

P.- 43.899

OZ 368

377568

Memoria descriptiva 377568



RECEPCION TITULO
CLASIFICACION
C-07
D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INVENTA A. G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG

entidad / ~~suiza~~ suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-ALCOHIL-LACTAMAS"
(Clase Internacional C07d)

SECRET



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparaci3n de N-alcohol-lactamas que tienen al menos 10 miembros en el anillo.

Es sabido que se pueden preparar caprolactiméteres por alcoholaci3n de caprolactamas con una cantidad equimolar de un sulfato de dialcoholo (R. E. Benson y T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 70, 2115 (1946); J. Körösi, J. prakt. Chem. (4) 23, 212 (1964)). Tal como se ha mostrado, se pueden obtener de manera análoga también los lactiméteres de los dos homólogos superiores, la enentolactama y de la caprilolactama. Al aumentar el tamaño del anillo de la lactama empleada sin embargo se hacen en este procedimiento cada vez más pequeños los grados de transformaci3n, de modo que este método es solo mal apropiado para la preparaci3n del caprinolactiméter y apenas ya para la obtenci3n del laurinolactiméter. La importancia de los lactiméteres se encuentra en su posibilidad para isomerizarse para formar las correspondientes N-alcohol-lactamas, que tienen importancia técnica, por ejemplo en calidad de productos intermedios para la producci3n de materiales sintéticos, productos químicos agrícolas, productos farmacéuticos, etc.

El objeto del presente invento es un procedimiento para la preparaci3n de N-alcohol-lactamas que tienen al menos 10 miembros en el anillo, el cual está caracterizado porque se hace reaccionar la lactama correspondiente con sulfato de dialcoholo para formar el O-alcohol-lactiméter, a continuaci3n se saponifica el sulfato de dialcoholo que no ha reaccionado por tratamiento con una base acuosa fuerte y luego se seca el O-alcohol-lactiméter y se

377568

16 MAR 1970



isomeriza de modo y manera de por si conocidos para formar el compuesto N-alcohílico.

5 Los elevados grados de transformación que se obtienen al llevar a cabo el presente invento resultan de la utilización de cantidades mayores de las equimolares del sulfato de dialcoholo, mientras que los elevados rendimientos obtenidos se deben principalmente al aislamiento intermedio de un lactiméter prácticamente puro, que a continuación es isomerizado de manera perfectamente controlada.

10

El hecho de que después de alcoholación con un exceso de sulfato de dialcoholo todavía se pudieran aislar lactim-éteres era sorprendente según las observaciones de Benson y Cairns (vease más arriba). En efecto, estos autores encontraron, en la alcoholación de caprolactama, que la proporción molar de sulfato de dialcoholo a lactama y el modo de adición de los componentes de la reacción determinan que resulten N-alcohol-lactamas o O-alcohol-lactiméteres durante la alcoholación. Este estado de cosas ya no sirve evidentemente para lactamas de más elevado número de miembros.

15

20

La proporción molar del sulfato de dialcoholo empleado a la lactama se encuentra ventajosamente entre 1,2:1 y 6:1. En la mayor parte de los casos se ha mostrado favorablemente una proporción molar de 2:1. Proporciones molares demasiado pequeñas conducen a pequeños grados de transformación y excesos de sulfato de dialcoholo demasiado grandes desmerecen la rentabilidad del procedimiento.

25

30 La alcoholación se lleva a cabo preferiblemente

377568



a temperaturas de 60-120°C; el tiempo de reacción es ventajosamente de 1 a 20 horas. Se sobreentiende de por sí que la duración de la reacción y la temperatura de la reacción deben ser acomodadas al tipo de los compuestos de partida empleados y a su proporción cuantitativa. Se han
5 mostrado especialmente ventajosas temperaturas de reacción entre 70°C y 90°C y tiempos de reacción entre 2 y 6 horas.

