

5 JUN 1954

P. 26.733



30 0648

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCIÓN
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de INVENTA AG. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38,
Zurich, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE MEZCLAS DE OMEGA-
DODECALACTAMA, ACIDO CICLODODECANOCARBOXILICO Y ACIDO SUL-
FURICO"

5 En la reducción química del ácido ciclododecano
carboxílico con agentes nitrurantes, en especial con mez-
clas de ácido nitrosulfúrico o ácido sulfúrico y trióxido
anhídrido nitroso, en presencia de ácido sulfúrico concen-
trado u óleum a temperatura elevada, se obtiene, como es
sabido, en una sóla fase de trabajo, que incluye la nitru-
ración en el átomo terciario de carbono, la descarboxila-
ción del ácido nitroso-carboxílico para obtener ciclodode-
canoxima, y su trasposición molecular de Beckmann, una mez



cla de ácido sulfúrico, ω -dodecalactama, y, según las condiciones de la reacción, cantidades variables de ácido ciclododecanocarboxílico.

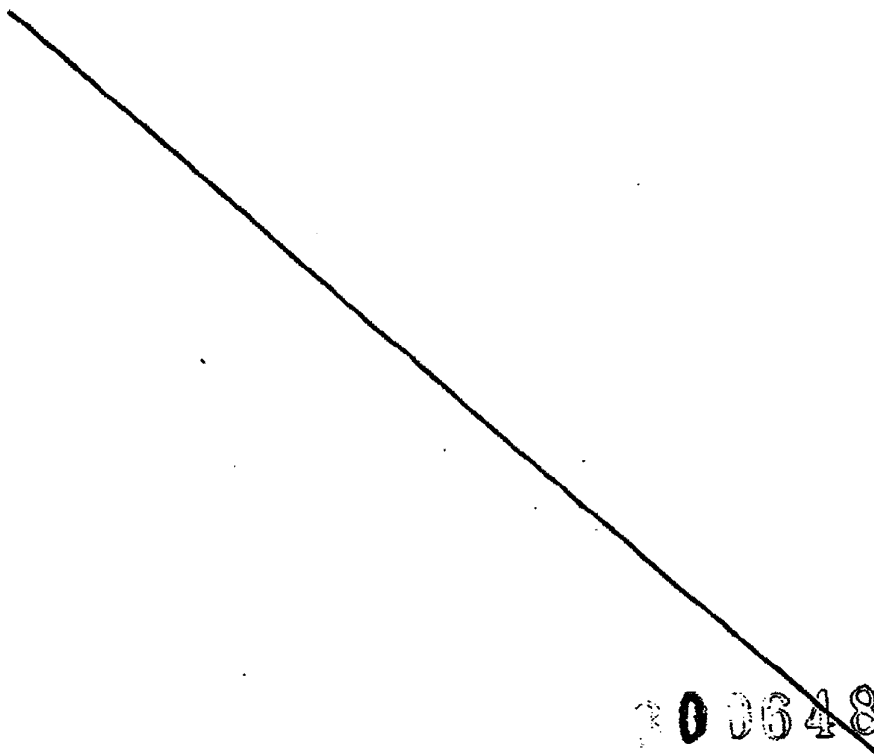
5 El tratamiento de estos productos de la reacción, puede realizarse de diversas maneras y formas. Normalmente se lleva a cabo mediante una simple neutralización y, con ello, mediante la disolución del ácido ciclododecanocarboxílico en una solución de hidróxido o carbonato de metales alcalinos, después de previa separación
10 de la mezcla de ácido ciclododecanocarboxílico y ω -dodecalactama por dilución fuerte de la mezcla de la reacción del ácido sulfúrico, con agua y hielo. La ω -dodecalactama no se disuelve con ello, y puede ser separada fácilmente por filtración o extracción. Ahora bien, la precipitación puede provocarse también, de acuerdo con la solicitud de patente suiza nº 6008/63, diluyendo primeramente
15 en agua el ácido sulfúrico, normalmente al 100%, que contiene la mezcla de ω -dodecalactama y ácido ciclododecanocarboxílico, hasta que el ácido sulfúrico posee una concentración de aproximadamente 75%. En estas condiciones es el ácido ciclododecanocarboxílico prácticamente insoluble en la mezcla, por lo que precipita y puede ser separado mediante filtración. Si se sigue diluyendo la
20 mezcla con agua, se reduce finalmente también la solubilidad de la dodecalactama lo suficiente, para que en una concentración del ácido sulfúrico de 20 - 30%, pueda ser separada asimismo en su totalidad.

