

PATENTE DE INVENCION

CAS N 69

381444

E 4

ESPECIFICACION	
CLASIFICACION	607
SUBCLASE	c

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de ω -lactamas.

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Via Montebello, 18, MILAN, Italia.

El objeto de la presente invenci3n es un procedimiento para la preparaci3n de ω -lactamas de f3rmula general:

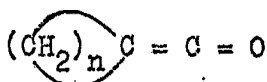


donde $n = 2 \dots 13$

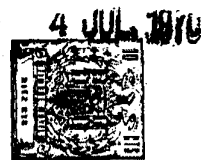
381444



- y sus precursores. Por la expresión "precursores" en la presente descripción y reivindicaciones se designan compuestos a partir de los cuales, por simples y conocidas reacciones, especialmente de descarboxilación, hidrólisis y transposición, se pueden obtener las lactamas y más específicamente compuestos que contengan un grupo nitroso -NO unido a un anillo cicloalifático en tal posición que se pueda introducir en el núcleo mismo por transposición. Naturalmente los más sencillos y conocidos de tales precursores son las oximas cicloalifáticas que son transformables en las correspondientes lactamas por simple transposición de Beckmann, así como por tratamiento con ácido sulfúrico u oleúm, o con otros procedimientos conocidos.
5. En el aspecto más general, el procedimiento según la presente invención se caracteriza porque para obtener cualquier ω -lactama se parte del correspondiente ciclometilenceteno de fórmula general,
- 10.
- 15.

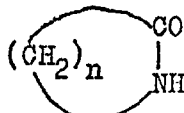


- la correspondencia viene determinada en este caso por el número de átomos de carbono ($n + 1$) que debe ser igual en el núcleo cicloalifático del ceteno y de la lactama deseada y se transforma el ceteno por nitrosación, obteniéndose de este modo, según los casos, la propia lactama o un precursor suyo.
- 20.
25. Sometiendo el ciclometilenceteno a nitrosación mediante un agente nitrosante del tipo NOX, en el

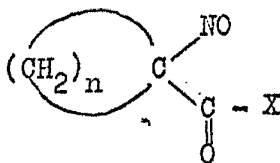


cual X es un agrupamiento conveniente tal como HSO₄, Cl, NO₂, OR, donde R indica un sustituyente orgánico genérico, por ejemplo alquílico o arílico, se llega a la preparación de la correspondiente lactama de fórmula

5.



o directamente, o a través de la correspondiente oxima, $\text{(CH}_2\text{)}_n \text{C=NOH}$ o directamente a través de un precursor de fórmula,



donde n y X tienen los valores arriba indicados.

10.

Con particular referencia al ciclopentametilenceteno, $\text{(CH}_2\text{)}_5 \text{C=C=O}$, la caprolactama se obtiene directamente a partir de él por nitrosación, por ejemplo con sulfato ácido de nitrosilo en solución ácida preferiblemente por ácido sulfúrico. Generalmente se llega a la caprolactama empleando cualquier agente nitrosante apropiado. Se emplea como disolvente ácido, preferentemente ácido sulfúrico de concentración próxima al 100%, por ejemplo del 94 al 100%, o también oleúm.

15.

Tanto el ácido sulfúrico como el oleúm se pueden usar en la reacción, aunque añadiéndolos solos como tales.

20.

Puede emplearse también SO₃ en forma distinta al oleúm.

25.

