



337943

**337943**

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:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bo-  
naparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"METODO PARA LA PREPARACION DE PIROSULFATO  
ACIDO DE NITROSILO".

=====

Inventores: Giuseppe Ribaldone, Franco Smai y  
Carmine Garbuglio.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia  
nº Verb. 14.989 de fecha 28 febrero 1966



737013

337943

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para la producción de piro-sulfato ácido de nitrosilo, y de modo más particular afecta a un proceso para la preparación de piro-sulfato ácido de nitrosilo en el cual un compuesto elegido de entre el grupo formado por cloruro de nitrosilo, anhídrido nitrosilsulfúrico, y anhídrido nitroso se hace reaccionar con una mezcla constituida por ácido sulfúrico y anhídrido sulfúrico. - - - - -

5.

10.

Es sabido que el piro-sulfato ácido de nitrosilo es un reactivo útil en todos aquellos procesos que explotan la reactividad del grupo NO- y que así puede usarse con ventaja en procesos que prevén reacciones de diazotación, nitración, oximación, etc., tales como por ejemplo en los procesos para la producción de lactamas. - - - - -

15.

El piro-sulfato ácido de nitrosilo ha demostrado ser en sí particularmente útil en procesos para la preparación de lactamas mediante reacción con ácidos cicloalcanocarboxílicos. Los altos rendimientos alcanzables y el fácil control del curso de la reacción hacen que este proceso sea muy interesante desde el punto de vista industrial. - - - - -

20.

Además, el piro-sulfato ácido de nitrosilo presenta una alta estabilidad térmica y puede, por lo tanto, usarse con

337943

27



ventaja bajo condiciones de reacción particularmente severas, como por ejemplo a altas temperaturas, o en presencia de substancias que no permiten el uso de otros compuestos que contienen el grupo NO- más fácilmente descomponibles. -

5. En realidad, el piro sulfato ácido de nitrosilo puede calentarse hasta temperaturas de casi 200°C sin que ello dé lugar a ninguna descomposición apreciable. - - - - -

10. Es conocido el producir piro sulfato ácido de nitrosilo haciendo reaccionar sulfato ácido de nitrosilo con anhídrido sulfúrico o ácido clorosulfónico. No obstante, según este procedimiento conocido, es necesario disponer de sulfato ácido de nitrosilo, producto no fácilmente disponible en el mercado y que por lo tanto debe a menudo prepararse a estos efectos. -

15. Así, es un propósito de esta invención el proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de piro sulfato ácido de nitrosilo. - - - - -

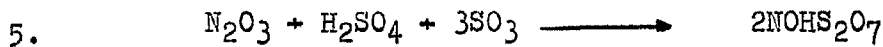
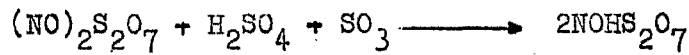
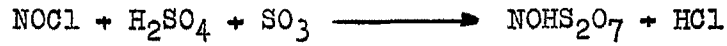
20. Otro propósito de esta invención es el de proporcionar un procedimiento para la preparación de piro sulfato ácido de nitrosilo a partir de productos de fácil suministro y abundantemente disponibles en el mercado. - - - - -

25. Según el procedimiento objeto de esta invención, el piro sulfato ácido de nitrosilo se obtiene haciendo reaccionar un compuesto elegido de entre el grupo formado por cloruro de nitrosilo, anhídrido nitrosilsulfúrico y anhídrido nitroso con una mezcla consistente en ácido sulfúrico y anhídrido sulfúrico. - - - - -

337943



El procedimiento según esta invención puede, por consi-  
guiente, representarse por las siguientes reacciones:



La mezcla constituida por ácido sulfúrico y anhídrido sulfúrico puede obtenerse disolviendo la cantidad de anhídrido sulfúrico requerida por la estequiometría de la reacción en una cantidad adecuada de ácido sulfúrico; pero también es posible, y generalmente incluso preferido, utilizar  
10. óleum. - - - - -

Desde luego, cuando se emplea óleum comercial, su contenido en  $\text{SO}_3$  deberá ajustarse de tal modo que la relación molar entre el ácido sulfúrico y el anhídrido sulfúrico co-  
15. rresponda a la relación molar requerida por la estequiometría de la reacción. - - - - -

