

23 JUN



990230

PATENTE DE INVENCION

Cas M 53.

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de  $\omega$ -lactama  
con más de 6 átomos de carbono en el anillo"

*Solicitante:* SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI  
VISCOSA S.p.A., entidad italiana residente en Via Cer  
naia, 8, MILAN, Italia.

En la Patente española No. 252,392,  
se ha descrito cómo es posible transformar en  
 $\epsilon$ -caprolactama los ácidos ciclohexanocarboxí  
licos y sus derivados funcionales, o ketonas,  
5. en los que, por lo menos, un residuo ciclohexi-

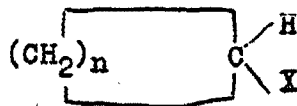


9 0230

lo está directamente unido al grupo carbonílico, tratándolos con compuestos que ceden iones NO en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub>.

5. Sin embargo, hasta ahora, estos procedimientos se han utilizado exclusivamente para la preparación de ε-caprolactama partiendo de compuestos ciclohexílicos.

10. Se ha descubierto que se obtienen ω-lactamas correspondientes, empleando como productos de partida compuestos de fórmula general

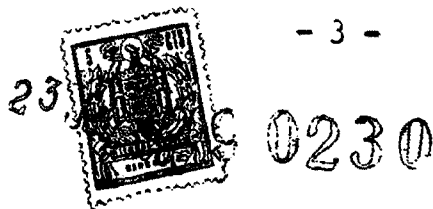


15. en la que n = 5, y en especial, comprendido entre 6 y 12, y X es un grupo carboxílico o un derivado funcional del mismo, o bien compuestos de fórmula general



20. en la que n = 5, en especial de 6 a 12, e Y es un residuo alquílico o arílico, y tratando dichos compuestos con sustancias que cedan iones NO en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub>. Los compuestos adecuados para transformar en lactama son, por consiguiente, compuestos cicloalifáticos con un átomo de hidrógeno sustituido y en los que el número de átomos de carbono que forman el anillo, es superior a 6.

30. Los compuestos portadores de iones NO pueden emplearse como para la preparación de la caprolactama, sulfato de nitrosilo, su anhídri-



do, cloruro de nitrosilo o anhídrido nitroso -  
( $N_2O_3$ ).

5. La relación molar entre compuesto portador de iones NO y anillo cicloalifático, puede variar entre 1:1 y 1:10 y, con preferencia, entre 1:1 y 1:2. La reacción puede aplicarse también con un exceso de compuesto introductor de iones NO en el compuesto ciclohexílico, pero en este caso los rendimientos son inferiores -
10. a los que se obtienen cuando se trabaja con la relación 1:1.

15. La relación molar entre NO y ácido sulfúrico, varía entre 1:2 y 1:4, y para determinar la cantidad de ácido sulfúrico necesaria, hay que tener en cuenta todos los compuestos de que este ácido puede derivarse ( $SO_3$ ,  $NOOSO_3H$ , etc). Es también posible emplear una cantidad de ácido sulfúrico mayor, pero esto no proporciona ventaja alguna.

20. Las condiciones de reacción tales como la temperatura ( $-5^{\circ}$  a  $120^{\circ}C$ ) a que se realiza la transformación de estos compuestos, son iguales a las adoptadas para la transformación de los compuestos ciclohexílicos en  $\epsilon$ -caprolactama. Su transformación se realiza sorprendentemente con mayor facilidad todavía.

30. Como para los derivados ciclohexílicos, la reacción puede realizarse ventajosamente en presencia de disolvente orgánicos o inorgánicos, fácilmente evaporables, inertes con



