



PATENTE DE INVENCION

406364

Int. Cl.: C 07 C

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE IMINAS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 28445 A/71,
depositada en Italia en
10 de Septiembre de 1971.

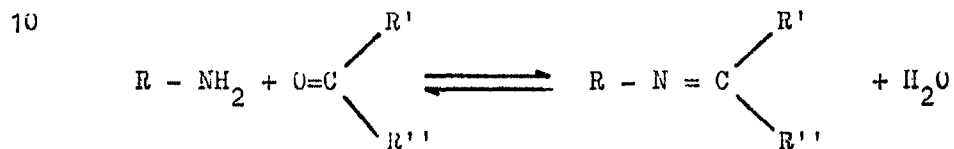
406364



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de iminas partiendo de una amina primaria y de un compuesto carbonilo.

Más particularmente se refiere la presente invención a un procedimiento para la producción de iminas partiendo de aminas aromáticas y de cetonas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas.

La reacción para la preparación de las iminas es ya conocida y puede esquematizarse de la forma siguiente:



en la que R, R' y R'' pueden ser radicales alquilos o arilos, y R' y R'' pueden ser iguales o diferentes entre sí. Es una reacción de equilibrio cuyo rendimiento queda limitado por la cantidad de agua presente en el sistema y por reacciones de condensación simultáneas del compuesto carbonilo o de la propia imina.

15

Los métodos corrientemente empleados para aumentar los rendimientos de la reacción consisten en extraer el agua por destilación azeotrópica mediante un disolvente apropiado, o bien en emplear agentes deshidratantes tales como CaSO₄ o HgSO₄.

20

Particulares dificultades se presentan en la preparación de iminas derivadas de aminas aromáticas y cetonas alifáticas o aromáticas. En el caso de cetonas alifáticas, por ejemplo metilcetonas de bajo punto de ebullición, se producen muy

25

406364² 28153 1972



fácilmente reacciones de condensación y además resulta muy difícil extraer el agua del recipiente de reacción debido a la gran volatilidad de tales compuestos. En el caso de cetonas aromáticas la reacción para la obtención de la imina es muy
5 lenta y requiere generalmente el empleo de catalizadores, por ejemplo $ZnCl_2$ o $AlCl_3$.

No hace mucho tiempo se ha propuesto emplear filtros moleculares como agentes deshidratantes para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de la imina.
10 Los filtros moleculares se utilizan en la masa de reacción constituida por amina y cetona disueltos en un disolvente apropiado. La reacción se lleva a cabo en un sistema estático, a temperaturas que varían desde $0^{\circ}C$ a la temperatura ambiente, empleándose grandes cantidades de filtros moleculares (aproximadamente 1 Kg por mol de amina), largos períodos de reacción
15 y un elevado exceso del compuesto carbonilo. Bajo tales condiciones las selectividades respecto a la imina son bajas debido a las reacciones simultáneas.

Se ha descubierto ahora, y ello constituye el objeto de
20 la presente invención, que es posible preparar iminas partiendo de aminas aromáticas y cetonas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas con selectividades superiores al 95 %, hasta el 100 %, empleando un lecho fijo de filtros moleculares, a través del cual se hace circular la mezcla de amina y
25 cetona.

Trabajando con un sistema que prevé la utilización de un lecho fijo de filtros moleculares y la circulación de la

406364



mezcla de reacción a través del mismo, es posible obtener, en períodos de tiempo cortos, conversiones prácticamente totales de amina con selectividades respecto a la imina casi cuantitativas.

5 El empleo de cortos períodos de reacción representa una ventaja considerable que se obtiene mediante el procedimiento de la invención, ya que, cuando el tiempo de reacción se prolonga más allá de ciertos límites, se origina una enorme disminución de la selectividad debido al aumento de reacciones
10 secundarias, mientras que no ofrece ventaja alguna con respecto a la conversión de la amina.

Las condiciones de reacción varían con respecto a la naturaleza de las sustancias reaccionantes.

Generalmente, el procedimiento según la invención permite
15 obtener las elevadas selectividades respecto a la imina arriba mencionadas en períodos de tiempo de reacción inferiores a 4 horas, trabajando a temperaturas que varían entre 0°C y 80°C y con una proporción de amina/cetona que varía entre 6 : 1 a 1 : 6, particularmente 2 : 1 a 1 : 2, siendo preferi-
20 ble utilizar proporciones estequiométricas o bien un exceso de la sustancia reaccionante que tenga el punto de ebullición más bajo. La cantidad de filtros moleculares que deben utilizarse para obtener una conversión prácticamente total de la sustancia reaccionante presente en cantidad inferior a la can-
25 tidad estequiométrica, es preferiblemente de 200 a 400 gramos de filtros moleculares por mol de sustancia reaccionante presente en cantidad inferior a la cantidad estequiométrica.

