

P.- 43.978

2151 S/RAP

37 6365



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>e</u>

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 PREPARAR GAMMA-CIANOBTTRALDEHI
DO" (Clase Internacional C07c)

27.2.70

3 MAR 1971



Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar gamma-cianobutiraldehído.

5 Es sabido que haciendo reaccionar acetaldehído con acrilonitrilo puede obtenerse una mezcla de reacción a partir de la cual puede recuperarse gamma-formilpimeloni-
trilo y algo de gamma-cianobutiraldehído. No obstante, el rendimiento de gamma-cianobutiraldehído es tan pequeño que la reacción no tiene valor práctico como método de preparar gamma-cianobutiraldehído. Según otro procedimiento, pue-
10 de obtenerse gamma-cianobutiraldehído por conversión catalítica de cianuro de alilo con monóxido de carbono e hidrógeno a presión muy alta, pero los rendimientos son demasiado pequeños para tener ningún valor práctico.

15 La presente invención proporciona un procedimiento económicamente factible de preparar gamma-cianobutiraldehído, que comprende hidrolizar una gamma-cianobutiraldimina.

20 Los métodos de preparar gamma-cianobutiraldiminas que han de ser hidrolizadas según la invención son el objeto de la solicitud de patente, también en tramitación, de los mismos autores.

25 La hidrólisis de gamma-cianobutiraldiminas en gamma-cianobutiraldehído también proporciona, como producto de reacción, el componente de la amina primaria del que se deriva la gamma-cianobutiraldimina, amina primaria que puede ser convertida, con acetaldehído, en acetaldimina, Por consiguiente, el procedimiento según la invención ofrece la posibilidad de preparar gamma-cianobutiraldehído a partir de materiales de partida baratos, acrilonitrilo y
30 acetaldehído, con un rendimiento considerablemente más al-

3 MA



to que con la reacción directa de dichos materiales.

5 El gamma-cianobutiraldehído es un material de partida muy conocido para la preparación de lisina, a través del compuesto intermedio 5-(3-cianopropil)-hidantoína. Hasta el momento, este procedimiento no tenía ningún valor práctico para la preparación de lisina, a causa del alto coste del gamma-cianobutiraldehído.

10 La hidrólisis según la invención puede ser aplicada a varias gamma-cianobutiraldiminas. Las gamma-cianobutiraldiminas preferidas son las que tienen un átomo de carbono secundario o terciario unido a su átomo de nitrógeno, ya que estas gamma-cianobutiraldiminas pueden prepararse fácilmente a partir de acrilonitrilo y la correspondiente acetaldimina, y su hidrólisis se efectúa fácilmente. Son ejemplos de estas gamma-cianobutiraldiminas la 15 N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina y la N-terc-butyl-gamma-cianobutiraldimina.

20 En la preparación de la gamma-cianobutiraldimina que ha de emplearse para la hidrólisis según la invención, también se dispone de la correspondiente imina del crotonaldehído, como subproducto que puede separarse de la gamma-cianobutiraldimina. La hidrólisis de la crotonaldimina da como resultado la producción de crotonaldehído y la amina primaria de la que se deriva. También es 25 posible hidrolizar la gamma-cianobutiraldimina sin separar primero la crotonaldimina, y recuperar crotonaldehído como subproducto de la hidrólisis. El crotonaldehído es un compuesto intermedio valioso.

30 Si durante la preparación de gamma-cianobutiraldehído a partir de acrilonitrilo y acetaldehído se desea

376365

3 MAR



5 limitar la producción de crotonaldehído como subproducto, puede hacerse que el procedimiento transcurra a través de la N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina intermedia, ya que si este compuesto se prepara a partir de acrilonitrilo y N-ciclohexilacetaldimina, la crotonaldimina correspondiente se forma en cantidad limitada.

10 En la preparación de la gamma-cianobutiraldimina que ha de ser hidrolizada, el producto de gamma-cianobutiraldimina puede ser contaminado con un beta-aminopropionitrilo que tiene el mismo grupo N-sustituído, por ej. la N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina puede ser contaminada con beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo, lo que sin embargo no constituye una desventaja. El beta-aminopropionitrilo puede ser recuperado como tal en la hidrólisis, y ser descompuesto después térmicamente para formar la amina y acrilonitrilo, de los que se deriva.

15 La hidrólisis de la gamma-cianobutiraldimina, en combinación o no con la hidrólisis de la correspondiente crotonaldimina, puede ser efectuada por medio de un ácido mineral diluido, por eje. ácido sulfúrico o clorhídrico.