Operando con agente nitrosante, preferentemente sulfato ácido de nitrosilo en solución por ejemplo de ácido sulfúrico, la reacción se realiza a temperatura



381444

- variable entre -60° y $+100^{\circ}\text{C}$ y preferentemente entre 0° y $+60^{\circ}\text{C}$. Después de la reacción, la masa de productos se hidroliza y la acidez se neutraliza mientras el calor de dilución y de neutralización se elimina por medios convenientes. De la masa así obtenida se puede extraer el producto final, que es una caprolactama cruda, por medios convenientes por ejemplo, por extracción mediante disolvente orgánico y proceder después a las conocidas purificaciones de la lactama. Operando con un medio de nitrosación que no sea soluble en ácidos, se puede obtener ventajosamente el más común precursor de la caprolactama, o sea, la ciclohexanonoxima, que puede convertirse en caprolactama por medios conocidos, como por ejemplo, por transposición de Beckmann. En todos los casos los rendimientos finales de caprolactama sobre el ciclopentametilenceteno se elevan al orden del 70-90% por lo menos; y se tiene la ventaja, peculiar al procedimiento según la invención, de reducir al mínimo los subproductos de la neutralización, en particular sulfatos y especialmente sulfato amónico.

Los medios de nitrosación, además del citado sulfato de nitrosilo, pueden ser otras sales de nitrosilo, como el cloruro, o convenientes nitritos orgánicos.

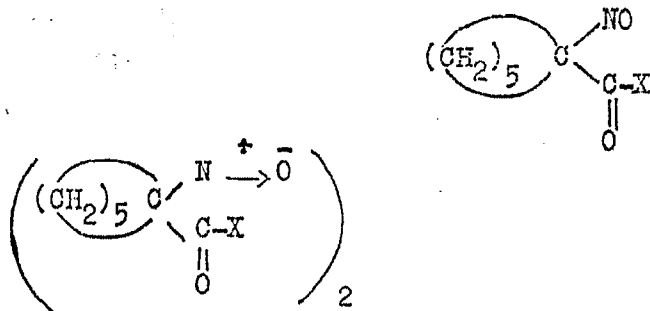
Operando la nitrosación a temperaturas bajas, en particular no superiores a 0°C , se pueden obtener precursores de la caprolactama distintos de la ciclohexanonoxima. A tal fin, se puede operar ventajosamente en ausencia de ácido libre. En particular se pueden separar de la masa de reacción obtenida por nitrosación,

381444

4 J



por precipitación y separación mecánica del precipitado, de los precursores constituidos por compuestos de adición del ceteno y del agente de nitrosación compuestos de adición pueden estar en forma de monómero o dímero,



5. transformable este último en forma monomérica por solución en disolventes adecuados.

Estos precursores pueden transformarse de la forma monómera en caprolactama mediante descarboxilación y transposición catalítica, así como por tratamiento con ácido, en particular ácido sulfúrico.

10.

La reacción de nitrosación se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente orgánico, en el cual, por ejemplo, puede disolverse al principio el ceteno de partida.

15.

Como disolventes orgánicos resultan especialmente adecuados el CCl₄, el ciclohexano, n-heptano, etc. etc. y en general cualquier hidrocarburo saturado, cuya temperatura de ebullición esté comprendida entre 70° y 100°C. El disolvente orgánico puede emplearse en cantidades comprendidas en una gama amplia, por ejemplo, puede emplearse en cantidades comprendidas entre 100 y 2000 partes en peso por 100 partes de ceteno. Preferentemente dicho disolvente orgánico sirve de agente de extracción del producto final, lactama o su precursor y en

20.

381444



tal caso debe ser un disolvente de este.

Los datos cuantitativos que rigen la reacción son los siguientes.

5. La relación molar entre ceteno y agente nitrosante, expresado como NO, está comprendida entre 0,6 y 1,1 y preferiblemente entre 0,8 y 1,0.

10. Cuando se emplea el ácido sulfúrico y sus derivados, la relación molar entre ceteno y el azufre total (contenido en todos los compuestos de azufre empleados) está comprendida entre 0,4 y 1,1 y preferiblemente entre 0,6 y 1,0.