290230

- respecto a los reactivos separados y a la mezcla de reacción, tales como heptano, ciclohexano, tetracloruro de carbono y anhídrido sulfúrico. Como se ha descrito en la Patente citada, es también ventajoso -especialmente cuando se trabaja con cantidades mayores- realizar la reacción en presencia de una mezcla ya sometida a la reacción, que sirve como diluyente.
- 5.
10. Es sabido que incluso con las  $\omega$ -lactamas de más de 6 átomos de carbono en el anillo, pueden prepararse poliamidas transformables en fibra.
- La preparación de estas  $\omega$ -lactamas,
15. se describe en los Ejemplos siguientes:
- EJEMPLO 1 - El ácido ciclododecanmonocarboxílico (punto de fusión 96,5 -97°C) empleado para la aplicación de este -Ejemplo, se ha obtenido por "hidroformilación" (Houben-Weyl VII<sub>1</sub>, pag 55 y siguientes) del ciclododecano y oxidación sucesiva con óxido de plata del formilciclododecano formado - (Kp:<sup>3,5</sup>:113 - 116°C) de acuerdo con métodos en esencia conocidos.
- 20.
25. Se introducen en un matraz provisto de agitador, embudo de goteo, termómetro y refrigerante cíclico, 55,2 g de ácido ciclododecanmonocarboxílico (0,26 ml) disueltos en 100 cc de ciclohexano.
30. A la solución así obtenida, se ha-

23 JUL  - 5 - 0230

cen gotear 28,9 g de "oleum" (ácido sulfúrico fumante o de Nordhausen) al 32 %, en el periodo de 10 minutos, agitando, y enfriando desde el exterior, para que la temperatura se mantenga entre 10 y 15°C. Después de haber introducido todo el oleum, se interrumpe la refrigeración y se calienta hasta la temperatura de 68°C.

A la mezcla se hacen gotear, siempre con agitación, 40,6 g de una solución al 50 % de sulfato de nitrosilo ( $\text{NO} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ ) en ácido sulfúrico concentrado (correspondientes a 0,16 mol de sulfato de nitrosilo) de tal modo que al desarrollarse inmediatamente la reacción exotérmica, la temperatura no rebase los 75°C. Simultáneamente con el desarrollo de la reacción, se inicia el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ .

Se agita todavía durante 30 minutos. Al cabo de este período, la reacción se ha terminado prácticamente y se interrumpe el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ .

Se vierte el producto de reacción en 600 cc de hielo finamente machacado y se neutraliza toda la masa con solución acuosa de carbonato sódico al 10 % (pH=7).

Se añaden 100 cc de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y agua, cuando todavía existan sustancias no disueltas, hasta obtenerse dos capas limpias. En la capa acuosa se encuentra el ácido que no ha en



9 0230

trado en reacción (en forma de sal sódica) -  
que se hace precipitar acidificando. Después  
del secado, su peso es de 16,2 g.

- Después de evaporación del disolvente de la capa orgánica, se obtienen 30 g de  $\omega$ -laurilolactama, correspondientes al 95 % del teórico calculado en el sulfato de nitrosilo empleado, y al 82,2 % del teórico calculado en el ácido ciclododecanmonocarboxílico que ha entrado en reacción.

Después de la recristalización en metanol acuoso, la lactama blanquísima obtenida, funde a 152,5 - 153°C (temperatura no corregida).

15. EJEMPLO 2 - La ciclododecil-fenilketona, empleada como material de partida para este Ejemplo se ha obtenido del modo siguiente:

- Durante 2 horas se hacen hervir repetidamente, con 21 g de cloruro de tionilo, 25 g de ácido ciclododecanmonocarboxílico, disueltos en 50 cc de benzol. Después de la destilación del cloruro de tionilo en exceso y del benzol, a la presión de 12 mm de mercurio y a 130 - 137°C, destilan 25,5 g de cloruro del ácido ciclododecanmonocarboxílico (rendimiento, 93,7 % del teórico).

- A 25,5 g de cloruro de ácido ciclododecanmonocarboxílico, disueltos en 150 cc de benzol anhidro, se añaden, durante una ho