En alternativa, en vez de  $\text{SO}_3$  pueden usarse compuestos capaces de dejar libre el  $\text{SO}_3$  bajo las condiciones de reacción según la invención. Así, por ejemplo, el ácido cloro-  
20. sulfónico puede usarse ventajosamente como fuente del  $\text{SO}_3$ . -

Según dicha alternativa es, pues, posible hacer reaccionar una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorosulfónico con los compuestos mencionados anteriormente que contienen



337943

el grupo NO-, a fin de obtener el deseado piro-sulfato ácido de nitrosilo. - - - - -

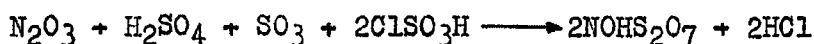
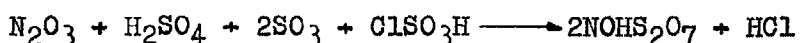
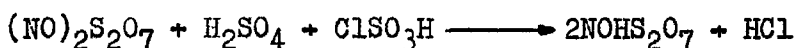
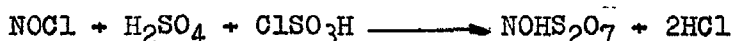
La sustitución de anhídrido sulfúrico por ácido cloro-sulfónico puede ser parcial, en el sentido de que sólo una

5. parte del anhídrido sulfúrico sea substituída por ácido cloro-sulfónico; en este caso, los compuestos antes mencionados que contienen el grupo NO- se hacen reaccionar con una mezcla constituída por ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico y SO<sub>3</sub>. Naturalmente, en relación con la cantidad de ácido

10. clorosulfónico empleado se producirán distintas cantidades de ácido clorhídrico como subproducto. - - - - -

Cuando se emplea dicha mezcla ternaria, compuesta de ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico y SO<sub>3</sub>, el procedimiento según esta invención puede representarse por medio de

15. las ecuaciones siguientes:



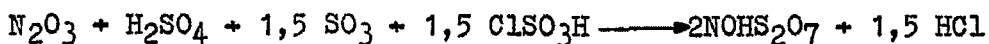
20. La sustitución de SO<sub>3</sub> por ácido clorosulfónico puede también efectuarse por una fracción de un mol, en el sentido de que una fracción de un mol de ácido clorosulfónico puede ser substituído hasta una correspondiente cantidad de SO<sub>3</sub>. - - - - -

25. La siguiente ecuación representa una sustitución de es



337943

ta clase:

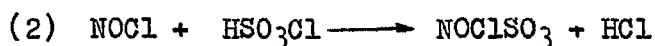
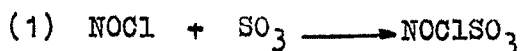


5. Así, en general, el procedimiento según esta invención comprende el poner en contacto los antes mencionados compuestos que contienen un grupo NO- con ácido sulfúrico y anhídrido sulfúrico y/o otros compuestos que actúan como fuente de anhídrido sulfúrico bajo las condiciones de reacción del procedimiento de esta invención. - - - - -

10. Según una forma alternativa de realización, el procedimiento según la invención puede realizarse por etapas o estadios sucesivos, es decir, los compuestos que contienen el grupo NO- pueden hacerse reaccionar primero con anhídrido sulfúrico (o con otros compuestos que actúan como fuente de anhídrido sulfúrico bajo las condiciones de reacción) y  
15. a continuación con ácido sulfúrico. - - - - -

20. Esta técnica alternativa es particularmente conveniente cuando, durante la primera etapa de la reacción, se obtienen productos bien definidos y estables, que pueden separarse de la mezcla de reacción, ser purificados (en su caso), y luego sometidos a la segunda etapa de la reacción,

Esta realización específica del procedimiento puede ser representada, a título de ejemplo, mediante el esquema siguiente:



337943

27

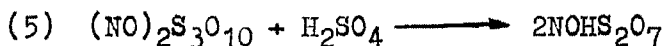


Las ecuaciones (1) y (2) muestran la formación de clorosulfonato de nitrosilo como producto de reacción de la primera etapa del procedimiento. - - - - -