15. La invención ha sido descrita hasta ahora haciendo referencia en particular a la preparación de la ϵ -caprolactama o de sus precursores de ciclopentametileno, pero se pueden aplicar los mismos criterios para la preparación de lactamas con mayor o menor número de átomos de carbono de los correspondientes cetenos, obteniéndose así, según los casos, por nitrosación directa en ambiente ácido, (en particular por ácido sulfúrico), la ω -lactama, y por nitrosación en ausencia del ácido según las condiciones (en particular de las condiciones de temperatura) la oxima correspondiente o un precursor constituido por compuestos de adición - monómeros o dímeros - del ceteno de partida y del agente nitrosante.

20. En ulteriores ilustraciones del invento se describirán varios ejemplos de preparación de lactamas o precursores transformados en ella.

EJEMPLO 1

30. Preparación de ϵ -caprolactama a partir de ciclopentametilenaceteno (P M C). El aparato que se ha

381444



5. utilizado está representado en la figura adjunta. El reactor, constituido por un recipiente 1 de 200 cm³ con una camisa 2 de circulación para el fluido refrigerante, está provisto de un agitador a turbina 3, capaz de producir un fuerte estado de turbulencia. La tapa 4 del reactor está además provista de un recipiente goteador graduado 5, y de una apertura con tapón esmerilado 6, que sirven para la introducción de los reactivos, de un condensador de reflujo 7, de un termómetro 8 y de un tubo sumergido 9 para el sifonado de los productos de reacción.

10.

En el reactor se cargan al principio 50 cm³ de CCl₄. Haciendo circular, por la camisa, salmuera a -20°C. Con el uso de una jeringa graduada preenfriada a -60°C el PNC se extrae de un recipiente mantenido a -60°C en un vaso de Dewar y se introduce en el reactor, disolviéndolo así en el CCl₄. De este modo, se disuelven 4 g de pentametilenceteno (0,03636 moles) en los 50 cm³ de CCl₄.

15.

Puesto en movimiento el agitador, se envían desde el goteador, en cinco minutos aproximadamente, 6,78 g de una solución nitrosante constituida por NOHSO₄ (75% en peso) en H₂SO₄ al 99,5%, conteniendo 5,08 g (0,040 g moles) de NOHSO₄ y 1,70 g (0,0173 moles) de H₂SO₄. En el reactor, cuya temperatura, durante la adición de nitrosa, ha subido a cerca de 0°C, se obtiene así una suspensión de los productos adicionados en el disolvente.

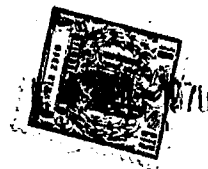
20.

25.

La circulación de salmuera se detiene por tanto, y en la camisa 2 del reactor se hace circular agua,

30.

381444



procedente de un termóstato adecuado, cuya temperatura se eleva poco a poco.

5. El reactor llega así progresivamente a 40°C, temperatura en la que se nota un comienzo de desprendimiento de gas. A 60°C dicho desprendimiento de gas cesa. La agitación se detiene y la masa presente en el reactor se aspira por el tubo sumergido de carga y se transvasa a un vaso que contiene hielo.

10. Se han obtenido gases con un contenido en CO₂ del 96,1%. A la masa ya vertida en el hielo se añaden 19,0 g de una solución acuosa de NaOH al 40%. El calor de neutralización se elimina por el hielo ya previsto en exceso al necesario para absorber el calor de dilución.

15. Después de la neutralización, y cuando todo el hielo está disuelto, se transvasa la masa a un embudo separador de 250 cm³. Se depura y se separa la fase orgánica inferior recogiénola en un matraz de fondo esférico, con dos cuellos, de 500 cm³. de capacidad.

20. Se vierten en el embudo separador 50 cm³ de CCl₄ fresco, se mezcla energícamente y se separa nuevamente la capa orgánica que se une a la precedente.

25. Se repite la extracción otras dos veces con 50 cm³ de CCl₄ cada vez. Todo el disolvente orgánico reunido en el matraz de 500 cm³ se evapora en un evaporador de reflujo a 40°C y 600 mmHg.

30. La evaporación se considera completa cuando dos pesadas sucesivas, efectuadas después de periodos de evaporación de una duración de 15', no difieren en más de 0,05 g.

