



297204

## memoria descriptiva

CLASE DE  
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION,

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

INVENTA A. G. für FORSCHUNG und PATENTVERWERTUNG,  
-sociedad suiza-

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

ZURICH - 25 (Suiza)  
Stampfenbachstrasse, 38,

OBJETO

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION DE W-LACTA  
MOS.

Inventor: Habs-Joachim SCHULTZE -suizo-,

PRIORIDAD, sol.pte.Suiza No. 2870/63 del día 6-3-1963.

Bat.-



864

297204

1

1  
5  
10  
15  
20  
25

Es conocido que, por reacción de carbonácidos cicloalifáticos del tipo de ácido hexahidrobencóico y de sus homólogos anulares más altos, inclusive el ácido ciclododécánico con agentes nitrosiladores como ácido sulfúrico de nitrosilo, halogenuros de nitrosilo o también trióxido de dinitrógeno en ácido sulfúrico al 100% y oleum con contenido cambiante de SO<sub>3</sub>, se obtienen ω-lactamos. El número de los átomos de carbono del lactamo obtenido corresponde al número de C del anillo del carbonácido empleado.

La manera de ejecutar la reacción, hasta ahora preferida, consiste en que se disuelve del carbonácido cicloalifático en cierta cantidad de ácido sulfúrico al 100% y se agrega a esta solución la cantidad prevista de ácido sulfúrico de nitrosilo, igualmente disuelta en ácido sulfúrico, al 100%, así como el oleum con contenido fluctuante de SO<sub>3</sub>. Esta mezcla tiene que permanecer en reposo entonces generalmente durante un tiempo prolongado, como máximo de 25 horas a temperatura ambiente o poco por encima. En este tiempo se efectúa la nitrosilación del carbonácido cicloalifático empleado. Por subsiguiente calentamiento de la mezcla se alcanza entonces primeramente la decarboxilación y, finalmente, a temperaturas entre 90 y 130° se alcanza la trasposición de Beckmann de la cicloalcanonoxima, producida intermedariamente, en ω-lactamo. Este modo de proceder al lado de los tiempos de reacción intolerablemente prolongados para procedimientos técnicos frecuentemente, muestran el gran inconveniente



297204

2

1 niente de la difícil dominación de toda la reacción, espe -  
cialmente, sin embargo, de la decarboxilación y de la tras -  
posición de Beckmann. La mezcla de carbonácido cicloalifáti -  
co, ácido sulfúrico de nitrosilo, ácido sulfúrico y oleum tien -  
de en  
5 / fuerte medida a calentarse paulatinamente en el caso de insu -  
ficiente refrigeración y control, en lo que después de alcan -  
zar una temperatura de caso en caso distinta, con repentino  
aumento de temperatura a salto, se inicia la reacción de de -  
carboxilación y trasposición. El gran calor de reacción des -  
10 atado en breve tiempo, que se produce en ello, no puede eva -  
cuarse prácticamente por refrigeración, de modo que al pro -  
ducirse una reacción de tal modo incontrolada se alcanzan  
temperaturas tan altas que sufre por ello sensiblemente el  
rendimiento de lactamo, además se llega a la formación aumen -  
15 tada de productos secundarios, porque queda afectada fuerte -  
mente la calidad del lactamo y el aprovechamiento del produc -  
to de reacción, especialmente la recuperación del carbonáci -  
do cicloalifático no reaccionado.

20 Estos inconvenientes se encuentran en primera lí -  
nea en la ejecución de la reacción en el procedimiento de lo -  
te.

25 Por lo tanto, también se ha propuesto ya ante -  
riormente el realizar la mezcla del carbonácido, del agente  
nitrolizador así como del ácido sulfúrico y del oleum a tem -  
peratura baja (obtención de una "mezcla fría") y hacer reac -



297204

3

1 coionar la mezcla, para dominar mejor la reacción, en capa delgada.

Pero también este procedimiento muestra los mismos defectos fundamentales, que hace necesaria la instalación de dispositivos refrigeradores especiales.

5 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que puede ejecutarse de manera excelente la nitrosilación, decarboxilación así como trasposición de Beckmann, partiendo de carbonácidos cicloalifáticos, especialmente del carbonácido de ciclododecano en ausencia de oleum. La reacción transcurre por lo tanto en medida satisfactoria al emplear meramente  
10 te ácido sulfúrico al 100%.