5. La ecuación (3) muestra la segunda etapa de la reacción en que se hace reaccionar el clorosulfonato de nitrosilo con ácido sulfúrico a fin de obtener el piro sulfato ácido de nitrosilo. - - - - -

10. Otro ejemplo de un procedimiento realizado en dos etapas sucesivas puede representarse así:



15. En la primera etapa, representada por la ecuación (4), tiene lugar la formación del producto intermedio  $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ , y en la segunda etapa, a partir de este producto intermedio, se obtiene el deseado piro sulfato ácido de nitrosilo (ecuación 5). - - - - -

20. En los casos antes citados, los productos intermedios: clorosulfonato de nitrosilo y trisulfato de dinitrosilo  $(\text{NOClSO}_3$  y  $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ) son conocidos, y sus características se describen en la literatura técnica; pueden purificarse por cristalización o por lavado con solventes, y a continuación pueden hacerse reaccionar con ácido sulfúrico a fin de obtener el producto deseado. - - - - -

337943

27



En el procedimiento objeto de esta invención, la cantidad de reactivos que se hacen reaccionar corresponde sustancialmente a las relaciones estequiométricas de las reacciones que tienen lugar. No obstante se prefiere operar con un ligero exceso del compuesto que contiene el grupo NO-.

A continuación se dan algunos ejemplos con el objeto de ilustrar mejor la idea inventiva de esta invención, sin limitar con ello en modo alguno el alcance protector de la misma.

10.

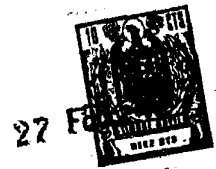
EJEMPLO 1

Se hizo que 17,8 g de óleum al 45% de SO<sub>3</sub> (correspondientes a 0,1 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y a 0,1 moles de SO<sub>3</sub>) absorbieran 8 g (0,122 moles) de cloruro de nitrosilo. La solución así obtenida se calentó luego al vacío hasta 80°-90°C a fin de facilitar la separación del ácido clorhídrico que se había formado como subproducto, así como el exceso de cloruro de nitrosilo.

El calentamiento al vacío se realizó hasta que la masa cristalina que se había formado presentó un peso constante. Se obtuvieron 20 g de piro-sulfato ácido de nitrosilo con un punto de fusión de 114°-116°C. El rendimiento con respecto al óleum empleado fué del 96,4%.

EJEMPLO 2

A 8 g (0,122 moles) de cloruro de nitrosilo líquido, en



337943

friado a  $-20^{\circ}\text{C}$ , se les agregó una mezcla de 11,65 g (0,1 moles) de ácido clorosulfónico y 9,8 g (0,1 moles) de ácido sulfúrico al 100%. La solución así obtenida se calentó al vacío hasta  $70^{\circ}\text{C}$  para eliminar el ácido clorhídrico y el exceso de cloruro de nitrosilo. - - - - -

5.

El calentamiento al vacío se mantuvo hasta que la masa cristalina blanca formada alcanzó un peso constante. De este modo se obtuvieron 20,2 g de piro sulfato ácido de nitrosilo que tenía un punto de fusión de  $115^{\circ}\text{--}117^{\circ}\text{C}$ . El rendimiento calculado con respecto al ácido sulfúrico alcanzó el 97,5%. - - - - -

10.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 23,6 g (0,1 moles) de anhídrido nitrosil sulfúrico  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  (obtenido según V. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg; Chem. 269, 232, 1952) y 17,3 g de óleum al 45% de  $\text{SO}_3$  (correspondientes a 0,1 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y a 0,1 moles de  $\text{SO}_3$ ) se calentaron hasta  $150^{\circ}\text{C}$ , hasta que se formó una solución que luego se dejó enfriar. Se separó una masa cristalina blanca de 41,4 g de piro sulfato ácido de nitrosilo que tenía un punto de fusión de  $112^{\circ}\text{--}115^{\circ}\text{C}$ . El rendimiento fué cuantitativo. - - - - -

15.

20.

EJEMPLO 4

A una mezcla de 11,65 g (0,1 moles) de ácido clorosulfónico y 9,8 g (0,1 moles) de ácido sulfúrico se añadieron 23,6 g (0,1 moles) de anhídrido nitrosilsulfúrico. Esta mez-

25.