El producto bruto contenido en el matraz es



de 3,38 g. Sometido a análisis I.R. la muestra presenta la banda característica a 1650-1660 cm^{-1} .

Una parte recristalizada y secada al vacío a 30°C tiene el punto de fusión de 69°C, característico de la caprolactama.

5.

El análisis cromatográfico la pureza de la muestra es del 97,2%, por lo que la caprolactama pura presente en la muestra analizada es de 3,28 g igual a 0,029 moles. La fase acuosa separada en el embudo separador se ha evaporado y ha dado lugar a 8,05 g de sulfato sódico bruto, que al análisis ha mostrado una pureza del 97%. El sulfato sódico puro obtenido es por tanto igual a 0,055 moles. Se han producido por lo tanto, cerca de 1,9 moles de Na_2SO_4 por mol de caprolactama.

10.

EJEMPLO 2

15.

El rendimiento de caprolactama sobre el PMC es del 80,5%. En cambio el resultado sobre el agente nitrosante (sulfato ácido de nitrosilo) es del 72,5%.

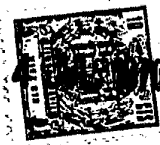
Se ponen en el reactor 32 cm^3 de ciclohexano, a temperatura ambiente, La temperatura se baja después hasta 7°C y bajo agitación, son introducidos en el disolvente 6,21 g de pentametilenceteno (0,0564 moles), con las técnicas de tratamiento del ceteno ya descritas en el ejemplo precedente. Introducido el reactivo, la temperatura llega a -10°C, y en tales condiciones se aña de muy lentamente la solución nitrosante, constituida por 0,058 moles de NOHSO_4 , 0,0042 moles de SO_3 , 0,0133 moles de H_2SO_4 . Dicha solución tiene un punto de fusión de cerca de 60°C, y debe mantenerse a temperatura ligeramente superior en el recipiente de dosificación.

20.

25.

30.

381444



5. El reactor se refrigera, durante la adición del agente nitrosante, para que la temperatura de la suspensión contenida en él no supere los 0°C. Mediante un sucesivo calentamiento gradual hasta la temperatura de ebullición del disolvente, el cual es obligado a refluir, se obtiene la descarboxilación del compuesto de adición formándose a baja temperatura y la formación del sulfato de ξ -caprolactama de la que, por dilución con agua y sucesivas neutralizaciones, realizadas según las modalidades ya descritas en el ejemplo precedente, se obtiene la caprolactama, extrayéndola con disolvente.

10. En este caso se recuperan 0,0508 moles de ξ -caprolactama, teniendo una pureza del 98%, la producción de sulfato es en este caso de unas 1,5 moles por mol de ξ -caprolactama, obtenida. El rendimiento de caprolactama sobre el FMC es del 90,1%.

15. El rendimiento de caprolactama sobre el FMC es del 80,5%. En cambio el rendimiento sobre el agente nitrosante (sulfato ácido de nitrosilo) es del 72,5%.

20. EJEMPLO 3

Preparación de un precursor de ξ -caprolactama en forma de dímero, y transformación en oxima.

25. Se prepara, con el mismo equipo del ejemplo 1 y con las mismas condiciones operativas, una solución de 4,51 g de ciclopentametileneteno en CCl_4 .

Puesto en movimiento el agitador, la solución se lleva a baja temperatura haciendo circular, en la camisa del reactor, salmuera a -40°C.

30. A esta temperatura se efectúa en ella una absorción de cloruro de nitrosilo NOCl , haciéndolo burbujear de modo conveniente el gas procedente de un aparato au-

381444



xiliar de evaporación.

La solución toma una coloración azul-verde, que se ha reconocido como debida a la formación de un compuesto de adición entre ceteno y NOCl. Llevando gradualmente la temperatura a 0°C, se obtiene la desaparición de dicha coloración y la precipitación de dicho compuesto de adición en forma de dimero.