406364



Más particularmente, en el caso de cetonas alifáticas, se obtienen los elevados valores de la selectividad empleando tiempos de reacción inferiores a 2 horas a una temperatura inferior a 50°C.

5 De acuerdo con el procedimiento según la presente invención pueden emplearse filtros moleculares del tipo de 3 Å, 4 Å, 5 Å o de otros tipos apropiados para la sustancia reaccionante tratada, utilizándose estos filtros en forma de polvo o de tabletas de varios tamaños y en una cantidad
10 correspondiente a la mencionada más arriba y siendo capaces los mismos, debido a sus líneas isotérmicas características de absorción, de absorber toda el agua que se pueda producir teóricamente en la reacción.

La reacción descrita en la presente invención puede también llevarse a cabo en presencia de un disolvente, aunque
15 ello no es necesario en la mayoría de los casos, contrariamente a los procedimientos conocidos en la técnica. En los siguientes ejemplos se utiliza frecuentemente un disolvente con objeto de facilitar la realización de los experimentos.

20 La presente invención puede utilizarse para la preparación de iminas derivadas de anilina y acetona, anilina y metiletilcetona, anilina y metilisopropilcetona, p-cloroanilina y acetona, p-metoxianilina y acetona, p-hidroxianilina y acetona, anilina y acetofenona, anilina y ciclohexanona,
25 anilina y propilfenona, anilina y p-cloroacetofenona.

Estos ejemplos no deben considerarse como limitativos de la presente invención, ya que la aplicación de los mismos



a la producción de otras iminas representa una generalización evidente para las personas entendidas en la materia.

Los términos conversión y selectividad que se utilizan a continuación se basan en las definiciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 5 \quad \text{conversión} &= \frac{\text{moles de amina reaccionada}}{\text{moles de amina de partida}} \cdot 100 = C \\
 \\
 \text{selectividad} &= \frac{\text{moles de imina producida}}{\text{moles de amina reaccionada}} \cdot 100 = S
 \end{aligned}$$

10 Ejemplos 1 - 4

En un recipiente de 1/2 litro dotado de un agitador e introducido en un baño regulado termostáticamente se cargaron 46,5 gramos (0,5 moles) de anilina, 36 gramos (0,5 moles) de metiletilcetona, 100 cc de ciclohexano y
 15 80 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 5 Å en forma de tabletas de unos 3 mm.

Se efectuaron experimentos a varias temperaturas.

La conversión de anilina y las selectividades respecto a N-isobutiliden-anilina después de varios tiempos de reac-
 20 ción se indican en la tabla 1.

Es evidente que la temperatura debe mantenerse por debajo de 60°C y que la duración de la reacción debe quedar limitada a tiempos inferiores a 2-3 horas, según la temperatura de trabajo.

TABLA 1

406364

2 2 1972



TABLA 1 - EFECTO DE LA TEMPERATURA

Anilina/Metiletilcetona 1 : 1 en moles

Ciclohexano 200 cc/mol anilina

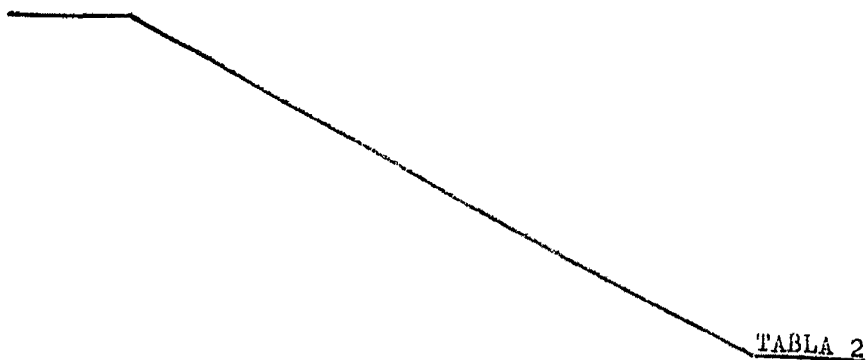
Filtros moleculares 5 Å 3 mm 100 g/mol anilina