El objeto del invento es, según esto, un procedimiento para la producción de  $\omega$ -lactamo a partir de carbonácidos cicloalifáticos insustituídos con 6 - 12 átomos de carbono en el anillo, caracterizado porque se hace reaccionar los  
15 mencionados carbonácidos en presencia de ácido sulfúrico de máximo 100% a temperatura aumentada con agentes nitrosiladores.

Este modo de proceder trae consigo algunas ventajas decisivas respecto a los procedimientos empleando oleum.  
20

Primeramente se suprime por ello el peligro de que la reacción escape al control. La mezcla de carbonácido cicloalifático, agente nitrosilador, especialmente ácido sulfúrico de nitrosilo, respectivamente ácido sulfúrico y  $N_2O_3$   
25 y ácido sulfúrico al 100% es ilimitadamente estable a tempe -



297204

4

1 ratura ambiente sin refrigeración exterior y una reacción notable sólo se inicia a temperaturas por encima de 90°C.

5 Por ello resultan superfluos dispositivos refrigeradores especiales. También la calidad de los lactamos, especialmente del *W*-dodecalactamo, obtenidos sin empleo de oleum, es esencialmente mejor que la de un producto producido en presencia de oleum. Lo mismo se refiere a la recuperación y calidad del carbonácido cicloalifático no reaccionado, especialmente del carbonácido de ciclododecano.

10 Finalmente sin empleo de oleum es posible un considerable ahorro de ácido sulfúrico que no por último se expresa en la relación de kg/lactamo/kg ácido sulfúrico, por ejemplo, sulfato amónico. Esta relación puede considerarse completamente como un criterio de la economía de un procedimiento de producción de lactamo.

15 La ejecución según el invento del procedimiento se efectúa ventajosamente porque los carbonácidos a temperatura ambiente se disuelven en ácido sulfúrico al 100% y se mezclan con una solución de ácido sulfúrico de nitrosilo en ácido sulfúrico al 100%. La proporción de carbonácido respecto a ácido sulfúrico de nitrosilo debe importar aproximadamente 1:0,5 hasta 1:1, preferentemente, sin embargo 1:0,7 hasta 1:0,9. La mezcla terminada puede conservarse durante cualquier tiempo deseado a temperatura ambiente o también  
20 más alta, hasta un máximo de 90°C, pero también puede hacer -  
25

207204



5

1 se reaccionar inmediatamente.

De acuerdo con el procedimiento según el invento, la mezcla se distribuye uniformemente en un tubo de reacción, que muestra una temperatura desde aproximadamente 100 a 140°C, preferentemente 125 a 135°C, de tal modo que fluya en forma de una delgada película sobre la pared caliente del tubo. El tubo debe estar dimensionado de tal modo que en su extremo inferior, al salir la mezcla de reacción, estén terminadas la decarboxilación y la trasposición de Beckmann. Las mezclas de reacción así contenidas, fuertemente ácidas, se neutralizan después en seguida agitando bien en una solución de aproximadamente 2 a 25% pero preferentemente de 5 - 15% de amoníaco o de un hidróxido de álcali en agua, es decir que se lleva a un pH de 7 - 9, después de lo cual los lactamos crudos se precipitan como finos cristales incoloros. La neutralización y precipitación del lactamo se ejecuta ventajosamente en un recipiente provisto de un filtro, de modo que la lejía consumida se evacúe continuamente y pueda sustituirse por lejía fresca. Los  $\omega$ -lactamos se separan continuamente de modo correspondiente sobre el filtro y al emplear filtros giratorios y un dispositivo rascador pueden extraerse continuamente. Los lactamos crudos  $\omega$ , así obtenidos, ya muestran puntos de fusión, que están situados en la proximidad de los  $\omega$ -lactamos puros. Las lejías madre neutras o debilmente alcalinas, que se desprenden fluyendo desde el filtro y



297204

1 que contienen los carbonácidos excedentes no reaccionados,  
en forma de sales de álcali se llevan después de esto con  
un ácido mineral, preferentemente ácido sulfúrico, a un pH  
de 6,5 a 5,5, precipitándose los carbonácidos libres y pue -  
den recuperarse por filtración o extracción de las solucio -  
5 nes. Los rendimientos de  $\mu$ -lactamos obtenibles de esta mane -  
ra llegan desde 90 a 95% referidos a los carbonácidos reaco -  
cionados. Los carbonácidos recuperados, eventualmente mez -  
clados con ácido nuevo, pueden llevarse repetidamente, sin  
10 ulterior purificación, a la reacción.