Durante la alcoholación se puede añadir a las
10 cargas de reacción un disolvente inerte, tal como benceno o tolueno. Sin embargo, en general no se ha de aconsejar tal adición, ya que conduce a una disminución del grado de transformación. Si ésta se mostrase necesaria por otras razones, ha de ser mantenida en el valor más pequeño que sea posible.
15

Por el contrario, es frecuentemente ventajoso, pero no indispensablemente necesario, realizar el subsiguiente tratamiento alcalino en presencia de un disolvente inerte no miscible con agua, tal como dietiléter, dibutiléter, benceno, tolueno, hidrocarburos parafínicos
20 líquidos o sus mezclas. La utilización conjunta de dichos disolventes impide la perturbadora separación por cristalización de la lactama que no ha reaccionado durante el tratamiento, y en la separación subsiguientemente necesaria de la fase acuosa actúa como agente de arrastre (eventualmente con formación de una mezcla azeótropa). Como solución alcalina acuosa según el presente invento se han
25 de entender soluciones acuosas de los hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos. Se ha acreditado especialmente la utilización de lejía de sosa acuosa. Las bases
30



indicadas deben ser utilizadas evidentemente en una cantidad de al menos un equivalente, preferiblemente 1,2 hasta 2 equivalentes por cada mol de sulfato de dialcoholo.

5 El tratamiento de la mezcla de reacción con la lejía acuosa tiene lugar de la mejor manera alimentando los productos de reacción diluídos en todos los casos con un disolvente inerte, bajo buena agitación, en la lejía. En este caso aparece un considerable aumento de temperatura.

10 La temperatura que reina durante el tratamiento de las lejías y la duración del tratamiento pueden ser hechas variar dentro de límites muy amplios. Es esencial en el sentido del presente invento solo el hecho de que se deben escoger estos parámetros de tal modo que se libere totalmente a la fase orgánica del sulfato de dialcoholo en
15 exceso.

Cuando la alcoholación se lleva a cabo con sulfato de dimetilo, es suficiente un subsiguiente tratamiento de 15 minutos con lejía de sosa aproximadamente al 20% a 30-60°C, aunque son admisibles una duración de tratamiento
20 más larga y temperaturas hasta de 100°C, y no disminuyen los rendimientos obtenidos. Si se emplease el sulfato de dietilo más estable, en calidad de agente de alcoholación, es incluso necesario realizar el tratamiento a temperaturas próximas al punto de ebullición y durante un tiempo
25 más largo. A temperaturas por debajo de 20°C es necesaria una duración de tratamiento con álcalis relativamente larga, de modo que todavía es posible, pero no aconsejable, el trabajar bajo estas condiciones.

30 Después de terminado el tratamiento con lejía y después de separar la fase acuosa, se separa por destilación



desde la fase orgánica de un disolvente orgánico eventual-
mente añadido. Caso de que este disolvente posea un punto
de ebullición suficientemente elevado o forme un azeótropo
con agua, se libera en este caso al mismo tiempo al lacti-
méter bruto remanente de restos de agua, que entonces se
separan en el condensado. La posibilidad de secado consti-
tuye otra ventaja más de la utilización conjunta de disol-
ventes tales como benceno o tolueno, durante el tratamien-
to con lejía.

5

10

A partir de lactiméter bruto obtenido se puede
separar por cristalización, de modo ventajoso, la lactama
que no ha reaccionado, al enfriar, en forma pura bien sus-
ceptible de ser filtrada. Esta lactama, después de la sepa-
ración por filtración puede ser empleada de nuevo, sin tra-
tamiento adicional, eventualmente en un proceso de circui-
to cerrado.

15

20

El lactiméter que resulta en forma de filtrado
es ya muy puro. Por destilación puede ser purificado toda-
vía más. Sin embargo, esto es innecesario para la mayor
parte de los fines.

25

30

Como ahora está presente un O-alcohol-lactiméter
muy puro, la subsiguiente isomerización para formar la co-
rrespondiente N-alcohol-lactama tiene lugar bajo condicio-
nes óptimas y perfectamente controlables, con lo cual se
obtienen rendimientos correspondientemente altos. La iso-
merización tiene lugar ventajosamente en el margen de tem-
peraturas de 60-160°C y en presencia de adiciones catalíti-
cas del correspondiente sulfato de dialcoholo dentro del
orden de magnitud de especialmente 0,01 hasta 0,3 moles
por cada mol de lactim-éter. En este caso se puede añadir

9-3-70



un disolvente inerte, por ejemplo un hidrocarburo aromático, tal como benceno o tolueno, para efectuar la dilución.

La preparación de las N-alcohol-lactamas pasando por los lactiméteres proporciona una serie de ventajas
5 muy esenciales en comparación con los métodos conocidos hasta ahora. Especialmente, han de ser tenidos en cuenta los rendimientos elevados del procedimiento hasta ahora no alcanzados así como el hecho de que la lactama que no
10 ha reaccionado puede ser recuperada por una simple filtración en forma muy pura. Además, el procedimiento es sobresalientemente apropiado para la realización técnica en funcionamiento discontinuo así como en funcionamiento continuo.