Tiempo en minutos	T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 60°C	
	C.%	S.%	C.%	S.%	C.%	S.%	C.%	S.%
30	48,0	99,8	62,2	99,8	63,3	99,2	70,5	97,9
60	55,8	99,7	70,6	98,9	70,6	97,5	75,2	93,6
120	68,5	99,3	72,5	95,2	70,5	95,1	76,8	88,0
180	74,4	99,1	73,7	93,7	77,7	93,4	77,6	81,9
240	-	-	-	-	79,4	90,9	-	-
360	79,6	95,5	-	-	-	-	-	-

Ejemplos 5 - 7

En el aparato del ejemplo 1 se introdujeron 100 cc de ciclohexano y 80 gramos de filtros moleculares Linde 5 Å en forma de tabletas de unos 3 mm, trabajándose a 30°C. La anilina y la metiletilcetona se añadieron en soluciones de varias proporciones molares, particularmente 1 : 0,5, 0,5 : 0,5 y 0,5 : 1.

Se obtuvieron los resultados que se indican en la tabla 2.



406364



2 2 1972

2 2 1972

TABLA 2 - EFECTO DE LA PROPORCION MOLAR ENTRE LAS SUSTANCIAS REACCIONANTES

T = 30°C Ciclohexano 100 cc - Filtros moleculares 5 Å 3 mm 80 g

Proporción molar entre anilina/metiletilcetona

Tiempo en minutos	2		1		0,5	
	C.%	S.%	C.%	S.%	C.%	S.%
30	45,0	100	62,2	100	68,5	100
60	48,2	100	70,6	98,9	76,4	99,4
120	50,1	100	72,5	95,2	84,0	98,3
180	-	-	73,7	93,7	87,4	96,6

Ejemplos 8 - 10

En el aparato del ejemplo 5 se introdujeron 46,5 gramos (0,5 moles) de anilina, 36 gramos (0,5 moles) de metiletilcetona y 100 cc de ciclohexano, trabajándose a 30°C. Se efectuaron experimentos utilizando 60, 80 y 100 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 5 Å en forma de tabletas de unos 3 mm.

Los resultados se indican en la tabla 3.

TABLA 3 - EFECTO DE LA CANTIDAD DE FILTROS MOLECULARES

T = 30°C - Anilina/Metiletilcetona 1 : 1 en moles

Ciclohexano 200 cc/mol de anilina

Tiempo en minutos	Filtros moleculares 5 Å 3 mm g/mol de anilina					
	120		160		200	
	C.%	S.%	C.%	S.%	C.%	S.%
30	48,5	100	62,2	100	61,6	100
60	57,7	100	70,6	98,9	65,2	100
120	62,7	100	72,5	95,2	72,4	99,5
180	64,3	100	73,7	93,7	74,2	98,9

406364



Ejemplo 11

En una columna de vidrio de unos 38 mm de diámetro y de 80 cm de altura se cargaron 670 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 5 ^o, en forma de tabletas de unos 3 mm, sopor-
5 tados sobre una red metálica.

Esta columna se introdujo en un recipiente de 2 litros, revestido y calentado mediante agua circulante a la temperatura de 30°C.

Al principio este recipiente contenía una mezcla cons-
10 tituida por 235 gramos (2,5 moles) de anilina y 720 gramos (10 moles) de metiletilcetona.

La mezcla se hizo circular a través de la columna conte- niendo el lecho fijo de filtros moleculares mediante una bomba centrífuga.

15 De tiempo en tiempo se fueron extrayendo muestras del fondo del recipiente revestido y se analizaron por el método gas-cromatográfico.

Se obtuvieron los siguientes resultados.

Tiempo en minutos	Conversión %	Selectividad %
20 30	72,3	100
60	87,8	100
90	91,0	100
120	94,0	98,5
180	96,2	97,2

25 Este ejemplo, así como los siguientes, evidencian claramente la ventaja del empleo de un lecho fijo de filtros moleculares con las sustancias reaccionantes circulando a

través de los mismos, en comparación con el sistema estático conocido en la técnica.

Ejemplo 12

El experimento del ejemplo 11 se repitió con una solución que presentaba una proporción de anilina/metiletilcetona de 1 : 6.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo en minutos	Conversión %	Selectividad %
30	76,2	100
60	89,4	100
90	95,7	100
120	97,6	100

Ejemplo 13

En un tubo de acero inoxidable de unos 22 mm de diámetro interior se cargaron 320 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 5 Å en forma de tabletas de unos 3 mm.