Ejemplo 1.-

318 g de carbonácido puro de ciclododecano se  
disuelven agitando en el recipiente de disolución 1 (agita -  
dor 1a) en 250 ml de ácido sulfúrico al 100%. Al mismo tiem -  
15 po se efectúa en el recipiente de disolución 2 igualmente a -  
gitando (agitador 2 a) la disolución de 160 g de ácido sul -  
fúrico de nitrosilo en 150 ml de ácido sulfúrico al 100%.  
Ambas soluciones se entremezclan después en el recipiente  
mezclador 3 agitando (agitador 3 a ), en lo que se hace no -  
20 tar un ligero aumento de temperatura (2 a 5°C) unido a un  
débil desarrollo de gas.

La mezcla obtenida se rocía después, en el trans -  
curso de cerca de tres horas con ayuda de un agitador 4 de  
marcha rápida, sobre la pared interior del reactor 5 calen -  
25 tado de 130 a 135°C. El reactor, con una longitud de 66 cm,



207204

7

1 tiene un diámetro de 3,7 cm. El calentamiento se efectúa me-  
diante un medio calentador y del calentador de paso 6. El  
producto situado sobre la pared del reactor fluye por su pro-  
pio peso como película delgada saliendo hacia abajo. En ello  
se efectúa la decarboxilación y la transposición de Beckmann.  
5 La mezcla de reacción, que sale por abajo fuera del reactor,  
se transporta con la bomba 1 al neutralizador 8, provisto  
de un filtro y un agitador. Aquí se efectúa con lejía de so-  
da al 10% agitando (agitador 8a) la neutralización del ácido  
10 sulfúrico y al mismo tiempo el carbonácido de ciclododecano  
se transforma en la sal de Na soluble en agua, y el  $\omega$ -dode-  
calactamo insoluble en agua se precipita en finas agujas de  
cristal incoloras. Cuando el pH de la lejía pasa hacia 7,  
la lejía se deja salir pasando por el filtro hacia el reci-  
15 piente 10, en ello se precipita el  $\omega$ -dodecalactamo sobre  
el filtro. Al mismo tiempo se efectúa la adición de lejía de  
soda fresca desde el recipiente de reserva 9 al neutraliza-  
dor 8. La lejía madre de lactamo, que se acumula en el reci-  
piente 10, que igualmente está provisto de un filtro y el  
20 agitador (10 a), se mezcla finalmente con ácido sulfúrico al  
20% desde el recipiente de reserva 11 hasta la reacción áci-  
da, por lo que llega a separarse el carbonácido de ciclo-  
decano no reaccionado.

25 Después de dejar salir la lejía madre de ácido  
se encuentra el carbonácido de ciclododecano sobre el filtro.



207204

8

1 Después del lavado con agua y secado, el mismo puede intro -  
ducirse sin ulterior purificación de nuevo en la reacción.  
Se obtiene recuperando 142 g de ácido de ciclododecano.

5 El  $\omega$ -dodecalactamo crudo incoloro muestra un  
punto de fusión de  $150,5^{\circ}$  C, puede purificarse todavía más  
por cristalización desde éster acético o ciclohexano, res -  
pectivamente por destilación a  $163^{\circ}$ C/0,6 mm Hg.

10 Rendimiento de  $\omega$ -dodecalactamo: 145 g = 59,1%  
referido a ácido sulfúrico de nitrosilo, respectivamente  
92,4 referido a carbonácido de ciclododecano reaccionado.

Ejemplo 2.-

15 200,0 g de carbonácido de ciclododecano recupe -  
rado y no purificado ulteriormente (al 92,4%) disueltos en  
157 ml de ácido sulfúrico al 100%, de la manera descrita en  
el ejemplo 1, se mezclan con una solución de 100 g de ácido  
sulfúrico de nitrosilo en 95 ml de ácido sulfúrico al 100%  
y a  $135^{\circ}$ C se hace reaccionar en el transcurso de 2½ horas.