Si se desea la saponificación de N-alcohol-lactama para formar ácido omega-N-alcoholaminocarboxílico,
15 las mezclas de las N-alcohol-lactamas con el sulfato de dialcoholo añadido en calidad de catalizador, que resultan después de la isomerización, pueden ser saponificadas directamente. Solo un disolvente eventualmente añadido debe ser separado por destilación de modo previo. Durante la
20 saponificación, el sulfato de dialcoholo se desdobra en ácido sulfúrico y en el correspondiente alcohol. Las N-alcohol-lactamas obtenidas según el invento son apropiadas para la preparación de poliamidas (R.C.P. Cubben, Makromolekulare Chem. 80, 44 (1964); BASF, EP 869'079 (31-5-1961)),
25 para la producción de sistemas endurecedores muy valiosos para resinas epoxídicas, y en calidad de plastificantes para materiales sintéticos. Los O-alcohol-lactiméteres, que aparecen como productos intermedios en su preparación,
30 también pueden ser empleados para la obtención de poliami-



das especiales (P. Cefelin, E. Sittler y O. Wichterle, Collection Czech. Chem. Commun. 25, 2522 (1960); Chem. Abstr. 55, 3608 f (1961)).

5 Ejemplo 1. Una suspensión de 455 g (2,3 moles) de laurilactama en 437 ml (= 580 g = 4,6 moles) de sulfato de dimetilo es mantenida a 70°C bajo agitación durante 4 horas. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente, la carga es diluída con 575 ml de tolueno y, bajo intensa agitación, es vertida en una solución de 276 g
10 (6,9 moles) de hidróxido de sodio en 966 ml de agua. En este caso, la temperatura sube espontaneamente desde 20°C hasta 60°C. Después que la mezcla hubo sido agitada durante 15 minutos, la fase acuosa es separada en un embudo separador. Desde la fase orgánica superior se separa por
15 destilación bajo débil vacío el tolueno, pasando conjuntamente algunas gotas de agua. Desde el residuo se separan por cristalización al enfriar 60 g de laurilactama inalterada, que son filtrados con succión y pueden ser añadidos sin más a una nueva carga en lugar de lactama de nueva
20 aportación. El filtrado consiste en O-metil-laurilactiméter prácticamente puro, que puede ser purificado adicionalmente por destilación en la bomba de aceite bajo vacío.

25 Punto de ebullición: 101-103°C / 0,3 Torr; n_D^{20}
= 1,4827; d_4^{21} = 0,9471.

 Análisis encontrado: C 74,11% H 12,23% N 6,66%

 C₁₃H₂₅NO: calculado: C 73,88% H 11,92% N 6,63%

 Rendimiento: 396 g = 93,5% referido a la lactama que ha reaccionado.

30 Grado de transformación: 87% referido a la lac-



tama empleada. 105,5 g (0,5 moles) del O-metil-laurinlactiméter destilado así obtenido son calentados a reflujo durante 6 horas junto con 110 ml de tolueno y 6,6 g (0,052 moles) de sulfato de dimetilo. La mezcla hierve a 125°C.

5 A continuación se separa por destilación bajo débil vacío el tolueno, y el residuo es destilado por fraccionamiento en la bomba de aceite. A 120-127°C/0,3 Torr pasan por destilación 96 g de N-metil-laurinlactama. $n_D^{20} = 1,4968$; $d_4^{21} = 0,9802$. Rendimiento: 91%, referido al lactiméter empleado.

10

Se obtienen resultados similares si, en lugar de hidróxido de sodio, se utilizan 385 g (6,9 moles) de hidróxido de potasio y por lo demás se procede de igual modo a como se indica anteriormente.

