

EX-I
10680



303247

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de :

SOCIETA EDISON - Società per Azioni

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona-
parte, 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR OMEGA-LACTAMAS"

=====

Inventores: Giuseppe Ribaldone, Franco Smai
y Giampiero Borsotti

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
nº 16876/63 de fecha 9 Agosto 1963



303247

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento pa
ra preparar omega-lactamas y más particularmente a un proce
dimiento para obtener omega-lactamas partiendo de ácidos ci
cloalcanocarboxílicos. - - - - -
5

Es conocido que pueden obtenerse omega-lactamas hacien
do reaccionar un ácido cicloalcanocarboxílico, como por ejem
plo ácido ciclohexanocarboxílico, ciclooctanocarboxílico, ci
clododecanocarboxílico, etc. con un agente nitrosante, par
ticularmente con sulfato de nitrosilo hidrógeno, cloruro de
10 nitrosilo o gases nitrosos, que son los agentes nitrosantes
más fácilmente disponibles y más ampliamente empleados, en
presencia de ácido sulfúrico y óleum. - - - - -

Es también conocido que puede obtenerse caprolactama
15 haciendo reaccionar ácido ciclohexanocarboxílico con sulfa
to de nitrosilo hidrógeno en presencia de anhídrido sulfúri
co y nitroparafinas. - - - - -

En todos los citados procesos conocidos es indispensa
ble la presencia de anhídrido sulfúrico libre o disuelto en
20 ácido sulfúrico o bajo forma de ácido sulfúrico, en tanto
que en ausencia de los mismos los agentes nitrosantes cono
cidos son inactivos o inestables bajo las condiciones reque

303247

8



queridas por la reacción. - - - - -

5 La necesidad inherente en los procesos conocidos de ope-
rar en presencia de ácido sulfúrico u óleum supone un número
de inconvenientes y desventajas como el fuerte consumo de á-
cido sulfúrico u óleum, un igualmente considerable consumo
de álcali o amoníaco necesario para la neutralización subsi-
guiente, dificultades en la extracción subsiguiente de la
lactama por medio de solventes debidas al notable volúmen de
la masa a someter a extracciones. - - - - -

10 En otras palabras, en los procesos conocidos la canti-
dad de sulfato amónico o álcali que se forma como subproduc-
to, referida a la cantidad de lactama obtenida es muy alta
y para la buena economía del mismo proceso debe disponerse
la recuperación de dicho sulfato de las aguas madres. - - -

15 Otro inconveniente inherente a los procesos conocidos
está constituido por la fuerte exotermicidad de la reacción
nitrosante por lo que es necesario adoptar medios especia-
les que sean apropiados para dispersar el fuerte calor de
reacción y para mantener las condiciones térmicas deseadas.-

20 Otro inconveniente inherente a los procedimientos cono-
cidos está constituido por las conversiones del ácido ciclo-
alcanocarboxílico que son generalmente bajas. En particu-
lar, en los procesos conocidos en donde se opera en presen-
cia de anhídrido sulfúrico libre, además de las bajas con-
25 versiones del ácido ciclohexanocarboxílico, se obtienen ba-
jos rendimientos debido parcialmente a la formación de sub-



303247

productos que contienen azufre. - - - - -

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar omega-lactamas. - - - - -

Otro objeto es proporcionar un procedimiento que permita obtener omega-lactamas con altos rendimientos y con altas conversiones de los productos de partida. - - - - -

Otro objeto es proporcionar un procedimiento que se realizará fácilmente y que no muestre las dificultades relativas a mantener la temperatura de reacción prefijada y que, de acuerdo con ello no requiere la adopción de los medios especiales previstos por los procesos conocidos. - - - - -

En el procedimiento que es objeto de la presente invención la reacción muestra un curso muy regular con exotermicidad moderada en comparación con los procesos conocidos; resulta ser practicable incluso a bajas temperaturas, aunque para regímenes de reacción más bien bajos; sin embargo es suficiente causar un incremento de temperatura para obtener un incremento gradual y regular del régimen de reacción. - - -