20 Después de la elaboración se obtienen 108 g de  
 $\omega$ -dodecalactamo crudo en forma de finísimos cristales in -  
colores (punto de fusión:  $150,5^{\circ}$ C), correspondiendo a un  
rendimiento, referido a ácido sulfúrico de nitrosilo de 71,5%.  
El rendimiento, referido a carbonácido de ciclododecano reac -  
cionado, importa 86,2% de la teoría.

25 Además se recuperan 52,8 g de carbonácido de ci -  
clododecano al 95%.



207204

1           Ejemplo 3.-

156 g de carbonácido de ciclooctano puro se disuelven en 120 ml de ácido sulfúrico al 100%, al mismo tiempo 108 g de ácido sulfúrico de nitrosilo en 100 ml de ácido sulfúrico al 100%.

5           Las soluciones se mezclan en el equipo de aparatos descrito y se llevan a la reacción a 130 - 138°. El producto que sale del reactor a causa de la mayor solubilidad en agua, se elabora de distinto modo que lo descrito en los ejemplos 1 y 2.

10           Con la bomba 7 se transporta a una torre en forma de columna de neutralización y extracción 12, que está llena de lejía sódica al 10% y en que el  $\omega$ -caprillactamo liberado en la neutralización se extrae mediante benzol, que fluye desde abajo, hacia arriba a través de la torre. La capa de benzol, que se separa por encima de la lejía madre alcalina, se succiona continuamente en un evaporador 13 de rotación, allí se evapora el benzol y después de la condensación en el refrigerador 14 se alimenta de nuevo por abajo

15           en la columna 12 de extracción. En el evaporador de rotación se retiene el  $\omega$ -caprillactamo crudo. La lejía usada se deja salir abajo desde la torre de neutralización y al mismo tiempo, desde arriba, desde el recipiente 15, se repone por nueva lejía. Esta lejía madre de lactamo se transporta mediante la bomba 16 a una segunda torre de extracción 17,

20

25

297204



10

1 en que, después de adición del ácido sulfúrico concentrado desde el depósito 18, se lleva la solución a un valor pH de 5,5-6. El carbonácido de ciclooctano no reaccionado, liberado en ello, puede extraerse después de la misma manera que el caprilactamo, utilizando bencol como medio extractor y puede aislarse en el evaporador de rotación 19. Se recuperan 73,1 g de carbonácido de ciclooctano al 97,4%.

5 El rendimiento de  $\omega$ -caprilactamo, punto de fusión 73-74° importa 62,8 g, esto es 94,3% referido al carbonácido de ciclooctano reaccionado ó 53,3% referido al ácido sulfúrico de nitrosilo.

10 Ejemplo 4.-

124 g de carbonácido de ciclodecano, disueltos en 100 ml de ácido sulfúrico al 100% y 64 g de ácido sulfúrico de nitrosilo en 60 ml de ácido sulfúrico al 100%, como se ha descrito en los ejemplos 1 - 4 se mezclan a temperatura ambiente y a 135° C en el transcurso de 2½ horas se llevan a reaccionar. La elaboración se efectúa con el equipo de aparatos ilustrado en la figura 1.

20 Cantidad recuperada de ácido de ciclodecano: 53,5 g, rendimiento de  $\omega$ -caprilactamo (punto de fusión: 161° C) 54,6 g = 68,3% referido al ácido sulfúrico de nitrosilo, respectivamente 90,7% referido a ácido de ciclodecano reaccionado.

25

287204



11

1

N O T A

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Procedimiento mejorado para la producción de  $\omega$ -lactamos desde ácido carboxílico cicloalifático, con 8 - 18 átomos de carbono en el anillo, caracterizado por que se hace reaccionar los mencionados carbonácidos en presencia de ácido sulfúrico de un porcentaje máximo de 100%, a temperatura aumentada con agentes nitrosiladores.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelve el ácido carboxílico junto con agentes nitrosiladores en ácido sulfúrico al 100% y se calienta a temperaturas de 90 - 140°C.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se introduce el ácido carboxílico respecto a los agentes nitrosiladores en la proporción de 1 : 0,5 hasta 1 : 1 partes de peso.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ejecuta la reacción en capa delgada.