15

Ejemplo 2. 197 g (1 mol) de laurinlactama y 190 ml (253 g = 2 moles) de sulfato de dimetilo son hechos reaccionar conjuntamente bajo agitación a 85°C durante 4 horas. Después del enfriamiento a 50°C, se diluye con 250 ml de tolueno y se vierte bajo agitación sobre una solución saturada de 212 g (2 moles) de carbonato de sodio en 420 ml de agua, que todavía contiene una parte del carbonato de sodio en forma no disuelta. En este caso la temperatura sube solo hasta aproximadamente 30°C. Después que se siguió agitando durante una hora más, se separan por filtración los productos precipitados y se separa la capa acuosa. La fase orgánica es tratada de nuevo tal como se describe en el Ejemplo 1. Se recuperan en este caso 27 g de laurinlactama inalterada y se aislan por destilación 90 g de O-metil-laurinlactiméter. A una mezcla de 50 ml de N-metil-laurinlactama (procedente de un

20

25

30

377568



ensayo anterior) y de 20 ml (26 g = 0,2 moles) de sulfato de dimetilo, se añade a 100°C bajo agitación el O-metil-laurinlactiméter (aproximadamente 2 moles) no destilado, preparado después de previo fraccionamiento, de modo que la temperatura es mantenida entre 90 y 105°C. Para el calentamiento del recipiente de reacción sirve en este caso convenientemente un baño María a ebullición. Después de terminada la adición se deja reaccionar totalmente durante una hora más a 96°C. En la subsiguiente destilación se aislan 438 g de N-metil-laurinlactama. Rendimiento después de extracción del producto previamente dispuesto referido a la laurinlactama empleada: 92% de la teoría.

Ejemplo 3. Análogamente al Ejemplo 1 se hacen reaccionar a 70°C durante 4 horas 338 g (2 moles) de caprinolactama con 504,5 g (4 moles) de sulfato de dimetilo. A continuación, se diluye la carga con 500 ml de benceno y se agita la solución obtenida durante 15 minutos con 240 g (6 moles) de lejía de sosa en 840 ml de agua. En este caso la temperatura sube espontáneamente desde 20 hasta 60°C. Después de la separación de la fase acuosa y de la separación por destilación del benceno, se separan por cristalización desde el O-metilcaprinolactiméter bruto, al enfriar, 35,5 g de caprinolactama que no ha reaccionado, que son filtrados. En la subsiguiente destilación se obtienen 315 g de O-metilcaprinolactiméter (P. de eb. 80-84°C/ 0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,4818$, $d_4^{20} = 0,9585$). Rendimiento: 96% referido a la lactama que ha reaccionado. Grado de transformación: 90% referido a la lactama empleada.

277,1 g (1,51 moles) del O-metilcaprinolactiméter así obtenido son calentados a reflujo a 94°C durante

377568



16

15 horas en 275 ml de benceno con adición de 14,2 ml
 (0,15 moles) de sulfato de dimetilo, y a continuación son
 destilados. En este caso se obtienen 267 g de N-metilca-
 prinolactama. (Punto de ebullición 92°C/0,1 Torr, $n_D^{20} =$
 5 1,5008; $d^{20} = 1,0012$). Rendimiento: 96,2% referido al
 lactiméter empleado, 92,5% referido a la caprinolactama
 consumida.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
 en Suiza el 18 de Marzo de 1.969, bajo el número 4029/69 ,
 10 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
 tatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

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

1º.- Procedimiento para la preparación de N-al-
 cohil-lactamas que tienen al menos 10 miembros en el ani-
 25 llo, caracterizado porque se hace reaccionar la lactama
 correspondiente con sulfato de dialcoholo para formar el
 O-alcohol-lactiméter, a continuación se saponifica el sul-
 fato de dialcoholo que no ha reaccionado por tratamiento
 con una base acuosa fuerte, y luego se seca el O-alcohol-
 lactiméter, y se le isomeriza de modo y manera de por si

30
 9-3-70

377568



conocidos para formar el compuesto N-alcohílico.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por cada mol de lactama se utiliza más de 1 mol de sulfato de dialcoholo.

5 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de base acuosa fuerte se utiliza lejía de sosa acuosa.

10 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de sulfato de dialcoholo se utiliza sulfato de dimetilo.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el secado del O-alcohol-lactiméter se lleva a cabo por destilación del agua mediante un hidrocarburo en calidad de agente de arrastre.

15 6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque antes de la isomerización del O-alcohol-lactiméter para formar la N-alcoholactama se separa la lactama que no ha reaccionado.

20 7º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la isomerización del O-alcohol-lactiméter para formar la N-alcohol-lactama se lleva a cabo con sulfato de dialcoholo.

8º.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-ALCOHIL-LACTAMAS.

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

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 MAR 1970

P.A.

377568

- 12 -

9-3-70

R.M.J.

Alberto de Lizaguru
Por Poder

Handwritten signature and scribbles on the left side of the page.