20 La temperatura a la que es efectuada la hidrólisis no es crítica, y preferiblemente se lleva a cabo a la temperatura autógena de la mezcla de reacción. Igualmente, tampoco es crítica la presión a la que es efectuada la hidrólisis, y puede emplearse la presión atmosférica.

25 Después de la hidrólisis, el producto de gamma-cianobutiraldehído, después de separar por destilación cualquier cantidad de subproducto de crotonaldehído asociado, es extraído de la mezcla de hidrólisis, empleando

30
376365

3 MAR 19



por ejemplo, como agentes de extracción, éter, benceno o tolueno.

5 El gamma-cianobutiraldehído puede ser recuperado del extracto evaporando el agente de extracción. Ninguno de los beta-aminopropionitrilos que puede haber presente durante la extracción de la mezcla de hidrólisis ácida se disuelve en el agente de extracción, sino que permanece en la fase acuosa en forma de sal, juntamente con la sal de la amina formada en la hidrólisis. El beta-aminopropionitrilo y la amina pueden ser puestos en libertad, por ejemplo, por adición de una disolución diluída de hidróxido de sodio. Los dos compuestos pueden ser recuperados como tales por extracción seguida de separación por destilación.

15 Se dan los siguientes ejemplos de la invención:

EJEMPLO I

20 173 gramos de N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina (87% de pureza) fueron mezclados con 1100 mililitros de ácido sulfúrico 1N, a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante, que contenía el producto reaccionante, fué sometida a extracción con éter para obtener una disolución de gamma-cianobutiraldehído en éter.

25 El éter fué extraído por evaporación a presión reducida, y el residuo restante fué purificado por destilación. Se obtuvieron 79'6 gramos de gamma-cianobutiraldehído (punto de ebullición 58-59°C a 0'1 mm. de mercurio), que corresponden a un rendimiento del 96'5%.

30 Al líquido acuoso que quedó después de la extrac

3 MAR 1970



5 ción se añadieron 1200 mililitros de disolución 1N de hidróxi-
do de sodio, y el producto fué extraído con benceno, para
dar una disolución de ciclohexilamina en benceno. La des-
tilación de esta disolución produjo 82 gramos de ciclohexi-
lamina.

EJEMPLO II

10 250 gramos de una mezcla que contenía 66'6% en
peso de N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldehído y 31% en pe-
so de beta-ciclohexilaminopropionitrilo, fueron añadidos
a 1700 mililitros de ácido sulfúrico 1N a una temperatura
de 25-30°C. La mezcla de reacción, que contenía el produc-
to de la misma, fué sometida a extracción con éter para
15 dar una disolución de gamma-cianobutiraldehído en éter. Des-
pués de la evaporación del éter y la destilación del resi-
duo que quedó, se obtuvieron 86 gramos de gamma-cianobu-
tiraldehído, lo que corresponde a un rendimiento de 95%.

20 La disolución acuosa que quedó después de la ex-
tracción con éter contenía la sal de ácido sulfúrico de
ciclohexilamina y la sal de ácido sulfúrico de beta-(ci-
clohexilamino)-propionitrilo.

25 A esta disolución acuosa se añadieron 1800 mili-
litros de disolución 1N de hidróxido de sodio, y la diso-
lución resultante fué sometida a extracción con benceno,
para dar una disolución de ciclohexilamina y beta-(ciclohexi-
lamino)-propionitrilo en benceno. Esta disolución fué des-
tilada primero para extraer el benceno, y después, bajo
una presión de 200 mm. Hg, la ciclohexilamina fué extraí-
30 da en una cantidad de 90'5 g. La destilación del residuo

376365

3 MAR 1970



restante produjo 76 gramos de beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo (punto de ebullición 92°C a 0'05 mm. Hg).

5 El beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo resultante fué calentado a 270-280°C, por medio de un baño metálico, en un matraz de 150 ml. equipado con refrigerante de reflujo calentado a 145°C. A través del producto del matraz se hizo pasar una pequeña corriente de nitrógeno. Bajo estas condiciones, el beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo se descompuso en ciclohexilamina y acrilonitrilo. 10 Estos dos compuestos, que no condensaban en el refrigerante de reflujo, fueron separados en estado gaseoso y recogidos en 550 mililitros de ácido sulfúrico 1 N. La destilación de la disolución resultante dió un rendimiento de 84% de acrilonitrilo, con respecto al beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo. A la disolución que quedó después de 15 esta destilación se añadieron 550 mililitros de una disolución 1N de hidróxido de sodio, y la disolución resultante fué sometida a extracción con benceno. El extracto así obtenido fué destilado a presión atmosférica para separar 20 primero el benceno y después la ciclohexilamina (p. de ebullición 134°C). Se obtuvieron de este modo 48 gramos de ciclohexilamina, lo que corresponde a un rendimiento de 97%, con respecto al beta-(ciclohexilamino)-propionitrilo. 25

EJEMPLO III.