5.

Al término de la precipitación, a temperatura ambiente, el contenido del reactor se transvasa totalmente, realizando sucesivos lavados de los aparatos con CCl₄, en un filtro, en el cual el producto cristalino se recoge cuantitativamente en forma de torta de filtración.

10.

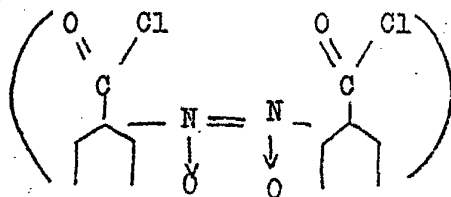
La torta, lavada después con CCl₄ y secada sobre filtro se suspende después en una mezcla de agua y dioxano, conteniendo además 1 g de NaOH por 100 cm³ de mezcla.

15.

Los cristales se disuelven progresivamente dejando dicha suspensión bajo agitación a 30°C. Cuando la disolución es completa, bajando la temperatura a 0°C y acidificando con NHO₃ hasta reacción debilmente ácida se obtiene el precipitado de un compuesto blanco cristalino, que se ha reconocido como un precursor de la ciclohexanonoxima, y precisamente la forma dimera del ácido nitrosociclohexanocarboxílico.

20.

25.





381444

5. Los cristales se recuperan por filtración, se suspenden en benceno y la suspensión se calienta a ebullición, con condensación al reflujo de los vapores desprendidos. Se observa una disolución de cristales progresiva, índice de la descomposición del llamado precursor con formación de ciclohexanonoxima.

La valoración de la oxima ha mostrado una obtención prácticamente cuantitativa, respecto al ciclo-pentametilceteno usado.

EJEMPLO 4

10. Preparación de un precursor de ϵ -caprolactama, transformación en oxima y lactama.

15. Operando en las condiciones ya descritas en los casos precedentes, se ha preparado una solución constituida por 6,22 g de ciclo-pentametilenceteno en 50 cm³ de CCl₄. A dicha solución, preventivamente llevada a -40°C, se añaden 10,53 g de una solución de sulfato ácido de nitrosilo en ácido sulfúrico. La composición de dicha solución nitrosante era la siguiente:

20.	NOHSO ₄	72,5%
	H ₂ O	0,6%
	HNO ₃	Trazas
	H ₂ SO ₄	hasta 100

y su punto de fusión era de 40°C aproximadamente.

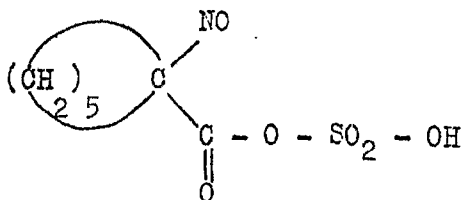
25. Como en el caso del Ejemplo 2, manteniendo la temperatura a -40°C, se ha notado la aparición del mismo tipo de coloración azul-verde, índice de la formación del compuesto de adición entre ceteno y sulfato de nitrosilo, al cual asignamos la siguiente confi-

381444



1970

duración:



5. Aumentando gradualmente la temperatura hasta los 0°C, la coloración verde desaparece y la masa toma un aspecto resinoso, con coloración pajiza, de la que el disolvente clorado se separa fácilmente por gravedad.

Elevando aún la temperatura, se nota el desprendimiento de gas, que aparece alrededor de los 30°C y continúa con el aumento gradual de la temperatura.

10. Alcanzados los 50°C aproximadamente, parte de la masa, con las condiciones operativas del Ejemplo 1, se transvasa en hielo y se hidroliza.

15. Después de alcalinización se extrae un producto que, al exámen del espectro infrarrojo, resulta constituido por ciclohexanonoxima y caprolactama.

