

290945  
PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 22.071.

290945



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ciclooctilamina"

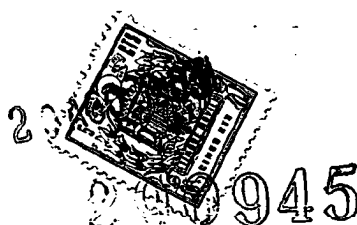
=====

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, Alemania.

=====

Es sabido que mediante reacción de hidrocarburos, que contienen un doble compuesto olefínico, con ácido cianhídrico en presencia de agentes condensantes fuertemente ácidos, se obtienen formamidas correspondientes

5. N-substituídas, que se dejan saponificar a las aminas



correspondientes.

Así por ejemplo se describe en la patente norteamericana Nº. 2.819.306 un procedimiento para la obtención de N-ciclohexilformamida, en el cual se hace reaccionar

5. 1 mol de ciclohexeno con un poco más de 1 mol de ácido cianhídrico en presencia de 1,5 hasta 2,5 moles de un ácido sulfúrico acuoso, que contiene 7 hasta 13 % de agua. En este caso el ácido cianhídrico se añade en porciones a una mezcla de ciclohexeno y ácido sulfúrico, y
10. se calienta la mezcla de reacción a unos 90° C. Después de neutralizar la mezcla de reacción se separa la N-ciclohexil-formamida. Cuando se emplea cicloocteno en lugar de ciclohexeno, se obtienen sólo trazas de ciclooctilamina.
15. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se obtiene ciclooctilamina, con muy buen rendimiento, mediante reacción de cicloocteno con ácido cianhídrico en presencia de 75 hasta 98 % de ácido sulfúrico con subsiguiente saponificación de la N-ciclooctilformamida que se ha formado, cuando se trabaja a temperaturas comprendidas entre 5 y 25°C., preferentemente entre 10 y 20°C. y se lleva cicloocteno, ácido cianhídrico y ácido sulfúrico en cantidades tales a la mezcla de reacción que la relación molar de cicloocteno: ácido cianhídrico: ácido sulfúrico es de 1:2 hasta 15:1,5 hasta 2, se saponifica
20. la N-ciclooctilformamida, según métodos ya conocidos, a la ciclooctilamina y luego se separa ésta.
- 25.

Es sorprendente que la presencia del ácido cianhídrico en exceso contrarresta la dimerización del cicloocteno al 1-ciclooctilcicloocteno, que se cataliza por

- 30.



ácido sulfúrico. Además es sorprendente que, a pesar de la presencia de ácido sulfúrico, se conserva el anillo ciclooctánico y que, debido al estrechamiento del anillo, no se forme el derivado isómero de ciclohexano más estable.

5. Cuando se trabaja en manera discontinua, se añade lentamente el cicloocteno a una mezcla previamente introducida del ácido sulfúrico y del ácido cianhídrico dentro de los límites de temperatura mencionados cuidando de que la mezcla de reacción se agite bien. Con ello se consigue que el ácido cianhídrico se halle siempre en exceso en la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción no ha de sobrepasar los 25°C. Después de añadir todo el cicloocteno a la mezcla de reacción, se mantiene la mezcla de reacción todavía, agitando bien, a aproximadamente la temperatura ambiente durante algunas horas. A continuación se añade agua a la mezcla de reacción, con lo cual ésta se calienta y la N-formil-ciclooctilamina, que se ha formado intermedariamente, se saponifica a la amina o a su sal ácida por ácido sulfúrico y al ácido fórmico.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Cuando se trabaja en manera continua, se añaden continuamente las sustancias de partida, en las relaciones cuantitativas indicadas, por ejemplo mediante un círculo mezclador, en el cual se hace circular la mezcla de reacción que contiene ácido cianhídrico todavía no transformado. Una cantidad de mezcla de reacción, que corresponde a la cantidad aportada, se sustrae continuamente y se lleva por 2 hasta 6 horas a un recipiente de permanencia que se mantiene a la temperatura de reacción.
- 30.



A continuación se añade agua a la mezcla de reacción. Esta se calienta en este caso y la N-formilciclooctilamina que se ha formado se saponifica a la amina o a su sal ácida por ácido sulfúrico y al ácido fórmico.

5. La elaboración de la mezcla de reacción puede efectuarse según métodos ya conocidos. Así por ejemplo, después de enfriar la mezcla de reacción, se puede añadir tanta lejía que la mezcla de reacción presente reacción alcalina, con lo cual se separa la amina como aceite. Mediante extracción de la capa acuosa con éter se obtiene la amina todavía disuelta en ella. Los extractos etéreos se reúne con la amina separada y se secan. Después de eliminar el éter se destila el residuo.

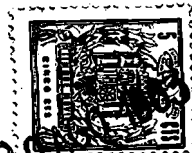
10. La ciclooctilamina obtenible según el procedimiento es un valioso producto intermedio para la preparación de medicamentos y productos fitosanitarios.

Las partes indicadas en los Ejemplos son partes en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

20. En una mezcla constituida por 436 partes de ácido sulfúrico al 88 % y 275 partes de ácido cianhídrico anhidro, se dejan caer a 15°C. y en el transcurso de 2 horas, con agitación enérgica, 220 partes de cicloocteno al 98 %, manteniendo exactamente la temperatura mediante enfriamiento exterior. Se produce rápidamente una solución limpia que se agita todavía durante 4 horas, con lo cual la temperatura se aumenta lentamente hasta los 20°C.

