

348305

P.- 37.066

1942 S/ARV

**Memoria descriptiva**

20 MAR 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA LACTAMA" (Clase  
Internacional CO7d)



Esta invención describe la preparación de lactamas a partir de cicloalcanos mediante un proceso fotoquímico, y particularmente se refiere a esta preparación mediante la reacción de cloruro de nitrosilo y cloruro de hidrógeno con un cicloalcano que tenga un nitrilo disuelto y bajo la influencia de radiación y también se refiere a los cicloalcohol imino- alfa-imino-alfa-alcohol éteres (y los correspondientes aril eteres) obtenidos como intermediarios en tales preparaciones.

La reacción denominada de fotonitrosación entre un hidrocarburo cíclico alifático y un agente nitrosante, usualmente cloruro de nitrosilo, bajo la influencia de radiación proporciona la correspondiente oxima de cicloalcanona. En esta reacción fotoquímica con cloruro de nitrosilo se debe añadir una cantidad en exceso de cloruro de hidrógeno, como resultado de lo cual se obtiene la oxima como un hidrocloreuro de oxima líquido, y se evitan indeseables reacciones posteriores con el cloruro de nitrosilo.

Es también conocido el añadir ácido sulfúrico a la mezcla de reacción por medio del cual se disuelve la oxima formada en vez de ser depositada como hidrocloreuro sobre las paredes del recipiente de reacción, impidiendo así la acción de irradiación. En la solución resultante la oxima puede ser convertida en lactama mediante calefacción.

En la fotonitrosación de ciclododecano se puede sin embargo evitar la formación de depósitos de hidrocloreuro de la oxima de ciclododecanona, que es difícil de obtener completamente en forma líquida, y la separación de



la mezcla de reacción se puede activar mediante la foto-  
nitrosación del ciclododecano junto con un cicloalcano que  
tenga como máximo 8 átomos de carbono por molécula, por  
ejemplo, ciclohexano. Mediante éste proceso se obtiene  
5 una mezcla líquida de hidroccloruros de oxima que se sepa-  
ra de la mezcla de reacción.

La invención consiste en un procedimiento para  
obtener una lactama que consiste en hacer reaccionar bajo  
la influencia de radiación a una temperatura entre  $-10^{\circ}$  y  
40  $90^{\circ}\text{C}$ , en fase líquida, cloruro de nitrosilo, cloruro de  
hidrógeno y cicloalcano en el que se ha disuelto un nitrilo,  
estando dicho nitrilo caracterizado en que no contiene  
ningún grupo  $\text{CH}_2$  capaz de reaccionar con el cloruro de  
nitrosilo, manteniéndose la proporción de nitrilo en la  
15 mezcla de reacción por lo menos en un mol de nitrilo por  
mol de cloruro de nitrosilo, calentando el producto resul-  
tante de la reacción a una temperatura entre  $40$  y  $150^{\circ}\text{C}$   
para obtener la -lactama correspondiente al cicloalca-  
no.

20 En vez de utilizar cloruro de nitrosilo, se pue-  
den emplear óxido nítrico (NO) y cloro.

En el procedimiento de acuerdo con esta inven-  
ción el nitrilo reacciona primero con el cloruro de hi-  
drógeno, de manera que parte por lo menos se convierte en  
25 el compuesto nitrilo/cloruro de hidrógeno, cuyo compuesto  
de cloruro de hidrógeno formado puede ser el correspondien-  
te iminocloruro y/o el hidroccloruro de aquél. La cantidad  
de nitrilo que se une con cloruro de hidrógeno depende de  
la cantidad de cloruro de hidrógeno utilizada, pero no es  
30 necesario que todo el nitrilo se convierta en el compuesto



nitriilo/cloruro de hidrógeno.

5 Se formará un compuesto nitriilo/cloruro de hidrógeno incluso si no se añade cloruro de hidrógeno, pues el cloruro de hidrógeno se forma in situ en la reacción fotoquímica con el cloruro de nitrosilo.