Otro objeto es proporcionar un procedimiento para obtener omega-lactamas que no requiera la presencia ni de ácido sulfúrico ni de óleum. En efecto, una de las principales ventajas ofrecidas por el procedimiento objeto de la presente invención, en contraste con los procesos conocidos, es su practicabilidad en ausencia de ácido sulfúrico u óleum por lo que la cantidad de sulfato de amonio o álcali que se



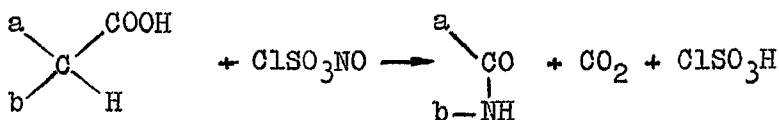
303247

forma como subproducto en el procedimiento objeto de esta invención, con respecto a la cantidad de lactama obtenida, es baja y considerablemente inferior que la que se obtiene operando con los procedimientos conocidos. - - - - -

5 De acuerdo con la presente invención, se obtienen omega-lactamas haciendo reaccionar un ácido cicloalcanocarboxílico, o una solución del mismo en solventes inertes, con clorosulfonato de nitrosilo. - - - - -

10 El clorosulfonato de nitrosilo se obtiene fácilmente por reacción del anhídrido sulfúrico y el cloruro de nitrosilo en tetracloruro de carbono, en relaciones substancialmente equimoleculares. - - - - -

15 El procedimiento objeto de la presente invención, puede representarse esquemáticamente por medio de la reacción siguiente:



en donde las valencias residuales a y b están unidas por medio de una cadena de hidrocarburo saturado recta o ramificada que dé origen a un ácido cicloalifático monocarboxílico que tenga un anillo de 4 a 12 átomos de carbono. - - - - -

20 El procedimiento objeto de la presente invención, demuestra ser aplicable a ácidos monocarboxílicos cicloalifáticos y a los productos de sustitución de los mismos. Ejemplos de dichos ácidos son: ácido ciclopentanocarboxílico, á



cido ciclohexanocarboxílico, ácido cicloheptanocarboxílico,
 ácido ciclooctanocarboxílico, ácido cicloendecanocarboxíli
 co, ácido ciclododecanocarboxílico, así como los derivados
 alquilsustituídos de los mismos, como por ejemplo ácido
 5 4-metilciclohexanocarboxílico. - - - - -

El procedimiento según la presente invención puede rea-
 lizarse con relaciones molares entre el ácido cicloalcanocar
 boxílico y el clorosulfonato de nitrosilo variables dentro
 de intervalos muy amplios. Se alcanzan buenos resultados
 10 con relaciones molares comprendidas entre 0.5 y 2 según las
 conversiones deseadas del ácido cicloalcanocarboxílico; sin
 embargo, se opera preferentemente con relaciones molares pró
 ximas a la unidad. - - - - -

Realizando el procedimiento según la presente invención
 15 se opera preferentemente a temperaturas próximas a 50°C, aun
 que las temperaturas comprendidas entre 30°C y 150°C son tam
 bién operativas. - - - - -

El procedimiento objeto de la presente invención de-
 muestra ser practicable también en ausencia de solventes para
 20 el ácido cicloalcanocarboxílico, sin embargo en algunos ca-
 sos se utilizan preferentemente dichos solventes como por e-
 jemplo cuando se opera con ácidos cicloalcanocarboxílicos
 que son sólidos a la temperatura de reacción a la que se o-
 pera. - - - - -

25 Ejemplos de solventes inertes apropiados son los hidro
 carburos alifáticos y cicloalifáticos como por ejemplo penta



303247

no, hexano, ciclohexano, etc., hidrocarburos alifáticos clorurados, como por ejemplo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, etc., nitroparafinas como nitrometano, nitrociclohexano, etc. - - - - -

5 En la práctica el procedimiento se realiza preferentemente añadiendo clorosulfonato de nitrosilo sólido al ácido cicloalcanocarboxílico, o a una solución del mismo en solventes inertes, mantenida bajo agitación vigorosa. Al final de la reacción la masa de reacción se enfría, se le añade preferentemente agua fría-hielo y se trata de modo que se separen por ello los distintos componentes. - - - - -