Este tubo se introdujo en un recipiente de vidrio de 2 litros, revestido, refrigerado mediante salmuera a -5°C .

Al principio este recipiente contenía una mezcla constituida por 93 gramos (1 mol) de anilina en 230 gramos (4 moles) de acetona.

La mezcla se hizo circular a través del lecho fijo de filtros moleculares mediante una bomba centrífuga.

De tiempo en tiempo se fueron extrayendo muestras del fondo del recipiente revestido y se analizaron por el método gas-cromatográfico.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

406364

2 28 1972



	Tiempo en minutos	Conversión %	Selectividad %
	30	40,9	100
	60	80,9	100
	90	89,7	99,8
5	120	94,6	99,1

Ejemplo 14

El experimento del ejemplo 13 se repitió a temperatura ambiente, es decir 27°C.

La conversión de anilina fue de 84,4 % después de 30 minutos y de 93,7 % después de 1 hora. La selectividad final respecto a N-isopropilidenanilina fue de 99,2 %.

Ejemplo 15

El experimento del ejemplo 13 se repitió a la temperatura de 50°C.

La conversión de anilina fue de 93,7 % después de 45 minutos y de 95,1 % después de 1 hora y 45 minutos.

La selectividad respecto a N-isopropilidenanilina fue respectivamente de 97,4 % y 93,0 %.

Ejemplo 16

El experimento del ejemplo 13 se repitió a temperatura de 20°C y con una proporción de anilina/acetona de 1/2.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Tiempo en minutos	Conversión %	Selectividad %
	30	79,4	100
25	60	91,8	100
	90	94,9	98,6
	120	96,0	97,8

406364



Ejemplo 17

En una columna de vidrio de unos 38 mm de diámetro interior y de 80 cm de altura se cargaron 690 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 5 Å en forma de tabletas de 5 unos 3 mm, soportados por una red metálica.

Esta columna se introdujo en un recipiente revestido de 1 litro, refrigerado mediante salmuera a -5°C .

Al principio el recipiente contenía una mezcla constituida por 140 g (1,5 moles) de anilina en 350 gramos 10 (6 moles) de acetona.

La mezcla se hizo circular a través de la columna que contenía el lecho fijo de filtros moleculares mediante una bomba centrífuga.

De tiempo en tiempo se fueron extrayendo muestras del 15 fondo del recipiente revestido y se analizaron por el método gas-cromatográfico.

Después de 1 hora la conversión de anilina fue de 94 %, después de 2 horas de 98,1 %, y después de 3 horas de 98,9 %.

20 La selectividad final respecto a N-isopropiledenanilina fue de 98,5 %.

Ejemplo 18

En el mismo aparato del ejemplo 17 conteniendo la misma cantidad de filtros moleculares se hizo circular una mezcla 25 de 93 gramos (1 mol) de anilina en 350 gramos (6 moles) de acetona.

Después de 45 minutos la conversión de anilina fue ya

406364



de 97,2 % con una selectividad total respecto a N-isopropilidenanilina.

Ejemplo 19

En un recipiente de 2 litros introducido en un baño regulado termostáticamente se cargaron 186 gramos (2 moles) de anilina, 240 gramos (2 moles) de acetofenona y 5 gramos de $ZnCl_2$ en 400 cc de xileno, como disolvente.

La temperatura del baño termostático era de $170^{\circ}C$.

El agua producida durante la reacción se extrajo por destilación azeotrópica y, después de la separación de las fases, se midió el agua en un cilindro graduado con el fin de calcular la conversión de la sustancia reaccionante.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Tiempo en minutos	Conversión %
15	30	32,7
	60	47,3
	90	58,2
	120	65,5
	180	70,9
20	240	74,6

La selectividad respecto a la imina fue total.

Ejemplos 20 - 22

En un recipiente de 1/2 litro introducido en un baño termostático se cargaron 93 gramos (1 mol) de anilina, 120 gramos (1 mol) de acetofenona, 100 cc de ciclohexano y 180 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 5 Å en forma de tabletas de unos 3 mm.



Algunos experimentos se efectuaron a temperaturas distintas.

Los resultados se indican en la tabla 4.

