de oximinoacetona al 90% juntamente con 60 g de anhídrido de ácido acético y se pasan de manera continua los productos de reacción ácido acético y cianuro de acetilo, que se forman, a un primer balón precalentado a 50º C. Este balón está también previsto de un puente de destilación por el cual el ácido cianhídrico es destilado a un segundo balón enfriado. Se obtienen 3,4 g de ácido cianhídrico puro, correspondientes al 23% de la teoría, referido a oximinoacetona. Se quita luego el balón del ácido cianhídrido. Se añaden 4 g de N-dietil-alfa-naftilamina al producto de destilación del primer balón, constituido por ácido acético y cianuro de acetilo. Se calienta luego la mezcla durante 45 minutos a 70º C y, a continuación, se destila a presión disminuída. Se obtienen 24,5 g de 1-acetoxi-1,1-dicianoetano, correspondientes al 69% de la teoría, referido a la oximinoacetona. Punto de fusión 68º C.

185 La Tabla siguiente indica los resultados de ensayos en los cuales se trabajó como en el ejemplo 2, pero empleando cantidades iguales de distintos catalizadores.

- 8 - 288896



Catalizador	Rendimiento de 1-acetoxi-1,1-dicianoetano
190 Trifenilfosfina	21,5 g = 61 %
2-acetaminoetanol	14,8 g = 42 %
N-dimetilanilina	15,9 g = 45 %
N-dimetil-alfa-naftilamina	20,1 g = 57 %
N-dimetil-beta-naftilamina	16,2 g = 46 %
195 N-dimetilbencilamina	14,6 g = 41 %
1-dimetilamino-octadecano	16,2 g = 46 %
Piridina	24,5 g = 69 %

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 14 de Junio de 1962, bajo el número F 37 060 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de 1-acetoxi-1,1-dicianoetano, caracterizado por transformarse oximinoacetona con cantidades aproximadamente equimolares de un medio deshidratante y con un catalizador básico a temperaturas superiores a 50º C, y aislarse, preferiblemente por destilación a presión disminuída, el 1-acetoxi-1,1-dicianoetano así obtenido.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por calentarse primero hasta la ebullición la oximinoacetona y el medio deshidratante, dejarse luego enfriar la mezcla hasta 50º C a lo sumo, añadirse a la mezcla enfriada el catalizador, mantenerse la mezcla durante cuando menos 5 minutos sobre una temperatura comprendida entre 50º y 120º C y aislarse luego, por destilación a presión disminuída, la 1-acetoxi-1,1-dicianoetano.

288896



220 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por calentarse hasta la ebullición la mezcla constituida por oximinoacetona y el medio deshidratante, por destilarse y condensarse los vapores, adicionarse con el catalizador el producto de destilación obtenido y aislarse, por destilación a presión disminuida, el 1-acetoxi-1,1-dicianoetano así obtenido.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por emplearse como medio deshidratante anhídrido de ácido acético.

225 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por emplearse como catalizador básico N-dietil-alfa-naftilamina, N-dietil-beta-naftilamina, piridina o trifenilfosfina.

6). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-ACETOXI-1,1-DICIANOETANO.

230 Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus hojas.

Madrid, a 10 de Junio de 1963