5.- Procedimiento mejorado para la producción de  $\omega$ -lactamos.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

25

Se detalla e ilustra con los planos que a la mis-



12

207204

1

ma se acompañan.

Cuya memoria descriptiva consta de 12 hojas,  
foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 MAR. 1964

5

CARLOS ROEB  
P.F.

10

15

20

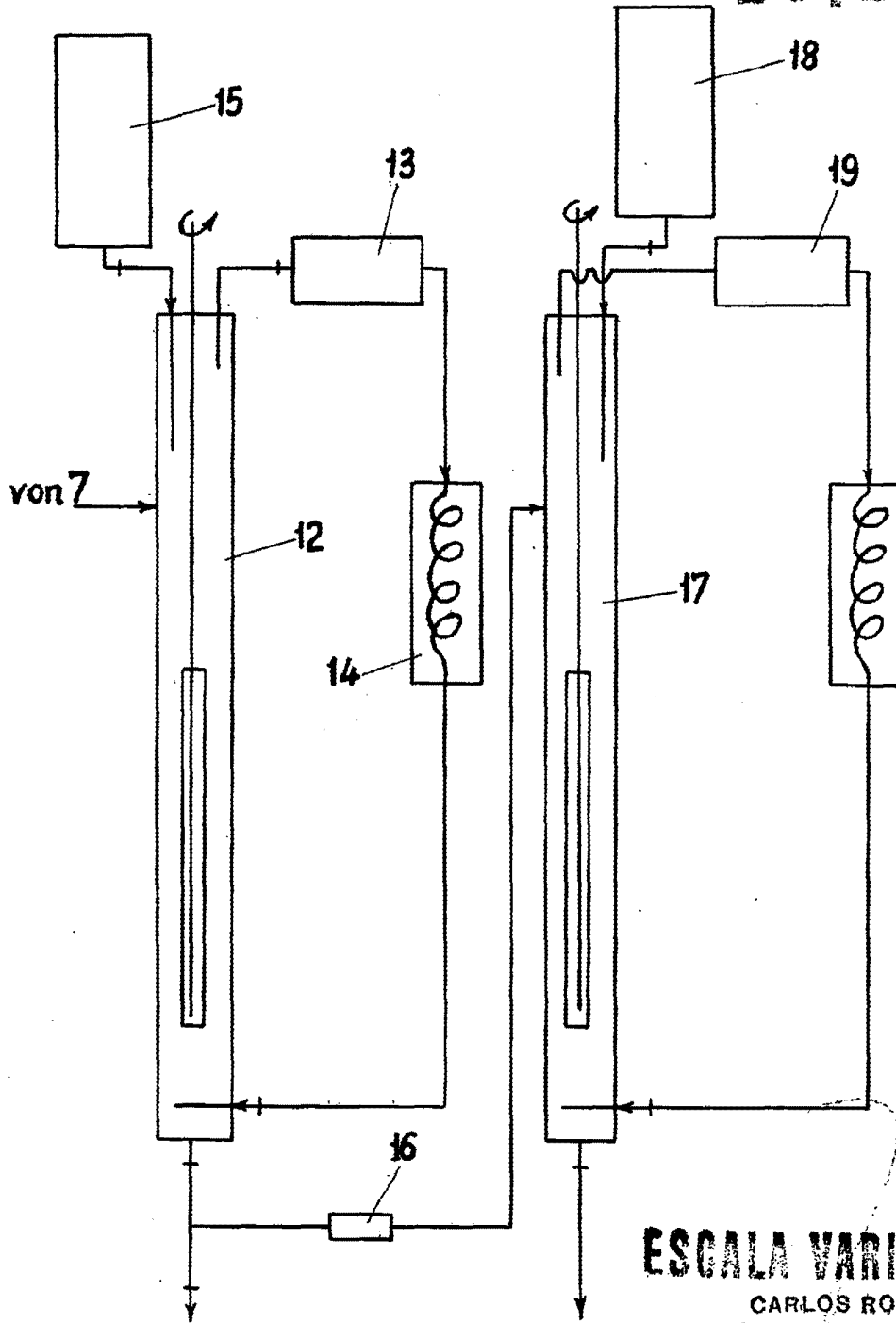
25

Bat.-



Fig. 2.

297204



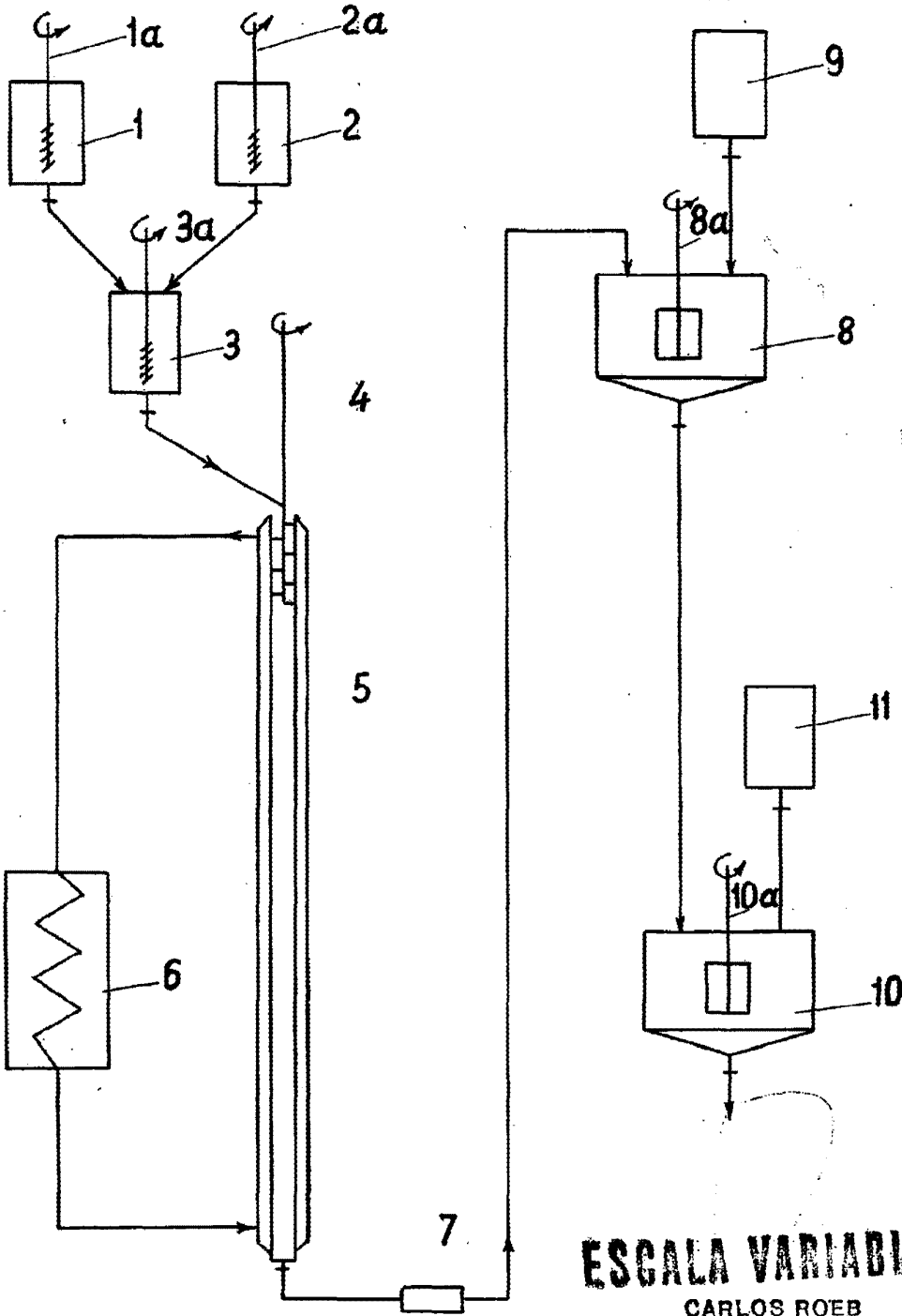
**ESCALA VARIABLE**

CARLOS ROEB  
P. D.



Fig. 1

297204



**ESCALA VARIABLE**

CARLOS ROEB  
P. P.