10 La proporción de cloruro de hidrógeno utilizada puede estar entre un amplio intervalo, Usualmente la mezcla de reacción se mantiene saturada con cloruro de hidrógeno pasando una corriente de cloruro de hidrógeno gas por la mezcla de reacción durante la reacción, Se puede también introducir cloro para conseguir una reacción suave.

15 La mezcla de reacción se mantiene agitada mediante la entrada de dichos gases, y el cloruro de nitrosilo se puede también introducir en forma gaseosa. Se puede provocar una acción auxiliar de mezcla mediante el empleo de un agitador.

20 A diferencia de la fotonitrosación previamente conocida de cicloalcano, en el procedimiento de esta invención la oxima de cicloalcanona, (o el hidrocioruro de ésta), no se obtiene como producto de reacción de la reacción fotoquímica con cloruro de nitrosilo sino que el cloruro de nitrosilo reacciona con el cicloalcano y con el nitriilo y/o el compuesto nitriilo/cloruro de hidrógeno formado in situ, en cuya reacción se forma cicloalcoholimino-alfa-imino-alfa alcohol eter o cicloalcoholimino-alfa-imino-alfa aril eter a partir de un nitriilo alifático o aromático respectivamente, estando el éter resultante unido al cloruro de hidrógeno como hidrocioruro.

30 La molécula de nitriilo utilizado de acuerdo con esta invención no contiene ningún grupo  $CH_2$  que en las



condiciones de reacciónreacciones con el cloruro de nitrosilo. Los nitrilos que de hecho contienen tales grupos reactivos  $\text{CH}_2$  sufrirían fotonitrosación, por lo que la reacción fotoquímica de acuerdo con esta invención quedaría impedida y el compuesto eter deseado no se formaría o se formaría solamente en pequeña proporción.

Ejemplos de nitrilos adecuados para utilizarlos en el procedimiento de la invención incluyen el benzonitrilo, acetonitrilo, dicloroacetoneitrilo, tricloroacetoneitrilo, clorobenzonitrilo y naftonitrilo.

La proporción de cloruro de nitrosilo en la mezcla de reacción se mantiene preferiblemente pequeña, añadiendo el cloruro de nitrosilo durante el transcurso de la reacción. De este modo, la concentración de cloruro de nitrosilo se puede mantener entre 0,5 y 2% en peso, basado en el cicloalcano.

La conservación de una fase líquida homogénea durante la reacción se puede activar mediante el uso de disolvente que sean inertes en las condiciones de la reacción. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen benceno, éteres, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y mezclas de éstos.

Si se emplean cicloalcanos que son sólidos a la temperatura normal, por ejemplo, ciclododecano, se puede activar la formación de una solución de nitrilo en el cicloalcano también por medio de disolventes.

Debido a la interacción entre el nitrilo y el cloruro de nitrosilo la cantidad de nitrilo utilizada es por lo menos de 1 mol por mol de cloruro de nitrosilo, preferiblemente de 1 a 25 moles de nitrilo por mol de cloruro



de nitrosilo,  $\text{NOCl}$ .

La cantidad de nitrilo y/o disolvente será suficiente para mantener una fase líquida homogénea durante la reacción, de manera que el producto resultante de la reacción se obtiene como solución en la mezcla de reacción.

La reacción con cloruro de nitrosilo se realiza a temperatura entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura normal de reacción para las reacciones de nitrosación con cloruro de nitrosilo.

La irradiación utilizada en el procedimiento de la invención se puede obtener a partir de cualquiera de las fuentes de radiación que se emplean corrientemente para irradiación en las reacciones fotoquímicas, e incluyen por ejemplo las lámparas de descarga de gas tales como las lámparas fluorescentes y las lámparas de vapor de mercurio. Se puede también hacer uso de luz de mayor longitud de onda tal como la luz solar o luz artificial (lámparas incandescentes, lámparas de sodio).