Los inconvenientes de estos procedimientos, más arriba descritos, estriban en que, por una parte, se obtienen grandes cantidades de sulfatos alcalinos como pro
30



ductos secundarios, mientras que, por otra parte, la do
decalactama obtenida, si bien es relativamente pura, es
tá acompañada, no obstante, por impurezas colorantes.

Se ha descubierto ahora que la neutralización
y, con ella, la conversión en soluble del ácido ciclododecanocarboxílico, se consiguen de manera sencilla, empleando una solución diluida de amoniaco en agua. Los en
sayos para neutralizar el ácido ciclododecanocarboxílico
mediante el empleo de una solución concentrada de amonia
co, para así hacer que se disuelva el ácido carboxílico
y conseguir el aislamiento de la ω -dodecalactama, frac
san como consecuencia de la escasa solubilidad del ácido
ciclododecanocarboxílico en amoniaco concentrado. La si
guiente tabla 1ª servirá para informar sobre las relacio
nes de solubilidad del ácido ciclododecanocarboxílico en
amoniaco de distintas concentraciones y a temperaturas
diferentes.



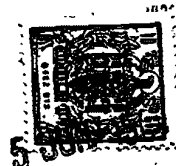
300648



TABLA 12

Temperatura °C	Concentración de NH ₃ %	g de ácido ciclo dodecanocarboxílico en 100 ml de solución
5		
20	5	3,28
20	10	2,30
20	15	2,10
20	20	1,56
10	25	1,09
	5	16,01
	10	6,59
	15	3,83
15	20	2,85
	5	29,62
	10	24,28
	15	11,86
20	20	5,41

El procedimiento de acuerdo con el invento para la separación de mezclas de ω -dodecalactama, ácido ciclododecanocarboxílico y ácido sulfúrico, se caracteriza porque el producto de trasposición molecular de ω -dodecalactama, ácido ciclododecanocarboxílico y ácido sulfúrico u óleum, obtenido por nitruración de ácido ciclododecanocarboxílico en ácido sulfúrico u óleum, se diluye con agua hasta que la concentración del ácido sul



fúrico es inferior a 30% en peso, se filtra la mezcla de dodecalactama y ácido ciclododecanocarboxílico precipitada y se lava después neutralmente la mezcla, se la suspende a temperatura elevada en amoníaco acuoso, y se separa, mediante filtración o extracción, la dodecalactama insoluble del ácido ciclododecanocarboxílico disuelto en forma de su sal amónica (ciclododecanato amónico).

Una ventaja especial de este procedimiento, es triba en que la solución amoniacal diluida del ácido ciclododecanocarboxílico únicamente ejerce una influencia extraordinariamente pequeña en cuanto a facilitar la solución de la ω -dodecalactama, de modo que ésta puede ser aislada de la mezcla por filtración, casi en su totalidad y en buena calidad. Aparte de esto, posee la sal amónica del ácido ciclododecanocarboxílico la propiedad de disociar amoníaco al ser calentada a temperaturas superiores a 50°C, en especial de 90 - 100°C, bien sea en estado seco, o bien en solución acuosa, y especialmente bajo presión reducida, recuperándose así el ácido ciclododecanocarboxílico libre. Se dispone, por lo tanto, de la posibilidad de volver a emplear el ácido ciclododecanocarboxílico, sin necesidad de previo tratamiento, para la nitruración y trasposición molecular, y de hacer intervenir el amoníaco en ciclo, con lo que se pueden reducir considerablemente los costes del procedimiento para la obtención de ω -dodecalactama, es decir que, de acuerdo con el invento, ya no se producen productos secundarios que no puedan ser regenerados o recuperados únicamente a costa de desembolsos considerables.