EJEMPLO 5

20. 39,5 g de undecametilenceteno (UMC) al 98,0% de pureza, se ponen en un reactor con las modalidades de los ejemplos precedentes juntamente con 100 cm³ de CCl₄ manteniendo la temperatura alrededor de los 0°C. Entonces se vierten lentamente en la solución, mantenida bajo agitación enérgica, 38,28 g de una solución de NOHSO₄ en H₂SO₄ (al 73%) siempre a la temperatura de 0°C.

381444



197

- Al terminar de añadirlo, se eleva la temperatura de la mezcla a temperatura ambiente y se mantiene esta temperatura entre 40' a 60'. En este punto, se calienta la mezcla de modo que alcance la temperatura de ebullición del disolvente en 15' aproximadamente. Se deja continuar esta temperatura durante otros 15', y después se enfría rápidamente la masa a 0°C. Se añaden en el reactor 65 g de hielo y agua y de la mezcla de reacción así disuelta, se extraen, con las condiciones de los ejemplos precedentes, 32,0 g de un producto blanco cristalino con punto de fusión 150°C, que se identifica como lauro lactama de pureza 98,5%. El rendimiento de reacción referida al UMC de partida es del 80%.

15.

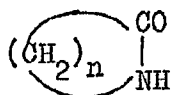
N O T A

- describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Italia con el número y fecha siguiente: 19250 A/69 de 5 de julio de 1969, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ϵ -LACTAMAS ; caracterizándose por lo siguiente:

25.

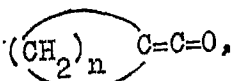


1.- Procedimiento para la preparación de ω -lactamás de fórmula general,



donde n = 2 hasta e 13, y/o de sus precursores lactamizables, que pueden ser oximas cicloalifáticas o nitroso derivados cicloalifáticos monómeros o diméros, caracterizado por el hecho de que se somete el ciclometilenceteno correspondiente, de fórmula general:

5.



donde n tiene el valor arriba indicado, e nitrosación con un agente nitrosante de fórmula NOX, donde X puede ser -NSO₄, -Cl, -NO₂; -OR (en que con R se indice un sustituyente orgánico alquílico o arilico), a temperatura comprendida entre -60°C y +100°C.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el ceteno de partida y el agente nitrosante, expresado como No, está comprendida entre 0,6 y 1,1 y preferiblemente entre 0,8 y 1,0.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la nitrosación se efectúa en presencia de un disolvente orgánico.

20.



4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el disolvente se elige del grupo compuesto por CCl_4 , diclohexano, n-heptano o cualquier hidrocarburo saturado cuya temperatura de ebullición esté comprendida entre 70 y 100°C, y se emplea en cantidades comprendidas entre 100 y 2000 partes en peso por 100 partes de ceteno.

5.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente nitrosante es el sulfato ácido de nitrosilo.

6.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la obtención directa de lactama se emplea un agente nitrosante en solución ácida, en particular en solución de ácido sulfúrico, o también de oleúm.

7.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea ácido sulfúrico en concentración aproximada al 100% y preferiblemente comprendida entre el 94 y el 100%.

8.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque se emplea anhídrido sulfúrico.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque se emplea oleúm que contiene del 1 al 60% en peso del SO_3 .

10.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación molar entre el ceteno y el azufre total contenido en todos los compuestos de azufre utilizados, está comprendido entre 0,4 y 1,1 y preferiblemente entre 0,6 y

25.
30.



1,0.

5. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para la preparación de una ϵ -lactama, en particular epsilon-caprolactama a partir, del correspondiente diclometilenceteno, caracterizado porque el ceteno se nitrosa con una solución de un agente nitrosante, en solución de ácido sulfúrico concentrado, hidrolizándose y neutralizándose el producto de reacción, y extruyéndose de la masa neutralizada de lactama.

10. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, para la preparación de caprolactama, caracterizado porque comprende la preparación de un precursor de la caprolactama mediante nitrosación de un ciclometilenceteno correspondiente a la caprolactama deseada, en particular ciclopentametilenceteno, y la transformación del precursor en la lactama por métodos vivales, tal como por transposición de Beckmann de la oxima correspondiente a la lactama.