23



9 0230

- ra, 21 g de  $AlCl_3$  en pequeñas porciones, agitando y enfriando eventualmente de tal modo que la temperatura no rebase los  $30^{\circ}C$ . Se calienta la mezcla cíclicamente durante una hora y 45 minutos, después de lo cual se termina prácticamente el desprendimiento de ácido clorhídrico. Se deja enfriar, se vierte todo ello sobre una mezcla de 50 cc de ácido clorhídrico concentrado y 200 cc de hielo, y se extrae la masa con 250 cc de éter. Después de la evaporación del éter, quedan 29 g de ciclododecil-fenil-ketona bruta, que recristalizados en etanol, proporcionan 26 g de ketona pura, de punto de fusión  $81 - 82^{\circ}C$  (rendimiento, 86,4 % del teórico).
5. y 45 minutos, después de lo cual se termina -  
prácticamente el desprendimiento de ácido clor-  
hídrico. Se deja enfriar, se vierte todo ello  
sobre una mezcla de 50 cc de ácido clorhídrico  
concentrado y 200 cc de hielo, y se extrae la  
masa con 250 cc de éter. Después de la evapora-  
ción del éter, quedan 29 g de ciclododecil-fe-  
nil-ketona bruta, que recristalizados en eta-  
nol, proporcionan 26 g de ketona pura, de pun-  
to de fusión  $81 - 82^{\circ}C$  (rendimiento, 86,4 % -  
del teórico).

- Se disuelven en 90 cc de ciclohexano y se calientan hasta  $70^{\circ}C$ , 19,9 g (73 milimol) de ciclododecil-fenil-ketona. A la solución así obtenida se hacen gotear 17,8 g de una solución al 50 % de sulfato de nitrosilo en ácido sulfúrico concentrado al que se juntan 2,5 g de oleum al 32 %, en el período de 45 minutos y agitando de tal modo que la mezcla conserve una temperatura de  $70 - 75^{\circ}C$ . Eventualmente, puede regularse también la temperatura enfriando el recipiente de reacción desde el exterior. Se continúa agitando durante otros 15 minutos, se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, y se vierte la mezcla sobre hielo.
10. Se neutraliza toda la masa con solución de



23

290230

carbonato sódico al 10 %, se extrae con cloruro de metileno y se solidifica el extracto, - evaporando el disolvente.

- De este modo se obtienen 13,5 g de
5. lactama bruta, de punto de fusión 144 - 146°C, cuyo contenido de lactama, determinado sobre la base del contenido de nitrógeno, es del 89,5 %. Esto corresponde a un rendimiento de 12,1 g de lactama pura, o sea del 83,8 % calculado sobre la ketona empleada, y del 87,5 % -
10. calculado sobre el sulfato de nitrosilo utilizado. La lactama pura recristalizada en metanol acuoso, funde a 152,5 - 153°C (temperatura no corregida).
15. Se acidifican con ácido clorhídrico las aguas extraídas con cloruro de metileno y se separa el ácido benzoico que se forma y que, filtrado y secado pesa 8,15 g, correspondientes al 91,25 % del teórico.

20.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
25. susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia con fecha 31 de julio de 1.962 bajo el
30. nº 15387/62 acogiéndose, por lo tanto, a los

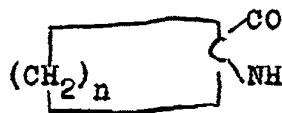
23 "



290230

beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento de preparación de  $\omega$ -lactama con más de 6 átomos de carbono en el anillo" ; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- "Procedimiento de preparación de  $\omega$ -lactama con más de 6 átomos de carbono en el anillo", de fórmula general



en la que  $n > 5$  caracterizado porque se tratan compuestos carbocíclicos de fórmula general

15.  $\text{(CH}_2\text{)}_n \begin{array}{l} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \text{X} \end{array}$

en la que  $n > 5$  y X es el grupo carboxílico o un derivado funcional del mismo, o compuestos carbocíclicos, de fórmula general

20.  $\text{(CH}_2\text{)}_n \begin{array}{l} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \text{CO. Y} \end{array}$

en la que  $n > 5$  e Y es un residuo alquílico o arílico, con sustancias que ceden iones  $\text{NO}_3^-$  en solución de ácido sulfúrico a temperaturas comprendidas entre  $-5^\circ\text{C}$  y  $+120^\circ\text{C}$ .

30. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado por realizarse la nitración en presencia de una cantidad de agua no superior al 15 %, calculado sobre la base de la cantidad total de ácido sulfúrico.



200230

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la nitración se realiza en ausencia de agua o en presencia de anhídrido sulfúrico.

5. 4ª.- "Procedimiento de preparación de  $\omega$ -lactama con más de 6 átomos de carbono en el anillo"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

10. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUL 1963

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE  
INDUSTRIA/APPLICAZIONI VISCOSA  
S.p.A.,

J. GOMEZ DEBEO Y NOZZE