La puesta en práctica del procedimiento según



el invento tiene lugar de modo que la solución de la ω -dodecalactama y del exceso de ácido ciclododecano carboxílico en ácido sulfúrico concentrado, obtenida después de la nitruración, descarboxilación y trasposición molecular de Beckmann, y que, eventualmente, contiene trióxido de sulfuro libre, es decir, cuando se ha empleado óleum para la trasposición molecular, se diluye con agua, enfriándola, hasta conseguirse una concentración del ácido sulfúrico inferior a 30% en peso, con lo que, tanto la ω -dodecalactama, como también el ácido ciclododecanocarboxílico, precipitan totalmente en forma de sedimento fácilmente filtrable. Una vez lavada neutralmente la torta de filtración, se suspende a temperatura elevada, pero preferentemente a 30 - 50°C, en amoníaco acuoso, que contenga hasta 15% de NH_3 libre, pero preferiblemente tan sólo 5 - 10%. La cantidad de amoníaco a emplear, es mayor que la correspondería a la proporción estequiométrica con relación a la cantidad existente de ácido ciclododecanocarboxílico.

Para la solución de una cantidad dada de ácido carboxílico se requiere, por el contrario, un exceso de amoníaco libre. Asimismo desempeña la temperatura un papel decisivo en la proporción cuantitativa entre el amoníaco y el ácido ciclododecanocarboxílico disuelto, tal como puede verse en la Tabla 1ª. El ácido carboxílico se ha disuelto al cabo de poco tiempo, mientras que la ω -dodecalactama permanece sin disolver, en forma de granos más o menos finos de acuerdo con las condiciones de trabajo, pudiendo ser separada de la solución por medio de filtración o extracción con benzol o hidrocarburos halo-



genados inferiores, tales como, por ejemplo, tetracloruro de carbono, cloroformo o cloruro de metileno. La separación de la ω -dodecalactama del ácido ciclododecanocarboxílico, resulta también posible sin previa separación del ácido sulfúrico diluido. En este caso se neutraliza al mismo tiempo el ácido sulfúrico, lo que, desde luego, tiene como consecuencia, que disminuya considerablemente la solubilidad del ácido ciclododecanocarboxílico en el amoníaco diluido. Además desaparece parcialmente la recuperabilidad del amoníaco, puesto que gran parte de éste queda combinado en forma de sulfato amónico. Sobre las relaciones de solubilidad del ácido ciclododecanocarboxílico en amoníaco acuoso al 5%, en presencia de 5% en peso de sulfato amónico, proporciona una idea la Tabla 2ª.

Tabla 2ª

20	Temperatura °C	g de ácido ciclododecanocarboxílico en 100 ml de 5% de NH_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	20	0,515
	30	0,642
25	40	5,542

Una vez filtrada o extraída la ω -dodecalactama de la solución amoniacal diluida de ácido ciclododecanocarboxílico, se hierve esta solución durante breves momentos, preferentemente estableciendo al mismo tiempo un

300648



vacío parcial. Con ello se descompone la sal amónica del ácido ciclododecanocarboxílico, desprendiendo amoniaco que escapa, o que, después de absorbido en agua, puede ser utilizado de nuevo. Una vez que todo el amoniaco ha sido expulsado de la solución, se puede dar por terminado el calentamiento de la solución. Al enfriarse la solución, precipita el ácido ciclododecanocarboxílico en forma floculenta, incolora, fácilmente filtrable. Este ácido, una vez seco, puede ser empleado inmediatamente de nuevo para la nitruración, sin necesidad de purificación. La solución de sal amónica puede ser también evaporada hasta la desecación, obteniéndose el ácido ciclododecanocarboxílico como residuo. Ahora bien, en este caso contiene todas las impurezas existentes anteriormente en la solución, lo que puede hacer necesario una purificación antes de volver a emplear el ácido.

Ejemplo 1º

Una mezcla de 14,75 g de ω -dodecalactama y 14,75 g de ácido ciclododecanocarboxílico, se disuelve en 30 ml de ácido sulfúrico al 100%. Esta mezcla corresponde cuantitativamente a una mezcla de trasposición obtenida en la trasposición de ácido ciclododecanocarboxílico con agentes nitrurantes, en presencia de ácido sulfúrico concentrado u óleum.