20. 13.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el cual el ciclometilenceteno sometido a nitrosación es el cicloundeceno y la lactama producida es la lauro-lactama.

25. 14.- Procedimiento para la preparación de ω -lactamas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

3814444



Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

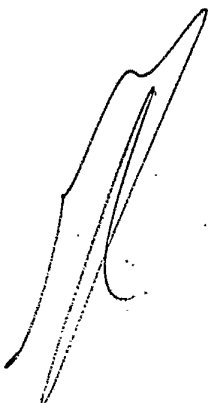
4 JUL. 1970

Madrid,

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY

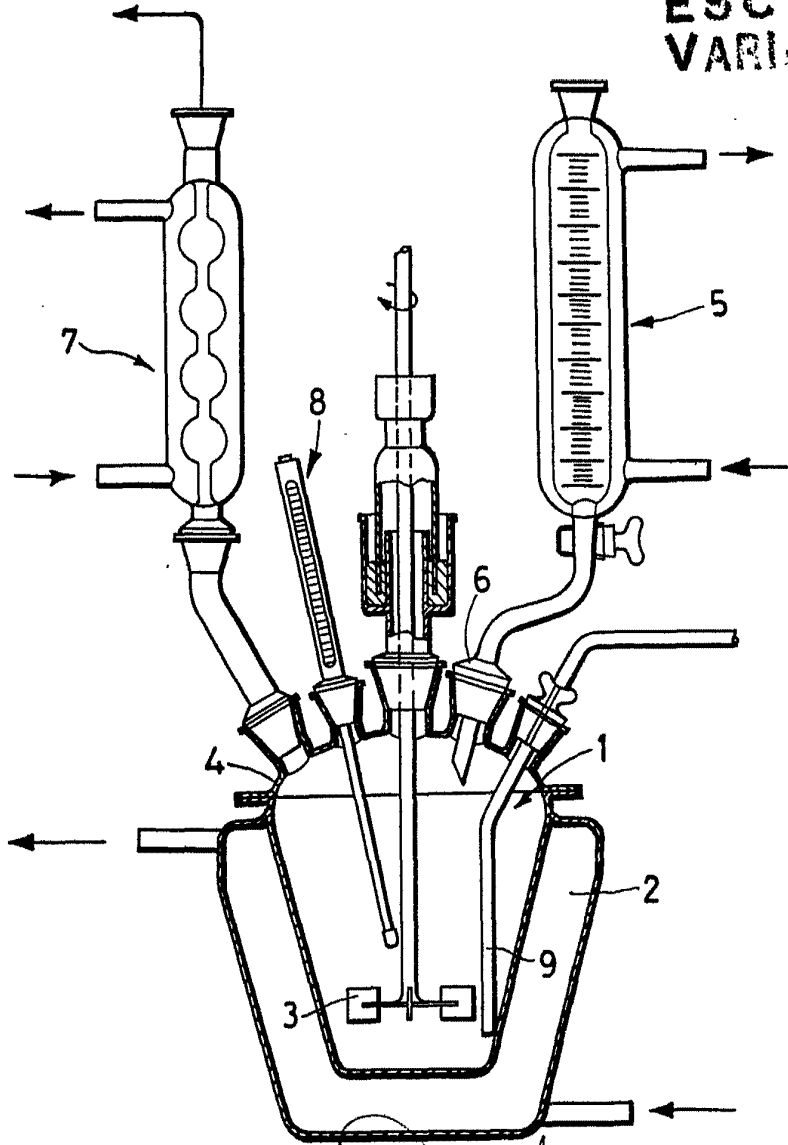
Firmador F. Hernández Ruiz



381444



ESCALA
VARIABLE



4 JUL 1970

Madrid

GOMEZ REYES Y CA
S. A. Firmado: E. Rodríguez Ruiz