



338025

Nº 338.025

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:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE PI
RESULFATO ACIDO DE NITROSO"

=====

Inventores: Giuseppe Ribaldone y Giampiero
Borsotti

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº Verb. 14988 de fecha 28 Fe-
brero 1966.

338025



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de piro-sulfato ácido de nitrosilo, y más particularmente se refiere a un procedimiento de purificación por cristalización por medio de un solvente. - - -

10. El piro-sulfato ácido de nitrosilo es un reactivo útil en todos los procesos en los que se explote la reactividad del grupo NO, y se utiliza convenientemente en los procesos que prevén reacciones de diazotación, nitración, oximación, etc., tales como por ejemplo los procesos para la producción de lactamas. - - - - -

15. El piro-sulfato ácido de nitrosilo presenta una alta estabilidad térmica y por ello puede utilizarse ventajosamente bajo condiciones de reacción particularmente severas, tales como por ejemplo altas temperaturas, o en presencia de substancias que podrían no permitir la utilización de otros compuestos que contengan el grupo NO y que son más fácilmente descomponibles. De hecho, el piro-sulfato ácido de nitrosilo puede resistir temperaturas de alrededor de 200°C sin que ello dé lugar a ninguna descomposición apreciable. -

Los métodos conocidos para la preparación del piro-sulfato ácido de nitrosilo proporcionan un piro-sulfato ácido



338025

de nitrosilo bruto que tiene un punto de fusión comprendido entre 112 y 117°C y que contiene pequeños porcentajes de impurezas difíciles de eliminar. - - - - -

5. De hecho se ha hallado que la mayor parte de los sistemas de purificación han demostrado ser ineficaces o incluso inaplicables al piro-sulfato ácido de nitrosilo, en tanto este producto es insoluble, o en cualquier caso difícil de disolver, en los solventes comunes, con muchos de los cuales reacciona químicamente. - - - - -

10. Tampoco la técnica de purificación basada en la fusión y en la cristalización subsiguiente del producto fundido conduce a una mejora del grado de pureza del producto. - -

15. Es objeto de esta invención, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para la purificación de piro-sulfato ácido de nitrosilo, capaz de dar un producto con un alto grado de pureza. - - - - -

20. Según esta invención, el piro-sulfato ácido de nitrosilo bruto se purifica por medio de cristalización a partir de ácido clorosulfónico y por un lavado subsiguiente del producto cristalizado con anhídrido sulfuroso líquido. - - - - -

Según una forma preferida de realización de esta invención el procedimiento se conduce de la siguiente forma: -

25. El piro-sulfato ácido de nitrosilo bruto (que presenta generalmente un punto de fusión desde 112 a 117°C) se disuelve en ácido clorosulfónico por calentamiento a una tempe-

338025

28



ratura de alrededor de 100°C y bajo una ligera agitación. -

5. La solución se deja entonces enfriar a temperatura ambiente y el piro sulfato ácido de nitrosilo presente en la solución cristalizará así en forma de una masa blanca. La masa cristalina se separa entonces, por ejemplo por filtrado, se lava con SO₂ líquido y luego se seca bajo vacío a 30-40°C. - - - - -

El punto de fusión del piro sulfato ácido de nitrosilo así purificado estará comprendido entre 119 y 120°C. -

10. Si el piro sulfato ácido de nitrosilo así purificado se disuelve en ácido clorosulfónico y luego se recristaliza, el punto de fusión quedará invariado incluso cuando la operación se repita varias veces. - - - - -

15. Según esta invención la relación en peso entre el piro sulfato ácido de nitrosilo y el ácido clorosulfónico que da entre 1 y 5, y, preferentemente, entre 1,5 y 2,5. - - -

20. La temperatura a la que se realiza la solución del piro sulfato ácido de nitrosilo en ácido clorosulfónico queda generalmente entre 50° y 150°C; sin embargo, se prefiere operar alrededor de los 100°C. - - - - -