TABLA 4 - EFECTO DE LA TEMPERATURA

5	Anilina/acetofenona	1 : 1 en moles		
	Ciclohexano	100 cc/mol de anilina		
	Filtros moleculares 5 Å 3 mm	180 g/mol de anilina		
	Tiempo en minutos	Conversión		
		T = 25°C	T = 50°C	T = 70°C
10	30	28,2	52,8	79,7
	90	38,4	79,5	85,6
	150	58,6	87,5	87,8
	240	66,5	-	89,3

Se obtuvieron siempre selectividades respecto a iminas superiores a 100 %. El ejemplo precedente y aun más los siguientes evidencian que el método según la presente invención permite obtener resultados considerablemente superiores a los que pueden obtenerse por los métodos conocidos en la técnica y, además, que permite trabajar bajo condiciones de reacción considerablemente más suaves.

Ejemplo 23

En una columna de vidrio de unos 38 mm de diámetro interior y de 80 cm de altura se cargaron 240 gramos de filtros moleculares del tipo Linde 4 Å en forma de tabletas de unos 3 mm, soportados por una pequeña red.

La columna se revistió y se mantuvo a 70°C mediante un líquido circulante desde un baño termostático.

406364

2



1972

Una mezcla de anilina y acetofenona, en proporción estequiométrica, se bombeó desde abajo hacia arriba a través del lecho fijo de filtros moleculares, a un flujo de 73 cc/h.

La mezcla permaneció en la columna durante aproximada-
5 mente 4 horas.

El producto procedente de la parte alta de la columna se refrigeró y se analizó por método gas-cromatográfico.

De esta manera se recuperaron 120 gramos ($\sim 0,8$ moles) de N-(α -metil) bencilidenanilina cristalina (p.f. 39-40°C)
10 con una pureza de ~ 96 %, estando constituidas las únicas impurezas por anilina y acetofenona no reaccionadas.

Ejemplo 24

En un reactor constituido por un tubo de acero inoxidable de unos 25 mm de diámetro interior se introdujeron 330 gra-
15 mos de filtros moleculares del tipo Linde 5 Å en forma de tabletas de 1,6 mm.

A través del lecho fijo de filtros moleculares, mantenido a 70°C, se alimentó una mezcla equimolecular de anilina y acetofenona con un flujo de 55 cc/h.

20 La solución permaneció en el reactor durante aproximadamente 4 horas.

En el producto saliente se recuperaron 300 gramos de N-(α -metil) bencilidenanilina ($\sim 1,5$ moles) con un grado de pureza de 84 %, estando constituida la única impureza
25 por las sustancias reaccionantes.

N O T A



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar
que todo cuanto no altere, cambio o modifique su principio
5 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.
También se hace constar que esta invención corresponde a la
descrita en la solicitud de Patente Nº 28445 A/71, deposita-
da en Italia en 10 de Septiembre de 1971, cuya prioridad se
reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales,
10 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente
de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las
siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de iminas, par-
tiendo de aminas aromáticas y de cetonas alifáticas,
15 cicloalifáticas o aromáticas, caracterizado porque la
reacción se efectúa haciendo circular una mezcla de las
dos sustancias reaccionantes a través de un lecho fijo de
filtros moleculares.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, carac-
20 terizado porque la reacción se efectúa a una temperatura
que varía entre 0° y 80°C.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª,
caracterizado porque la reacción se efectúa con una propor-

406364



2 2 1972

ción de amina/cetona que varía entre 6 : 1 y 1 : 6, preferi-
blemente entre 2 : 1 y 1 : 2.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
terizado porque la reacción se efectúa entre una amina
5 aromática y una cetona alifática con tiempos de reacción
inferiores a 2 horas.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, carac-
terizado porque la reacción se efectúa a una temperatura
inferior a 50°C.

10 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
terizado porque la cantidad de filtros moleculares empleados
varía entre 200 y 400 gramos de filtros moleculares por mol
de sustancia reaccionante presente en cantidad inferior a
la cantidad estequiométrica.

15 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
terizado porque los filtros moleculares se eligen de los que
son capaces, debido a las líneas isotérmicas características
de absorción, de absorber todo el agua que se pueda producir
teóricamente en la reacción.

20 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, carac-
terizado porque los filtros moleculares empleados se eligen
preferiblemente de entre los filtros del tipo de 3 Å, 4 Å ó 5 Å.

Re

406364



9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente capaz de disolver la mezcla de reacción.

5 10ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE IMINAS,

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 22 de Agosto de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
(p. No. Elmadou W. Stähel Sioner)

Rey