El hidrocloreto de iminoéter formado se puede separar de una manera sencilla de la mezcla de reacción en la que está disuelto, por ejemplo por evaporación y cristalización. El producto resultante puede posteriormente ser convertido en la lactama correspondiente al cicloalcano mediante calentamiento a una temperatura en el intervalo de  $40$  a  $150^{\circ}\text{C}$  en presencia de cloruro de hidrógeno, preferentemente con el empleo de un disolvente. Sin embargo, la conversión a lactama puede realizarse en la solución en la que ha sido obtenido el producto de reacción.

Como la reacción con cloruro de nitrosilo se rea-



liza a una temperatura entre  $-10$  y  $90^{\circ}\text{C}$ , es posible una sencilla realización del proceso de acuerdo con esta invención haciendo la reacción a una temperatura en el intervalo de  $40$  a  $90^{\circ}\text{C}$ . No será necesario calentar separadamente la mezcla de reacción si no se necesita una temperatura superior a  $90^{\circ}\text{C}$ .

Si la relación con cloruro de nitrosilo se realiza a una temperatura más baja, la mezcla de reacción se mantiene posteriormente a una temperatura en el intervalo de  $40$  a  $150^{\circ}\text{C}$  durante un corto periodo de tiempo, por ejemplo, hasta  $45$  minutos, para efectuar la conversión a lactama.

En la conversión del hidrocloreto de iminoéter resultante a lactama se vuelve a formar el nitrilo a la mezcla de reacción se debe tener en cuenta el nitrilo que se vuelve a formar en la mezcla de reacción y, además, el nitrilo y el cloruro de hidrógeno recuperados pueden ser reciclados.

La separación de la lactama de la mezcla de reacción se puede hacer de un modo sencillo, por ejemplo por destilación.

Mediante el proceso de la invención se pueden obtener a partir de los cicloalcanos las correspondientes -lactamas. Por ejemplo, del ciclohexano la -caprolactama, del ciclooctano la -caprilolactama, y del ciclododecano la -lauroolactama. Se pueden también utilizar las mezclas de cicloalcanos de cuyas mezclas se obtienen las -lactamas correspondientes.

Los siguientes ejemplos tipifican la invención:

Ejemplo 1



Una lámpara de vapor de mercurio de 70 wátios provista con una camisa de refrigeración fué colocada debajo del nivel del líquido en una mezcla de 1000 gr. de ciclododecano, 200 gr. de benzonitrilo y 1000 gr. de benceno.

5 Se pasó por la solución cloruro de nitrosilo a una velocidad de 5 gr. por hora, manteniéndose la temperatura a 30 - 35 °C, esponeindose la mezcla de reacción a la irradiación de dicha lámpara de mercurio. La solución se mantuvo saturada de cloruro de hidrógeno mediante la introducción continua de una corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso.

10 Después de un periodo de reacción de 8 horas la mezcla homogénea de reacción fué calentada a una temperatura de 80°C durante 15 minutos, y después de enfriar a 25 °C se formaron una capa que contenía hidrocioruro de lauro-  
15 lactama y una capa de hidrocarburo. La capa que contenía hidrocioruro de lauro-lactama se separó y extrajo con ciclohexano, y del extracto se recuperó el benzonitrilo. El hidrocioruro de lauro-lactama residual se hizo pasar por  
20 agua, la lauro-lactama se separó en forma sólida y se aisló por filtración.

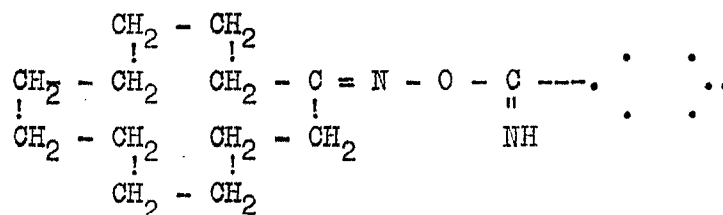
Se transformaron 65 gr. de ciclododecano, de los cuales se obtuvieron 66 gr. de -lauro-lactama que tenían un punto de fusión de 153 °C, lo que corresponde a un rendimiento de 86%.

#### Ejemplo II

30 Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo I, con la diferencia de que la mezcla de reacción fué enfriada a 20- 25 °C después de un tiempo de reacción de 8 horas, después del cual se pasó una corriente de nitró-



5 geno a través de la solución homogénea, como resultado de lo cual se recuperó el cloruro de hidrógeno. Se obtuvieron así dos capas, una capa de hidrocarburo y una capa de que contenía benzonitrilo y el hidrocioruro del ciclohexadecil imino alfa-imino-bencil eter resultante, de fórmula:



10 La capa de hidrocioruro de eter fué separada y calentada a una temperatura de 80 °C durante 15 minutos, y se recuperó el benconitrilo mediante una extracción con ciclohexano.

15 El hidrocioruro de laurolactama residual se hidrolizó con agua, como se indica en el ejemplo I, obteniéndose análogos resultados.

20 Si en lugar de cloruro de nitrosilo se pasan por la solución 3'8 l.de NO y 1'7 l. de C1<sub>2</sub> por hora, después de 8 horas se transforman 41 gr de ciclorendimiento de 63%.

### Ejemplo III

25 De un modo similar al descrito en el ejemplo I, se hizo reaccionar una mezcla homogénea de 1000 gr. de ciclohexano, 1000 gr. de benceno, y 500 gr. de benzonitrilo con cloruro de nitrosilo. El cloruro de nitrosilo se añadía a una velocidad de 8 gr. por hora, la temperatura de reacción se mantuvo a 20 - 25 °C.

30 Después de un tiempo de reacción de 10 horas la mezcla homogénea de reacción se calentó a una temperatura de 70 °C durante 45 minutos. Después de enfriar a 20°C se



formaron una capa de hidrocarburo y una capa que contenía el producto de la reacción. La capa que contenía el hidroc-  
loruro de caprolactama se separó y extrajo con ciclohexa-  
no para recuperar el benzonitrilo, y después se hizo pasar  
5 por agua y se neutralizó con amoníaco. Después de la extrac-  
ción con cloroformo y de la eliminación de éste disolven-  
te se obtuvo la -caprolactama.

Se transformaron así 67 gr. de ciclohexano, de  
los que se obtuvieron 54 gr. de -caprolactama de punto de  
10 fusión 68°C, lo que correspondía a un rendimiento de 60%.

#### Ejemplo IV

A. de modo similar al descrito en el ejemplo I  
se hizo reaccionar una mezcla de 220 gr. de ciclododecano,  
15 gr. de acetonitrilo, y 80 gr. de benceno con cloruro  
15 de nitrosilo. El cloruro de nitrosilo fué añadido a una  
velocidad de 2 gr. por hora, la temperatura de reacción se  
mantuvo entre 30 - 35 °C.

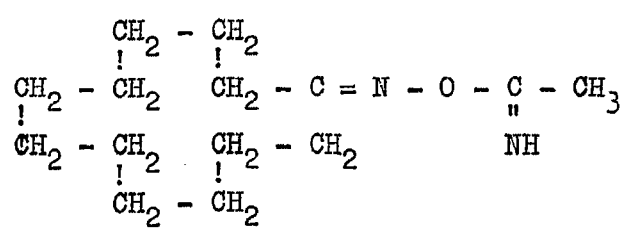
Durante la reacción se separó el hidrocioruro de  
20 ciclododecil amino-alfa-imino-etil eter como un sólido del  
líquido homogéneo. Después de un tiempo de reacción de 2'5  
horas la sustancia sólida resultante se separó por filtra-  
ción y se lavó con ciclohexano.

Se obtuvieron así 14 gr. de una sustancia sólida  
25 con punto de fusión de 136 °C. Esta sustancia ha sido iden-  
tificada analíticamente como el hidrocioruro de ciclodode-  
cil aimino-alfa-imino etil eter de fórmula:

30

16.1.68

20



5 B. De un modo similar al descrito en el ejemplo I se hizo reaccionar una mezcla de 220 gr. de ciclododecano, 15 gr. de acetonitrilo, 100 gr. de benceno y 100 gr. de cloroformo con cloruro de nitrosilo. El cloruro de nitrosilo fue añadido a la velocidad de 4 gr. por hora y la temperatura de reacción se mantuvo a 30 - 35 °C. Después de un tiempo de reacción de tres horas la mezcla homogénea de reacción fué calentada a una temperatura de 65 °C durante 30 minutos. Posteriormente se separaron por destilación del cloroformo y el acetonitrilo, y también se recuperó parte del benceno. Después de enfriar la mezcla de reacción a 20 °C se formaron una capa de hidrocarburo y una capa de hidrocloreuro de lauro lactama. El hidrocloreuro de lauro lactama se hizo pasar por agua y la lauro lactama resultante se recuperó por destilación.

20 Se transformaron así 26 gr. de ciclodeodecano, de los cuales se obtuvieron 27 gr. de -lauro lactama de punto de fusión 153 °C lo que correspondía a un rendimiento de 88%.

25 Esta Solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 16 de Diciembre de 1.966, con el número . 6617754, se acoge a los beneficios, del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



## N O T A

5 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:

10 1.- Un procedimiento para obtener una lactama que consiste en hacer reaccionar bajo la influencia de radiación a una temperatura entre  $-10$  y  $90^{\circ}\text{C}$ , en fase líquida, cloruro de nitrosilo, cloruro de hidrógeno y un cicloalcano en el que se ha disuelto un nitrilo, estando caracterizado dicho nitrilo porque no contiene ningún grupo  $\text{CH}_2$  capaz de reaccionar con cloruro de nitrosilo, manteniéndose la proporción de nitrilo en la mezcla de  
15 reacción en por lo menos 1 mol por ml de cloruro de nitrosilo, calentar el producto de reacción resultante a una temperatura comprendida entre  $40$  y  $150^{\circ}\text{C}$  para obtener la -lactama correspondiente al cicloalcano.

20 2.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 en el que en vez de usar cloruro de nitrosilo, se usan óxido nítrico y cloro.

25 3.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 ó en la reivindicación 2, en el que el referido nitrilo es benzonitrilo, dicloroacetónitrilo, tricloroacetónitrilo, clorobenzonitrilo o naftonitrilo.

4.- Un procedimiento para obtener una lactama.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.



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

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburo  
C. J. J. J.

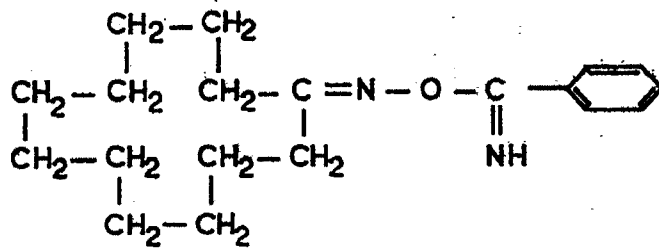


FIG.1

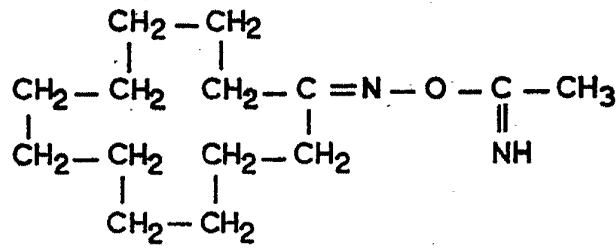


FIG.2

*Alberto de Estrada*  
D. de Estrada