15 Un ejemplo de modalidad operativa para separar los diferentes componentes es el siguiente: la masa se trata con un solvente como por ejemplo éter; del extracto etéreo se recupera el ácido cicloalcanocarboxílico no reaccionado por medio de evaporación. De la solución acuosa, después de neutralización de la acidez con solución alcalina se extrae la omega-lactama con un solvente como por ejemplo benceno, cloroformo o cloruro de metileno. - - - - -

20 Después de evaporación del solvente se obtiene la omega-lactama como residuo, que puede ser purificado por destilación o cristalización. - - - - -

25 En otro ejemplo de modalidad operativa, se prevé la neutralización de la masa de reacción y la extracción de omega-lactama con un solvente apropiado mientras que la solución acuosa residual se acidifica y se extrae con un solvente pa-



333247

ra recuperar el ácido cicloalcanocarboxílico no reaccionado.-

Las omega-lactamas obtenibles por medio del procedimiento objeto de la presente invención como, por ejemplo, valerolactama, caprolactama, capril-lactama, lauril-lactama son intermedios útiles para obtener resinas de poliamida para fibras, películas, materiales de moldeo, etc. - - - - -

Los ejemplos siguientes servirán para una mejor ilustración del concepto inventivo del presente descubrimiento.-

EJEMPLO 1

10 Se introdujeron 20 g (0.156 mols) de ácido hexahidrobenzoico en un frasco de tres cuellos de 250 ml provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo y dosímetro para sólidos. - - - - -

15 Luego mientras se mantenía la temperatura a 55-60°C, se introdujeron 25 g (0.172 mols) de clorosulfonato de nitrosilo en 3 horas. La agitación y el calentado continuaron durante algunas horas hasta que el desarrollo de burbujas de dióxido de carbono hubo cesado. Se comprobó también la desaparición de ion NO⁺ por medio de papel de yoduro-almidón. -

20 La masa de reacción se enfrió, se trató con agua fría y se extrajo con éter de etilo. El extracto etéreo se secó sobre sulfato de sodio anhidro y luego se evaporó el éter; se obtuvieron 2.28 g de residuo oleoso, que contenían 96.2 % de ácido hexahidrobenczoico (determinado por titulación)

303247



(0.017 mols) de modo que se alcanzó una conversión de 89.2 % de ácido hexahidrobenczoico. - - - - -

5. La solución acuosa residual se neutralizó con 40 % de solución de hidrato de sodio y subsiguientemente se llevó a pH 7-7.5 con solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio. Luego se extrajo repetidamente con cloroformo, se combinaron los extractos y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se evaporó para obtener como residuo 12.3 g (0.109 mols) de caprolactama amarillo pálido con p.f. = 61-64°C. - - - - -

El rendimiento en caprolactama, referido al ácido hexahidrobenczoico reaccionado es 78.2 %. - - - - -

EJEMPLO 2

15. Se introdujo una solución de 20 g (0.156 mols) de ácido hexahidrobenczoico en 10 ml de tetracloruro de carbono en la misma instalación descrita en el ejemplo 1. - - - - -

Se añadieron gradualmente a 60°C 27 g (0.186 mols) de clorosulfonato de nitrosilo. - - - - -

20. Operando como se ha expuesto en el ejemplo 1 se obtuvieron 3.2 g (0.025 mols) de ácido hexahidrobenczoico y 11.9 g (0.105 mols) de caprolactama, correspondiente a un rendimiento de 80.1 % referido al ácido hexahidrobenczoico reaccionado. - - - - -

La conversión del ácido hexahidrobenczoico es 84.1 %. -



303247

EJEMPLO 3

Se introduce una solución de 20 g (0.128 mols) de ácido ciclooctanocarboxílico en 10 ml de ciclohexano en la misma instalación descrita en el ejemplo 1. Se añaden gradualmente 22 g (0.151 mols) de clorosulfonato de nitrosilo en 3.5 horas a 58°-60°C. Se mantiene la agitación y el calentado a 58°-60°C durante otras 3 horas. La mezcla de reacción que no contenía más iones NO⁺, se enfría, se le añade agua fría, se neutraliza con solución al 40% de hidrato de sodio y se extrae repetidamente con cloroformo. - - - - -

5.