337943



5. cla luego se agitó a temperatura ambiente hasta que se obtuvo una solución y luego se calentó hasta 100°C a fin de separar el ácido clorhídrico. La masa cristalina blanca obtenida se calentó luego al vacío hasta que se logró un peso constante. De este modo se obtuvieron 41,2 g de piro-sulfato ácido de nitrosilo con un punto de fusión de 112°-116°C y un rendimiento de 99,5% con respecto al teórico. - - - - -

EJEMPLO 5

10. A una mezcla constituida por 17,8 g de óleum al 45% de SO<sub>3</sub> (correspondientes a 0,1 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y a 0,1 moles de SO<sub>3</sub>) y por 23,3 g (0,2 moles) de ácido clorosulfónico, se añadieron 7,6 g (0,1 moles) de anhídrido nitroso líquido. La solución así obtenida se calentó hasta 100°C al vacío para facilitar la separación del ácido clorhídrico. - - - - -

15. La masa cristalina blanca obtenida se calentó adicionalmente al vacío hasta obtener un peso constante. Así se obtuvieron 41,3 g de piro-sulfato ácido de nitrosilo que tenía un punto de fusión de 115°-116°C con un rendimiento sustancialmente cuantitativo. - - - - -

20. EJEMPLO 6

25. Una mezcla consistente en 13,55 g (0,1 moles) de cloro-sulfonato de nitrosilo preparado según procedimientos conocidos (R. WEBER, Jahresber. 157 (1864); A.A. WOOLF, Jour. Chem. Soc. 1053 (1950)) y 9,8 g (0,1 moles) de ácido sulfúrico, fué calentada lentamente hasta conseguir una completa



337943

solución de la mezcla. La solución así obtenida se calentó luego al vacío a 80<sup>o</sup>-90<sup>o</sup>C a fin de facilitar la separación del ácido clorhídrico que se iba formando gradualmente. - -

- 5. Se separó una masa cristalina blanca que fué sometida a nuevo calentamiento al vacío hasta obtener un peso constante de la masa. Se obtuvieron 20 g de piro-sulfato ácido de nitrosilo que correspondían a un rendimiento de 96,4% calculado con respecto al ácido sulfúrico empleado. - - - - -

EJEMPLO 7

- 10. Una mezcla de 15,8 g (0,05 moles) de trisulfato de di-nitrosilo preparado según procedimientos conocidos (véase H. A. LEHMANN y A. KLUGE, Zt. Anorg. Allg. Chem. 264, 120 (1951); G. H. WEINREICH, Bull. Soc. Chim. France (12) 2820 (1963) y 4,9 g (0,05 moles) de ácido sulfúrico, se calentó
- 15. hasta 130<sup>o</sup>C hasta completa solución. Luego se dejó enfriar y se obtuvo así una masa cristalina blanca de piro-sulfato ácido de nitrosilo con un punto de fusión de 114<sup>o</sup>-116<sup>o</sup>C. El rendimiento fué cuantitativo. - - - - -

N O T A

- 20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

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

- 1.- Método para la preparación de piro-sulfato ácido de

337943

27 FEB 1967



nitrosilo, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto elegido de entre el grupo formado por cloruro de nitrosilo, anhídrido nitroso y anhídrido nitrosilsulfúrico, con ácido sulfúrico y anhídrido sulfúrico y/o con un compuesto que proporcione anhídrido sulfúrico bajo las condiciones de reacción. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa ácido clorosulfónico como compuesto para proporcionar el anhídrido sulfúrico a las condiciones de reacción.-

10. 3.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el cloruro de nitrosilo se hace reaccionar primero con anhídrido sulfúrico o con ácido clorosulfónico a fin de obtener clorosulfonato de nitrosilo y porque este último se hace reaccionar luego con ácido sulfúrico. - - - - -

15. 4.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el anhídrido nitroso se hace reaccionar primero con anhídrido sulfúrico, a fin de obtener trisulfato de dinitrosilo y porque este último se hace luego reaccionar con ácido sulfúrico. - - - - -

20. 5.- "METODO PARA LA PREPARACION DE PIROSULFATO ACIDO DE NITROSILO". - - - - -

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

BARCELONA, 27 FEB 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL