

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE C-07  
SUBCLAS C

P.- 43.977  
2150 S/RAP

376334

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION porveintefios

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA  
GAMMA-CIANOBTIRALDIMINA "  
(Clase Internacional CO7c)



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar gamma-cianobutiraldiminas (conocidas alternativamente como acetaldiminas mono-beta-cianoetiladas) haciendo reaccionar una acetaldimina con acrilonitrilo.

Es sabido que calentando una mezcla equimolecular de N-ciclohexil-n-butiraldimina y acrilonitrilo, a 150°C, se puede obtener un producto de reacción que comprende un rendimiento del 73% de 2-(beta-cianoetil)-N-ciclohexil-n-butiraldimina, y que este rendimiento puede ser elevado al 80% si se usan 1,2 moles de acrilonitrilo por mol de dicha aldimina. Cuando se calienta N-ciclohexiloenantaldimina a 150°C, con 1,2 moles de acrilonitrilo por mol de aldimina, se obtiene un producto análogo que comprende un rendimiento del 60% de 2-(beta-cianoetil)-N-ciclohexiloenantaldimina.

Sin embargo, si se convierten acetaldiminas con acrilonitrilo por calentamiento a 150°C de una mezcla de acrilonitrilo y una acetaldimina, en relación de 1 a 1,2 moles de acrilonitrilo por mol de acetaldimina, el producto de reacción parece contener solo una muy pequeña proporción de gamma-cianobutiraldimina, junto con gran cantidad de contaminantes. El rendimiento de gamma-cianobutiraldimina impura es 10% como máximo, del cual solo el 40% es gamma-cianobutiraldimina pura.

Se ha hallado ahora que haciendo reaccionar acetaldiminas con acrilonitrilo se pueden obtener las gamma-cianobutiraldiminas correspondientes, económicamente y con un grado de pureza considerablemente mayor, si se usa una relación entre reaccionantes concreta, dentro de un



4

cierto intervalo de temperatura, y no se deja que la reacción transcurra hasta que se complete.

La invención proporciona un procedimiento para preparar gamma-cianobutiraldiminas por reacción de una acetaldimina con acrilonitrilo, que comprende calentar una mezcla de reacción que comprende una acetaldimina y acrilonitrilo, en relación molar de al menos 0,8 moles de aldimina por mol de acrilonitrilo, preferiblemente mayor que 1,5 moles de aldimina por mol de acrilonitrilo, a una temperatura de 70 a 130°C, preferiblemente de 80 a 120°C, y, tras haberse convertido no más del 50%, preferiblemente de 10 a 35%, del acrilonitrilo, la mezcla de reacción es dividida en gamma-cianobutiraldiminas y en acrilonitrilo y acetaldimina no convertidos.

Las gamma-cianobutiraldiminas obtenidas por el procedimiento según la invención son productos de partida valiosos para diversos procedimientos de síntesis de productos orgánicos. Por ejemplo, la hidrólisis de gamma-cianobutiraldiminas produce gamma-cianobutiraldehído, junto con una amina que es material de partida para la producción de la acetaldimina concretamente usada. La preparación de gamma-cianobutiraldehído a partir de gamma-cianobutiraldiminas es objeto de solicitud de patente pendiente. La hidrogenación de gamma-cianobutiraldiminas proporciona otros productos.

Las acetaldiminas pueden ser preparadas de manera conocida, haciendo reaccionar acetaldehído con una amina primaria. En el procedimiento según la invención no es necesario usar acetaldiminas puras, y se puede usar la acetaldimina cruda obtenida en la preparación de una ace-



taldimina, según se ha descrito antes. Usualmente, tal acetaldimina cruda contiene amina no convertida y la imina del crotonaldehído y la amina de que se trate.

5 En el procedimiento de la invención se usan preferiblemente acetaldiminas con un átomo de carbono secundario o terciario unido a su átomo de nitrógeno, por ejemplo N-ciclohexilacetaldimina y N-terc-butylacetaldimina, ya que éstas reaccionan fácilmente con el acrilonitrilo.

10 El acrilonitrilo usado en el procedimiento de la invención puede contener algunos contaminantes, por ejemplo acetnitrilo, sin afectar indebidamente a la reacción. Se puede incorporar en el acrilonitrilo un inhibidor, por ejemplo hidroquinona. La reacción entre el acrilonitrilo y la acetaldimina se puede efectuar en un disolvente, si se desea, por ejemplo benceno, tolueno, sulfóxido de dimetilo y benzonitrilo.

15 Preferiblemente, la reacción se debe efectuar en ausencia de agua, o en presencia de la menor cantidad posible, ya que las acetaldiminas son descompuestas fácilmente por el agua. La reacción se puede efectuar en presencia de un catalizador. Entre los catalizadores adecuados se incluyen las bases de amonio cuaternario. La amina de que se deriva la acetaldimina está generalmente presente en pequeñas proporciones en la acetaldimina, y también tiene un efecto catalítico. En la reacción de la acetaldimina con acrilonitrilo, esta amina se forma como producto secundario.

20 La reacción entre acrilonitrilo y acetaldimina se puede efectuar a presión atmosférica y a otras pre

siones, dependiendo en parte la presión empleada de la temperatura de la mezcla de reacción y de los puntos de ebullición de los compuestos contenidos en ella.

Una vez alcanzado el grado deseado de conversión del acrilonitrilo, la mezcla de reacción es dividida en las gamma-cianobutiraldiminas requeridas y en acrilonitrilo y acetaldimina no convertidos, por ejemplo por destilación fraccionada. La mezcla de reacción contiene también la amina de que se deriva la acetaldimina, de manera que esta destilación produce una fracción de amina junto con una fracción de acrilonitrilo y de acetaldimina. La amina aislada en la destilación puede ser convertida de nuevo con acetaldehído, para formar la acetaldimina correspondiente. Las fracciones de acrilonitrilo y acetaldimina no convertidos separados pueden ser usadas de nuevo, por ejemplo recirculándolas directamente al medio de reacción, para formar un procedimiento continuo.

Tras haber sido separadas las fracciones, y el disolvente, si lo hay, la gamma-cianobutiraldimina producida está contenida en la fracción restante, que también contiene la correspondiente imina del crotonaldehído, que se puede producir en la reacción. Si se desea, la crotonaldimina puede ser aislada y convertida en crotonaldehído y amina. La mezcla de gamma-cianobutiraldimina y crotonaldimina puede ser usada también como tal, para otros procedimientos de síntesis, por ejemplo la preparación de gamma-cianobutiraldehído, producto que puede estar asociado con el crotonaldehído, y la amina puede ser recuperada.

La relación entre la cantidad de gamma-cianobutiraldimina y la correspondiente crotonaldimina, en el



producto de reacción, parece depender de la acetaldimina usada. Así, si se usa N-ciclohexilacetaldimina, el producto de reacción consta principalmente de N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina, mientras que si se usa N-terc-butylacetaldimina, el producto de reacción contiene una proporción sustancial de N-terc-butylcrotonaldimina.

Si es deseable limitar la formación de crotonaldimina en la reacción, se usa preferiblemente N-ciclohexilacetaldimina.

Además de la gamma-cianobutiraldimina y de la crotonaldimina correspondiente, el producto de reacción puede contener un beta-aminopropionitrilo, formado por reacción de acrilonitrilo con la amina contenida en la mezcla de reacción, por ejemplo beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo. Tales compuestos pueden ser suprimidos si, tras haberse alcanzado el grado de conversión deseado la temperatura de la mezcla de reacción es mantenida por encima de 50°C hasta que el acrilonitrilo no convertido haya sido separado de la mezcla de reacción. Otros compuestos indeseables pueden ser suprimidos manteniendo la temperatura por debajo de 130°C durante la división de la mezcla de reacción. Por tanto, se prefiere que la división de la mezcla de reacción se efectúe a una temperatura menor que 130°C, y que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga a más de 50°C hasta que se haya eliminado el acrilonitrilo no convertido.

La presencia de un beta-aminopropionitrilo, por ejemplo beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo, en el producto final de reacción no es perjudicial para otras reacciones, por ejemplo en la preparación de gamma-ciano-



butiraldehído por hidrólisis de una gamma-cianobutiraldimina. En esta preparación la descomposición térmica del beta-aminopropionitrilo conduce a la recuperación de la amina de que se trate, y del acrilonitrilo.

5 Se proporcionan los siguientes ejemplos de la invención.

EJEMPLO I.-

Se introdujeron 1250 g (10 moles) de N-ciclohexilacetaldimina, 265 g (5 moles) de acrilonitrilo y 1 g de hidroquinona en un matraz de 3 litros provisto de agitador y refrigerante de reflujo. Después la mezcla fué calentada y mantenida a una temperatura de 105°C durante 1,5 horas, a presión atmosférica y bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación y reflujo de acrilonitrilo.

Se eliminaron de la mezcla de reacción 215 g de acrilonitrilo no convertido, por destilación a de 80 a 90°C, a presión reducida, correspondientes a una conversión del 18,6% del acrilonitrilo. Se eliminaron por destilación a 57°C y 50 mm Hg 40 g de ciclohexilamina, formada durante la reacción, y después se eliminaron 1031 g de N-ciclohexilacetaldimina no convertida, por destilación a 42°C y 12 mm Hg.

El residuo de dicha destilación fué sometido luego a destilación a presión reducida, y se obtuvieron 45 g de N-ciclohexilcrotonaldimina (punto de ebullición 45°C a 0,1 mm Hg), quedando 173 g de líquido. El análisis por cromatografía de gases y el examen por espectrometría de masas, de dicho líquido, indicó que consistía en 87% de N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina, correspondiente a un rendimiento del 90% basado en el consumo de acrilonitrilo.

376364



La N-ciclohexilcrotonaldimina separada fué convertida, con 350 ml de ácido sulfúrico 1N, a una temperatura de 25 a 35°C, en crotonaldehído y sal de ácido sulfúrico de ciclohexilamina. La mezcla resultante fué destilada, y el crotonaldehído fué separado como aceótro

5 po con agua, con un rendimiento del 92%.

La ciclohexilamina puede ser recuperada cuantitativamente de la sal de ácido sulfúrico de ciclohexilamina que quedó. La ciclohexilamina obtenida de esta manera, y la ciclohexilamina formada en la reacción con acrilonitrilo, pueden ser convertidas con acetaldehído en N-ciclohexilacetaldimina, de manera conocida.

10

EJEMPLO II.-

Se introdujeron 1250 g de N-ciclohexilacetaldimina, 265 g de acrilonitrilo, 1 g de hidroquinona, 1 g de "Triton B" (el término "Triton" es marca registrada) como catalizador, y 2000 g de benzonitrilo, en un matraz de 5 litros provisto de agitador y refrigerante de reflujo. Después la mezcla fué calentada y mantenida a una temperatura de 110°C durante 1,5 horas, a presión atmosférica y bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación y reflujo de acrilonitrilo. La mezcla de reacción resultante fué enfriada hasta temperatura ambiente, y destilada bajo presión reducida, produciendo sucesivamente 187 g de acrilonitrilo, 29 g de ciclohexilamina, 926 g de N-ciclohexilacetaldimina, 1995 g de benzonitrilo y 120 g de N-ciclohexilcrotonaldimina, dejando 250 g de residuo.

15

20

25

El análisis por cromatografía de gas y el examen por espectrometría de masas, de este residuo, mostró que contenía 66,6% en peso de N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina

30

376364



y 31% en peso de beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo, ha  
 biéndose formado este último compuesto durante el enfria-  
 miento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambien-  
 te. Se convirtió el 29,5% del acrilonitrilo, del cual el  
 5 63,6% fué convertido en N-ciclohexil-gamma-cianobutiral-  
 dimina y el 34% en beta-(ciclohexilamino)propionitrilo.  
 Este último compuesto puede ser recuperado como tal, por  
 ejemplo en la hidrólisis del producto de reacción restan-  
 te para preparar gamma-cianobutiraldehído. Por descompo-  
 10 sición térmica de beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo se  
 puede preparar acrilonitrilo y ciclohexilamina.

EJEMPLO III.-

Se calentaron 1000 g (8 moles) de N-ciclo-  
 hexilacetaldimina a 95°C, en un matraz de 3 litros provis-  
 15 to de agitador y refrigerante de reflujo. A presión at-  
 mosférica, y bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla de  
 265 g de acrilonitrilo (5 moles), 1 g de hidroquinona y  
 1 g de Triton B fué añadida gota a gota a la aldimina del  
 matraz, con agitación, durante un periodo de 30 min. La  
 20 mezcla de reacción fué mantenida a 95°C durante 1 hora, y  
 se eliminan de la mezcla de reacción 220 g de acrilonitri-  
 lo no convertido, por destilación a presión reducida a  
 una temperatura de 85°C. Subsiguientemente se destilan  
 de la mezcla de reacción, a presión reducida, sucesivamen-  
 25 te, 20 g de ciclohexilamina (p.eb. de 71 a 73°C a 100 mm  
 Hg) y 846 g de N-ciclohexilacetaldimina no convertida (p.  
 eb. de 42 a 43°C a 12 mm Hg.

Quedan 171,3 g de líquido. El análisis por  
 cromatografía de gases, y el examen por espectrometría de  
 30 masas, de este líquido, mostró que contenía 80,4% en peso

376364





Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento de preparar una gamma-cianobutiraldimina por reacción de una acetaldimina con acrilonitrilo, en el cual el acrilonitrilo es hecho reaccionar con la acetaldimina a una temperatura de 70 a 130°C y en una relación de al menos 0,8 moles de acetaldimina por mol de acrilonitrilo, y, después de haber sido 10 convertido no más de 50% del acrilonitrilo separar acrilonitrilo y acetaldimina no convertidos de la mezcla de reacción que contiene una gamma-cianobutiraldimina.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual es utilizada una acetaldimina que tiene un átomo de carbono secundario o terciario unido a su átomo de nitrógeno.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual es utilizada N-ciclohexilacetaldimina o N-terciaria-butylacetaldimina.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la reacción es realizada a una temperatura de 80 a 120°C.

25 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la relación molar de acetaldimina/acrilonitrilo utilizada es mayor que 1,5:1.

6.- Un procedimiento según cualquiera de

376364



las reivindicaciones 1 a 5, en el cual es convertido del 10 al 35% del acrilonitrilo.

5 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la reacción es realizada en un disolvente.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el disolvente es benceno, tolueno, dimetilsulfóxido o benzonitrilo.

10 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual es utilizada una mezcla de reacción libre de agua o sensiblemente libre de agua.

15 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual, después de que haya sido alcanzado el grado deseado de conversión, es realizada la separación de la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 130°C, y la temperatura de la mezcla de reacción es mantenida por encima de 50°C hasta que haya sido retirado el acrilonitrilo no convertido.

20 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el producto gamma-cianobutiraldimina contiene la correspondiente crotonaldimina.

25 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el producto de gamma-cianobutiraldimina contiene un beta-aminopropionitrilo con un grupo correspondiente N-sustituido.

30 13.- Un procedimiento según la reivindicación 11 en el cual la crotonaldimina correspondiente es separada del producto resultante.



14.- "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA  
GAMMA-CIANOBTIRALDIMINA"

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

5 Esta Memoria consta de trece hojas escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,  
P. A.

4 MAR. 1970

Alberio de LIZABURU  
Por Poder  
*Alberio de Lizaburu*

376364