25. Al líquido de coloración ligeramente amarilla se le añaden 550 partes de agua y se destila el ácido cian-



290945

- hídrico en exceso. La formamida que se separa primeramente, entra en este caso, a 90°C., rápidamente en solución saponificándose a la amina o su sal ácida por ácido sulfúrico y al ácido fórmico. La solución limpia de coloración amarilla clara se enfría luego y se mezcla a 25°C. con sosa caústica en exceso. La amina que se separa se elimina y la lejía madre se extrae con éter. La amina eliminada y los extractos etéreos se reúnen, se secan y se destila de ellos el éter a baño maría. A partir de la amina bruta que queda se obtienen mediante destilación 237 partes en peso de ciclooctilamina purificada del p.e. 140 de 68 hasta 70°C. y de un número de aminas de 440. Según el análisis cromatográfico contiene 95 % de ciclooctilamina, el residuo está constituido por alfa-ciclohexiletilamina (3,5 %) y beta-ciclohexiletilamina (1,5 %).
- 5.
- 10.
- 15.

#### Ejemplo 2

- A una mezcla constituida por 436 partes en peso de ácido sulfúrico al 88 % y 530 partes en peso de ácido cianhídrico anhidro se añaden gota a gota, a 19-20°C. en el transcurso de 2 horas, 220 partes en peso de cicloocteno al 98 %. Se sigue agitando durante 4 horas a esta temperatura. Luego se añaden 800 partes en peso de agua y se elabora la mezcla de reacción como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen 227 partes en peso de mezcla amínica con un pe. de 75 - 78°C. a 14 Torr. El número de aminas es de 443. Según el cromatograma de los gases contienen 96,7 % de ciclooctilamina.
- 20.
- 25.

El rendimiento en ciclooctilamina es de 88,5 % del teórico, calculado sobre el cicloocteno empleado.

30.

#### Ejemplo 3



290945

- En una mezcla constituida por 436 partes en peso de ácido sulfúrico al 88 % y 120 partes en peso de ácido cianhídrico anhidro se dejan caer gota a gota, a 10° C. en el transcurso de 2 horas, 220 partes en peso de cicloocteno al 98 %. Se sigue agitando a 20° C. durante 4 horas. Luego se diluye con 500 partes en peso de agua y se elabora la mezcla de reacción como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen 232,4 partes en peso de mezcla amínica con un p.e. de 66-70° C. a 10 Torr. El número de aminas es de 442. Según el cromatograma de los gases está contenido en ella un 94 % de ciclooctilamina.

El rendimiento en ciclooctilamina es pues de un 88,4 % del teórico, calculado sobre cicloocteno empleado.

#### Ejemplo 4

15. A un círculo mezclador, que consta de una bomba centrífuga con una capacidad de 7 m<sup>3</sup>/hora y de un serpentín de 12 metros de largo, que está provisto de una camisa refrigeradora y cuyo contenido es de 40 litros, se aportan mediante la bomba por hora
20. 14,5 litros de cianógeno líquido (375 moles).  
10 " " cicloocteno al 98 % (73,5 moles).  
11 " " ácido sulfúrico acuoso al 88 %  
(150 moles)
25. La temperatura en el círculo mezclador es de 14-15° C., el tiempo medio de permanencia es de 70 min. En el punto más elevado del círculo mezclador se sustrae continuamente una cantidad de mezcla de reacción que corresponde a la cantidad aportada y se deja ésta aún durante 3 horas en un recipiente de permanencia. La elaboración se efectúa de la manera indicada en el Ejemplo 1,
- 30.



- obteniendo así 8,8 kgs/hora de una mezcla aminica con el número de aminas de 440. Esto corresponde a un rendimiento de 94 % del teórico calculado sobre el cicloocteno empleado. El contenido en ciclooctilamina es de 94,9 %, y la porción de aminas isómeras es de 5,1 %.
- 5.

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 susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 6 de septiembre de 1962, nº. 68.739, acogiéndose por lo tanto a los 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, sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CICLOOCTILAMINA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1a. "Procedimiento para la obtención de ciclooctilamina", mediante reacción de cicloocteno con ácido cianhídrico en presencia de ácido sulfúrico al 75 - 98 % y subsiguiente saponificación de la ciclooctilformamida que se ha formado, caracterizado por el hecho de que se trabaja a temperaturas comprendidas entre 5 y 25º C., preferentemente entre 10 y 20º C., y que se aportan cicloocteno, ácido cianhídrico y ácido sulfúrico a la mezcla de reacción en cantidades tales que la relación molar de cicloocteno : ácido cianhídrico : ácido sulfúrico

20  
290945

es de 1 : 2 hasta 15 : 1,5 hasta 2, que se saponifica, según métodos ya conocidos, la N-ciclooctilformamida que se forma, y que ésta se separa luego.

5. 2ª. "Procedimiento para la obtención de ciclooctilamina", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 AGO 1963

Madrid,

10.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ DE ARCO Y MORA