Incorporando lentamente esta mezcla en agua enfriada, y agitando al mismo tiempo intensamente, precipitan tanto la ω -dodecalactama, como también el ácido ciclododecanocarboxílico. El sedimento se separa por filtra



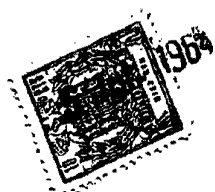
ción, se lava neutralmente con agua y se incorpora a 100 ml de una solución acuosa de amoníaco al 5%. Agitando y calentando a 40 - 50°C, se disuelve el ácido ciclo dodecanocarboxílico en el curso de 15 minutos. Seguidamente se separa por filtración la ω -dodecalactama, que es insoluble, se lava neutralmente y se seca.

Se obtienen 14,25 g de dodecalactama con un punto de fusión de 151 - 152°C, lo que corresponde a un rendimiento de 96,5%.

Las aguas madres amoniacaes se hierven entonces durante 15 minutos bajo presión reducida (50-100 mm Hg). Después ya no se observa ningún desprendimiento de amoníaco; la solución, primitivamente clara, se ha enturbiado y, al enfriarse la solución, precipita el ácido ciclododecanocarboxílico en forma floculenta. Después de filtrar, quedan 14,8 de ácido ciclododecanocarboxílico en forma de polvo fino cristalino incoloro, con un punto de fusión de 91°C, lo que corresponde a un rendimiento de 100,05% (límite de error!).

Ejemplo 2º

Una mezcla de reacción obtenida a partir de ácido ciclododecanocarboxílico mediante nitruración y trasposición molecular, se diluye con agua fría, hasta que ha precipitado toda la dodecalactama y todo el ácido ciclododecanocarboxílico. Los productos sedimentados se filtran y se lavan neutralmente. Se trata de una cantidad de 1500 g (peso en seco). La mezcla húmeda se incorpora a 2,9 l de amoníaco acuoso al 5%, agitando durante 30 minutos a 40°C.



El tratamiento ulterior de los productos se realiza por el método descrito en el Ejemplo 1º. Se obtienen 705 g de ω -dodecalactama con un punto de fusión de 151°C, así como 758 g de ácido ciclododecanocarboxílico con un punto de fusión de 91,5°C.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 6 de Junio de 1963, con el número 7.121/63, 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.- Un procedimiento para la separación de mezclas de ω -dodecalactama, ácido ciclododecanocarboxílico y ácido sulfúrico, caracterizado porque la mezcla de trasposición molecular de ω -dodecalactama, ácido ciclododecanocarboxílico y ácido sulfúrico u óleum, obtenida por nitruración de ácido ciclododecanocarboxílico en ácido sulfúrico u óleum, se diluye con agua hasta que la concentración del ácido sulfúrico es inferior a 30% en peso, se filtra la mezcla precipitada de dodecalactama y ácido ciclododecanocarboxílico y después se lava neutramente, se suspende a temperatura elevada en amoniaco acuoso y, mediante filtración o extracción, se separa la



dodecalactama insoluble del ácido ciclododecanocarboxílico disuelto en forma de la sal amónica (ciclododecanato amónico).

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de dodecalactama y ácido ciclododecanocarboxílico, filtrada y lavada neutramente, se suspende a 30 - 50°C en amoniaco acuoso.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la concentración del amoniaco acuoso asciende a 5 - 10% en peso.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la dodecalactama se obtiene de la solución amoniacal del ciclododecanato amónico, mediante extracción con hidrocarburos halogenados inferiores, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo o cloruro de metileno, y siguiente concentración del extracto por evaporación.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la dodecalactama se obtiene de la solución amoniacal del ciclododecanato amónico, mediante extracción con benzol y subsiguiente concentración del extracto por evaporación.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución del ciclododecanato amónico se hierve brevemente, eventualmente a presión reducida, se recibe el amoniaco desprendido en agua y se devuelve nuevamente al proceso, empleándose el ácido ciclododecanocarboxílico precipitado de la solución enfriada, de nuevo para la nitruración.

7.- Un procedimiento para la separación de mez-

300648



clas de omega-dodecalactama, ácido ciclododecanocarboxílico y ácido sulfúrico.

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

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

Madrid,
P.A.

5 JUN 1964

Alberto de Elizaso
Fco. Fco.

300648