A fin de ilustrar mejor esta invención, se darán a continuación algunos ejemplos que, sin embargo, no deberán tomarse en forma alguna como limitativos del marco de protección de la misma invención. - - - - -



338025

28

EJEMPLO 1

5. A 200 g de piro sulfato ácido de nitrosilo con un punto de fusión de 113-116°C, se les añaden 120 g de ácido clorosulfónico y, bajo agitación intermitente, la mezcla se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 100-110°C, después de lo cual se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 15 minutos. Después de este tiempo, el piro sulfato ácido de nitrosilo presente estará completamente disuelto en el ácido clorosulfónico. - - - - -

10. La solución así obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente. El piro sulfato ácido de nitrosilo presente en la solución cristalizará entonces y se separará por filtración, después de lo cual se lavará con SO₂ líquido y se secará bajo vacío a 30°C. - - - - -

15. El punto de fusión, establecido en un tubo capilar cerrado, del piro sulfato ácido de nitrosilo así purificado es igual a 119-120°C y no cambia incluso después de ulteriores cristalizaciones. El análisis elemental proporciona los datos siguientes: - - - - -

hallado: NO% = 14,41 ; SO₄% = 92,81
 calculado para NOHS₂O₇: NO% = 14,48 ; SO₄% = 92,75

EJEMPLO 2

20. A 200 g de ácido clorosulfónico, calentados a 100°C, se les añaden 350g de piro sulfato ácido de nitrosilo con un

338025



- punto de fusión igual a 115-116°C. La mezcla se mantiene calentada y sometida a agitación intermitente hasta que está completamente disuelta, lo que ocurre después de 10 minutos. La solución así obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente y luego se mantiene a 5°C durante algunas horas.
5. El pirosulfato ácido de nitrosilo cristaliza, después de lo cual se filtra, se lava con anhídrido sulfuroso líquido y finalmente se seca bajo vacío a 40°C. El punto de fusión, determinado en un tubo capilar cerrado, del NOHS_2O_7 así purificado es 119°C. - - - - -
- 10.

EJEMPLO 3

- Operando como en el ejemplo 1 y sometiendo el producto purificado así obtenido (punto de fusión igual a 120°C) a cinco nuevas soluciones y cristalizaciones, se obtiene
15. NOHS_2O_7 que presenta un punto de fusión invariado con respecto al del producto obtenido después de la primera purificación. - - - - -

- Desde luego es evidente para los entendidos en la materia que puede haber técnicas alternativas equivalentes a la descrita anteriormente. Debe considerarse que estas formas de operación alternativas, equivalentes a la técnica objeto de esta invención, caen bajo el marco de protección de la misma. - - - - -
- 20.

N O T A

25. Se declaran de novedad y propiedad para España,

338025



sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la purificación de piro-sul-fato ácido de nitrosilo, caracterizado porque el piro-sulfato ácido de nitrosilo bruto se disuelve en ácido clorosulfónico por medio de calentamiento, dejándose enfriar la solución así obtenida de modo que dicho piro-sulfato ácido de nitrosilo cristalice, separándose entonces dicho producto cristalizado y lavándose con anhídrido sulfuroso. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-rizado porque la relación en peso entre dicho piro-sulfato ácido de nitrosilo bruto y el ácido clorosulfónico está comprendida entre 1 y 5 y preferentemente entre 1,5 y 2,5. - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-rizado porque la temperatura a la cual se lleva dicha mez-cla de piro-sulfato ácido de nitrosilo y de ácido clorosulfó-nico, a fin de obtener la solución de dicho piro-sulfato ácido de nitrosilo, está comprendida entre 50° y 150°C, y preferen-temente queda alrededor de 100°C. - - - - -

20. 4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE PIROSUL-FATO ACIDO DE NITROSILO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y meca-

- 8 -

338025



nografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 28 FEB. 1967
P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
firmado: J. Carbonell