

13 MAY. 1964

P-26.829

1602 S



299784

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

para solicitar

**PATENTE DE INVENCION**

en

**E S P A Ñ A**

por **VEINTE** años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

**"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LACTAMAS"**

-----  
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de lactamas a base de las cetoimas ciclo-alifáticas correspondientes, por medio de la transposición llamada de Beckmann.

5                    Esta reacción de transposición, cuya preparación de  $\epsilon$ - caprolactama se considera como la representante más conocida, a causa de su aplicación en escala industrial, se realiza en la práctica por medio de ácido sulfúrico, concentrado, la mayoría de las veces con  
10                    oleum.



Aunque en esta transposición con ácido sulfúrico se obtienen buenos rendimientos de lactamas, la calidad del producto es pobre, y para la obtención de lactama pura apta para la polimerización es necesario utilizar métodos de depuración minuciosos. En la neutralización del producto de reacción de transposición se obtienen además, grandes cantidades de sulfato de metal alcalino, o sulfato de amonio, en forma de subproductos, cuyos sulfatos necesitan también una depuración minuciosa antes de que puedan ser utilizados, principalmente como componente de abono químico.

El inconveniente de la formación de sulfato de amonio en forma de subproducto de relativamente poco valor puede evitarse si la transposición de Beckmann se realiza sin ayuda de ácido sulfúrico.

Ya se ha propuesto al efecto (patente estadounidense nº: 2.797.216) la aplicación de ácido clorhídrico de tal modo que a base de una cetoxima ciclo-alifática, estando disuelta en un disolvente orgánico, se obtiene el oxima-clorhidrato por reacción con ácido clorhídrico, cuyo oxima-clorhidrato, se transpone luego de la manera habitual en la lactama correspondiente por medio de ácido sulfúrico, recuperándose el ácido clorhídrico. Además, se ha tratado (A. Striegler, Journal für praktische Chemie, 4a serie, tomo 15, números 1 y 2 (1962)) de preparar la caprolactama por la transposición térmica de ciclorhexanonoxima-clorhidrato en varios disolventes. Sin embargo, los ensayos no produjeron caprolactama, habiéndose producido una resinificación.

Ahora bien, se ha encontrado que a base de ce-



toximas ciclo-alifáticas se obtienen las lactamas correspondientes si la oxima, en forma de oxima-clorhidrato, es puesta en reacción con ácido clorhídrico. Se puede obtener la lactama en forma de lactama-clorhidrato o, después de su descomposición, en forma de la base libre.

El material de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención es oxima en forma de oxima-clorhidrato. Se sabe que una oxima, juntamente con la cantidad equimolecular de ácido clorhídrico puede producir oxima-clorhidrato de fácil cristalización. El oxima-clorhidrato puede absorber una mayor cantidad de ácido clorhídrico y produce luego un aceite de oxima-clorhidrato, que puede utilizarse asimismo como material de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Cuando se utiliza aceite de oxima-clorhidrato que contiene más de la cantidad equimolecular de ácido clorhídrico respecto a la oxima, por ejemplo 1,1 mol, 1,5 mol, 1,9 mol, ó 2 moles de ácido clorhídrico por mol de oxima, el material de partida contiene ya más que suficiente ácido clorhídrico para realizar la transposición en lactama-clorhidrato. Para obtener una transposición completa se recomienda añadir ácido clorhídrico, por ejemplo 2, 5 ó 10 veces la cantidad que se halle en el material de partida. En este procedimiento una corriente de gas clorhídrico puede ser puesta en recirculación a través de la mezcla de reacción.

Se puede efectuar la reacción por introducción de ácido clorhídrico en oxima fundida, de manera que en una primera fase se forma oxima-clorhidrato y que en una fase siguiente se realiza la transposición en lactama-

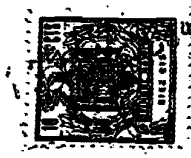


clorhidrato bajo desprendimiento de calor.

5 A causa de la formación de lactama-clorhidrato, la mezcla de reacción se hace muy viscosa. A fin de mantener la mezcla de reacción en estado líquido se puede  
10 aumentar la temperatura. Sin embargo, a temperaturas superiores a 160°C es necesario tener en cuenta la posibilidad de que se formen productos de resinificación no deseados que causan un bajo rendimiento en lactama, la mayoría de las veces no más que 25-30 % mol respecto a la oxima.

15 También es posible efectuar la reacción en un agente de repartición líquido, pudiendose utilizar al efecto por ejemplo un hidrocarburo como tolueno, xileno, o heptano. La aplicación de un agente de repartición permite un mejor control de la reacción exotérmica y el contrarresto de grandes aumentos de temperatura locales no deseados. De esta manera se obtiene como producto de reacción una suspensión de lactama-clorhidrato en el agente de repartición.

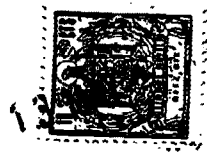
20 Según un modo de realización preferible del procedimiento de acuerdo con la invención, se efectúa la reacción por medio de un disolvente no acuoso en que pueden disolverse tanto el oxima-clorhidrato como el lactama-clorhidrato. Disolvente apropiados al efecto son por  
25 ejemplo los nitrocompuestos de hidrocarburos, como nitrometano, nitropropano, nitrobenceno, nitrociclohexano, y los hidrocarburos halogenados como clorobenceno, clorofoma, tricloretileno, cloruro de isopropil, así como nitrilos como acetonitrilo, benzonitrilo y adiponitrilo.  
30 También se puede utilizar mezclas de estos disolventes.



La cantidad de disolvente puede ser variada dentro de amplios límites. Se puede aplicar tanto cantidades de por ejemplo 200, 500, ó 1000 % en peso, como cantidades pequeñas de por ejemplo 10, 25 ó 50 % en peso respecto a la cantidad de oxima de partida. Si se aplican cantidades pequeñas de disolvente, parte de la oxima puede hallarse al principio en estado sólido en forma de una suspensión, y pasar al estado disuelto durante la reacción. Además, parte del lactama-clorhidrato puede hallarse en la mezcla de reacción en estado sólido.

La temperatura a que se realiza la reacción se mantiene preferentemente entre 50 y 125°C, lo que puede hacerse de manera sencilla en esta reacción exotérmica. Es posible iniciar la reacción a una temperatura inferior, por ejemplo a la temperatura ambiente, después de lo cual se aumenta la temperatura durante la reacción.

Respecto a la presión a que se realiza la reacción no hay ninguna restricción. Preferentemente se trabaja a la presión atmosférica, aunque también es posible aplicar presiones superiores, por ejemplo 5, 10, 25, 50, 100 atmósfera ó más. Si se aplica una presión superior a la atmosférica, la mezcla de reacción puede contener una mayor cantidad de ácido clorhídrico. También es posible trabajar a una presión inferior a la atmosférica. En este caso es posible regular la temperatura y la presión de tal modo que el agente de repartición o disolvente es llevado a la ebullición durante la reacción, mientras que parte de este agente o disolvente es evacuado en forma de vapor y puesta en recirculación después de condensar.



Además es posible realizar la reacción en presencia de catalizadores. Se ha comprobado que materias como fosgeno y compuestos nitrogenados orgánicos halogenados, por ejemplo 1,3,5-tricloro-S-triacina, 2,4-dibromopirimidina, imida-cloruros, como 2-cloro-azaciclo-alceno y amida-cloruros como 2-cloro-azo-alceno activan la formación de lactama. No es necesario aplicar grandes cantidades de catalizadores, visto que ya bastan cantidades muy pequeñas de 0,1-1% mol respecto a la oxima. Si se realiza el procedimiento en forma continua la presencia de un catalizador no es siempre necesario visto que la importancia de un catalizador reside, principalmente en su función de iniciador para poner la reacción en marcha.

Se ha comprobado que el desarrollo de la reacción es influenciado en forma favorable por la presencia de lactama en la mezcla de reacción. Por ello se recomienda añadir al principio de la reacción cierta cantidad de lactama o lactama-clorhidrato, por ejemplo 0,5-5 % mol respecto a la oxima. Si el procedimiento se realiza en forma continua, puede ser puesta en recirculación, y parte del producto de reacción permite una regulación fácil de la temperatura de reacción.

Después de terminar la reacción exotérmica, el lactama-clorhidrato puede ser cristalizado por refrigeración del producto de reacción y ser separado por ejemplo por filtración. La lejía madre puede ser puesta en recirculación para uso en la mezcla de reacción.

Se puede descomponer el lactama-clorhidrato por medio de una base, por ejemplo, amoniaco, pudiéndose obtener la lactama en forma de la base libre.



Además, es posible efectuar la descomposición  
térmica del lactama-clorhidrato formado y separar la  
lactama formada por destilación.

5 Ejemplo 1

En un vaso de reacción de una cabida de 1 litro,  
provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo y un  
tubo de entrada para el gas, se mezclan 113 g de cyclo-  
hexanonoxima (1 mol) con 200 ml de acetonitrilo, después  
10 de lo cual se introducen 40 g de gas clorhídrico (1,1 mol)  
a la temperatura ambiente.

Luego, se aumenta la temperatura, manteniendola  
a 75°C durante dos horas, después de lo cual la reacción  
15 de transposición está terminada. Después de separar por  
destilación el acetonitrilo se disuelve el producto de  
reacción en agua y se neutraliza la solución con bicarbo-  
nato de sodio. La solución saturada de sal común es ex-  
traída por medio de benceno.

20 Una vez evacuado el benceno, se obtienen 81 g  
de producto (contenido en caprolactama de 63 % en peso).

En este ensayo, llevado a cabo con una cantidad  
muy pequeña de ácido clorhídrico, el rendimiento es de  
45%.

25

Ejemplo 2

En un vaso de reacción de una cabida de 3 litros,  
provisto de un agitador y un refrigerante de reflujo, se  
30 mezclan 93 g de aceite de cyclohexanonoxima-clorhidrato



(componiéndose de 0,5 mol de oxima y 1 mol de ácido clorhídrico) con 200 ml de acetonitrilo. Luego, se aumenta la temperatura y se la mantiene durante una hora a 75-80°C, añadiéndose lentamente a la mezcla de reacción una cantidad de 744 g de aceite de oxima-clorhidrato.

Después de la refrigeración a la temperatura ambiente, el producto de reacción se ha transformado en una masa cristalina de lactama-clorhidrato.

El producto de reacción es disuelta en agua y, neutralizado con amoniaco, siendo el acetonitrilo y el agua eliminados por destilación bajo una presión reducida (15 mm de Hg).

Por disolución en benceno y por filtración, se separa la caprolactama del cloruro de amonio. Eliminado el benceno, se obtiene 490 g de producto (contenido en caprolactama de 92%), que corresponde a un rendimiento de 88,6%.

Ejemplo 3

En el dispositivo descrito en el ejemplo 1 se mezclan 56,5 g de ciclohexannoxima con 100 ml de acetonitrilo y 100 ml de xileno, introduciéndose después 30 g de ácido clorhídrico a una temperatura de 10-15°C. Después se mantiene la temperatura durante una hora en 75-80°C, introduciéndose otra cantidad de 30 g de ácido clorhídrico.

Luego, se elimina el acetonitrilo por destilación, elevándose pues la mezcla residual a la ebullición, haciendo pasar nitrógeno, evacuándose el ácido clorhídrico.



co arrastrado con el nitrógeno.

Por destilación de la solución de lactama obtenida se recupera el xileno, y luego se separan 52 g de lactama cruda (contenido en caprolactama 87% en peso), que corresponde a un rendimiento de 80%.

#### Ejemplo 4

En el dispositivo mencionado en el ejemplo 1 se mezclan 56,5 g de ciclohexanonoxima con 200 ml de benzonitrilo, después de lo cual se introducen 30 g de ácido clorhídrico a la temperatura ambiente. Luego, se mantiene la temperatura a 105-110°C durante una hora, introduciéndose otra cantidad de 30 g de ácido clorhídrico.

Después se separa el benzonitrilo por destilación bajo una presión reducida, se disuelve el producto de reacción en agua y se neutraliza la solución con amoníaco. Por extracción con benceno se obtiene una solución de lactama de que se recuperan 51 g de lactama cruda (contenido en caprolactama 85% en peso), que corresponde a un rendimiento de 76,9%.

#### Ejemplo 5

Se repite el ensayo descrito en el ejemplo 4 con la diferencia de que en vez de benzonitrilo se utilizan ahora 200 ml de nitropropano y que se mantiene la temperatura de reacción en 110-114°C.

El rendimiento es de 45 g de lactama cruda (contenido en caprolactama 89% en peso), que corresponde a un

13 MAY 

rendimiento de 70,9%.

Ejemplo 6

5

Se repite el ensayo descrito en el ejemplo 4 con la diferencia de que en vez de benzonitrilo se utilizan ahora 200 ml de nitrometano y que se mantiene la temperatura de reacción en 95-100°C.

El rendimiento es ahora de 73,1%.

10

Ejemplo 7

15

En el dispositivo mencionado en el ejemplo 1 se mezclan 63,5 g de cicloheptanonoxima con 200 ml de acetonitrilo, después de lo cual se introducen 30 g de ácido clorhídrico a la temperatura ambiente. Luego, se mantiene la temperatura durante una hora en 70-75°C, introduciéndose otra cantidad de 30 g de ácido clorhídrico.

20

Después de la eliminación por destilación del acetonitrilo se pone el producto de reacción en suspensión en benceno y se lo filtra. Después del lavado con benceno se obtienen 77 g de enantolactama-clorhidrato crudo (contenido 93% en peso), que corresponde a un rendimiento de 88,1%.

25

Ejemplo 8

30

De una manera correspondiente a la descrita en el ejemplo 7 se efectúa la reacción con 70,5 g de ciclo-octanonoxima.

13 MAR

El rendimiento es de 87 g de caprilolactama-clorhidrato crudo (contenido 85% en peso), que corresponde a un rendimiento de 83,3%.

5 Ejemplo 9

En el dispositivo mencionado en el ejemplo 1 se disuelven 56,5 g de ciclohexanonoxima en 200 ml de acetonitrilo, añadiéndose a la solución 0,5 g de fosgeno e introduciéndose luego a la temperatura ambiente 40 g de ácido clorhídrico. En la reacción exotérmica que se produce se mantiene la temperatura en 70-75°C.

Al cabo de 45 minutos se separa el acetonitrilo por destilación y luego se trata el producto de reacción de la manera indicada en el ejemplo 4.

El rendimiento es de 54 g de lactama cruda (contenido en caprolactama 91% en peso), que corresponde a un rendimiento de 87%.

20 Ejemplo 10

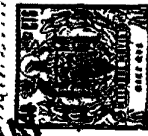
Se repite el ensayo descrito en el ejemplo 9 con la diferencia de que en vez de fosgeno se añaden ahora 0,2 g de 2-cloro-azacyclo-hepteno.

El rendimiento es de 54 g de lactama cruda (contenido en caprolactama 90% en peso), que corresponde a un rendimiento de 86%.

Ejemplo 11

30 Se repite el ensayo descrito en el ejemplo 9

299784



con la diferencia de que en vez de fosgeno se añaden  
ahora 0,4 g de 1,3,5-tricloro-S-triazina.

El rendimiento es ahora de 53 g de lactama  
cruda (contenido en lactama 91% en peso), que corres-  
ponde a un rendimiento de 85,5 %.

### Ejemplo 12

En un recipiente de presión de una cabida de  
1 litro, provisto de un agitador, se disuelven 56,5 g  
de ciclohexanonoxima en 200 ml de cloroformo, después  
de lo cual se añaden 0,5 g de fosgeno y 40 g de ácido  
clorhídrico. Luego, se mantiene la temperatura durante 1  
hora en 85-90°C, manteniéndose la presión en 15 atm por  
introducción de nitrógeno.

Eliminado el cloroformo por destilación, se  
trata el producto de reacción de la manera indicada en  
el ejemplo 4.

El rendimiento es de 55 g de lactama cruda  
(contenido en caprolactama 90% en peso) que corresponde  
a un rendimiento de 87,7%.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Holanda el 14 de mayo de 1963, con el núm.  
292,749, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de lactamas a base de las cetoximas ciclo-alifáticas correspondientes, caracterizándose en que la oxima en forma de oxima-clorhidrato es puesta en reacción con ácido clorhídrico.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizándose en que se utiliza como material de partical un oxima-clorhidrato que contiene más de la cantidad equimolecular de ácido clorhídrico, y que se realiza la reacción sin ninguna adición posterior de ácido clorhídrico.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizándose en que la cetoxima ciclo-alifática y la correspondiente lactama (en forma de lactama-clorhidrato) se preparan sucesivamente en un procedimiento unitario que comprende la adición de ácido clorhídrico a la cetoxima ciclo-alifática como tal, en una cantidad superior a la equimolecular, respecto a la cetoxima.

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizándose en que la reacción es llevada a cabo en un agente de repartición líquido.

5.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 inclusive, caracterizándose en que la reacción es llevada a cabo en un disolvente no

299784



acuoso en que tanto el oxima-clorhidrato como el lactama-clorhidrato están disolubles.

5 6.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 inclusive, caracterizándose en que la reacción es llevada a cabo desde el principio en presencia de lactama-clorhidrato.

10 7.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 inclusive, caracterizándose en que la reacción es llevada a cabo en presencia de un catalizador.

8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizándose en que el catalizador que se utiliza contiene fosgeno o un orgánico compuesto de nitrógeno halogenado.

15 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizándose en que se utiliza como catalizador conveniente uno de los nitrocompuestos orgánicos halogenados como se ha especificado en esta descripción.

20 10.- Procedimiento caracterizándose en que se prepara una lactama como tal preparándola primero como lactama-clorhidrato en un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y descomponiendo luego el lactama-clorhidrato.

25 11.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 inclusive para la preparación de  $\epsilon$ -caprolactama-clorhidrato a base de ciclohexanon-oxima.

30 12.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 para la preparación de  $\epsilon$ -caprolactama como tal.

299784



13.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la preparación de enantolactama o caprilolactama, como tales o en forma del clorhidrato.

5

14.- Procedimiento para la preparación de lactamas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10

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

Madrid,

13 MAY. 1964

P. A.

Alberto de Elizalde  
Por Posta

299784

CP.