10.

Después de haber secado los extractos sobre sulfato de sodio anhidro y después de haber evaporado el solvente se obtiene un residuo cristalino de 11.7 (0.083 mols) de caprilactama, con p.f. 73-75°C, correspondiente a un rendimiento de 78.6% referido al ácido cicloalcanocarboxílico reaccionado. - - - - -

15.

La solución acuosa residual se acidifica con ácido sulfúrico diluido y se extrae repetidamente con cloroformo. -

Los extractos secados sobre sulfato de sodio anhidro y evaporados proporcionan 4 g de residuo que contienen 3.5 g. (0.0224 mols) de ácido ciclooctanocarboxílico (determinado por titulación). - - - - -

20.

La conversión del ácido ciclooctanocarboxílico es de 82.5%. - - - - -

303247



EJEMPLO 4

A una solución de 11.8 g (0.103 mols) de ácido ciclo
pentanocarboxílico en 10 ml de tetracloruro de carbono a
50-55°C se le añaden gradualmente, en la misma instalación
5 descrita en el ejemplo 1, en aproximadamente 3 horas 17.7 g
(0.122 mols) de clorosulfonato de nitrosilo, continuando la
agitación y el calentado hasta la desaparición de ion NO⁺. -

Operando como se ha expuesto en el ejemplo 1, se obtie
nen 5.6 g de residuo oleoso pardo de los que se obtienen
10 4.5 g (0.0454 mols) de valerolactama por medio de destila
ción, que muestran un p.e. de 108-109°C/2 mm Hg y un p.f.
de 38-40°C y 4.2 g (0.0368 mols) de ácido ciclopentanocarbo
xílico. - - - - -

La conversión del ácido ciclopentanocarboxílico es 64%.

15 El rendimiento de valerolactama, como referido al ácido
ciclopentanocarboxílico reaccionado es 68.6 %. - - - - -

EJEMPLO 5

A una solución de 2 g (0.099 mols) de ácido ciclo^{do}
decanocarboxílico en 21 ml de ciclohexano a 57-60°C se añaden
20 gradualmente en la misma instalación expuesta en el ejemplo
1, en aproximadamente 3 horas 17 g (0.117 mols) de clorosul
fonato de nitrosilo, continuando la agitación y el calenta
do durante algunas horas. La masa de reacción se enfría,
se le añade agua fría, se neutraliza a pH 7-7.5 y se extrae



303247

repetidamente con cloroformo. - - - - -

Los extractos son luego secados sobre sulfato de sodio anhidro y el solvente se evapora. Se obtienen 14.4 g (0.073 mols) de lauril-lactama como residuo blanco sólido que tie-
5 ne un p.f. 147-149°C. - - - - -

La solución acuosa residual, acidificada con ácido sul-
fúrico diluido, se extrae con cloruro de metileno. - - - - -

Cuando el extracto se seca sobre sulfato de sodio anhi-
dro y se evapora proporciona 1.9 g (0.0089 mols) de ácido ci-
10 clododecanocarboxílico como residuo blanco. - - - - -

La conversión de ácido alcanza 90.9 % y el rendimiento
de lauril-lactama, referido al ácido cicloalcanocarboxílico
reaccionado, es 81.1 %. - - - - -

N O T A

15 Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te-
rritorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para preparar omega-lactamas, carac-
terizado porque comprende hacer reaccionar un ácido cicloal-
20 canocarboxílico, ocasionalmente en presencia de solventes
inertes, con clorosulfonato de nitrosilo. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, ca-

303247



racterizado porque se opera a una temperatura del intervalo entre 30° y 150°C, preferentemente cerca de 50°C. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera en presencia de solventes inertes como hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, hidrocarburos alifáticos clorurados, nitroparafinas. - - -

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera en relaciones molares comprendidas entre 0.5 y 2, preferentemente cerca de la unidad.-

10 5.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR OMEGA-LACTAMAS". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 18 AGO 1964

P.A.

M. CURELL SUÑOL