171'3 gramos de una mezcla que contenía 80'4% en peso de N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldimina y 15'6% en peso de N-ciclohexilcrotonaldimina, fueron añadidos, 30

376365

27.2.70

3 MAR



5 a 30-40°C, a 1100 mililitros de ácido sulfúrico 1 N. El producto de hidrólisis de crotonaldehído fué separado por destilación a 200 mm. Hg. Se obtuvieron así 11 g. de crotonaldehído en forma de un azeótropo con agua, que corresponden a un rendimiento de 89%, basado en la N-ciclohexil-crotonaldimina.

10 La disolución que quedó por destilación fué sometida a extracción con benceno, siendo extraído el benceno del extracto resultante por destilación a presión reducida. La destilación del líquido restante dió 71 gramos de gamma-cianobutiraldehído (p. de ebullición 54-55°C a 0'05 mm. Hg.), que corresponden a un rendimiento del 94'7% con respecto a la N-ciclohexil-gamma-cianobutiraldemina.

15 Del líquido acuoso que quedaba después de la extracción se recuperó la ciclohexilamina de la forma descrita en el Ejemplo I.

EJEMPLO IV

20 238'4 gramos de una mezcla que constaba de 63% en peso de N-terc-butil-crotonaldimina y 37% en peso de N-terc-butil-gamma-cianobutiraldimina se añadieron a 2100 mililitros de ácido sulfúrico 1 N a temperatura ambiente. El producto de hidrólisis de crotonaldehído fué destilado a 25 200 mm. Hg, en forma de un azeótropo con agua. De este modo se obtuvieron 78'5 gramos de crotonaldehído, correspondientes a un rendimiento de 93% basado en la aldimina ácida.

30 La disolución que queda después de esta destilación es sometida a extracción con éter, y el éter es separado del extracto resultante por destilación. La desti-



3 MAR 1969

lación del líquido remanente dió 53 gramos de gamma-ciano
butiraldehído, que corresponde a un rendimiento de 94'6%,
basado en la aldimina citada.

5 Casi toda la terco-butilamina contenida en la di
solución acuosa que quedaba después de la extracción fué
recuperada de modo similar al descrito en el Ejemplo I.

La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en Holanda, el 8 de Febrero de 1.969, bajo el N^o
6902029, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vi
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten
te de Invención, en España por VEINTE años, son los si-
guientes:

20 1.- Un procedimiento de preparar gamma-cianobu-
tiraldehído, que comprende someter a hidrólisis una gam-
ma-cianobutiraldimina.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual es utilizada para dicha hidrólisis una gamma-
cianobutiraldimina con un átomo de carbono secundario o
terciario unido a su átomo de nitrógeno.

3 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2,
en el cual dicha gamma-cianobutiraldimina es N-ciclohexil
gamma-cianobutiraldimina o N-terciario-butyl-gamma-ciano-
butiraldimina.

30 4.- Un procedimiento según cualquiera de las

1.3.70

3 MAR



reivindicaciones 1 a 3, en el cual la gamma-cianobutiral-
dimina a hidrolizar contiene la correspondiente crotonal-
dimina, y es recuperado crotonaldehido con el gamma-ciano-
butiraldehido.

5 5.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 4, en el cual la gamma-cianobutiraldimi-
na contiene un beta-aminopropionitrilo con el mismo grupo
N-sustituido, y dicho beta-aminopropionitrilo es recupera-
do y a continuación descompuesto termicamente en acriloni-
10 trilo y la amina de la cual es derivado.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 5, en el cual la hidrólisis se lleva a
cabo en presencia de un ácido mineral diluido.

15 7.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 6, en el cual, después de la hidrólisis
cualquier crotonaldehido presente es primeramente separa-
do por destilación y, a continuación, el gamma-cianobuti-
raldehido es extraido de la solución restante y el agente
de extracción es separado del extracto resultante.

20 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7,
en el cual la amina y el beta-aminopropionitrilo presen-
tes en la solución acuosa que permanecen después de la ex-
tracción, son recuperados de la misma.

25 9.- Un procedimiento para preparar gamma-ciano-
butiraldehido.

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

376365

3 MAR



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

Madrid, 3 MAR. 1970

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

376365

1.3.70

MJP/-