

444,510

21 ENE. 1976

P.- 62.132

Pos.A3GW31715 ES

Int. Cl.:	e 07c
-----------	-------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de AKZO NV

entidad holandesa

establecida en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BIS-N-CLO-  
ROAMIDAS DE ACIDOS DICARBOXILICOS ALIFATICOS  
SATURADOS"

La presente invención se refiere a la preparación de bis-N-cloroamidas alifáticas saturadas.

Las N-cloroamidas de ácidos monocarboxílicos son obtenibles fácilmente y, con elevados rendimientos, por cloración de las correspondientes amidas de ácidos monocarboxílicos. Sin embargo, si estos procedimientos conocidos para monoamidas se utilizan en el caso de diamidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos, por lo general las bis-N-cloroamidas deseadas se obtienen sólo con pequeño rendimiento. Unicamente según un procedimiento descrito en la memoria de patente alemana 909 455, desarrollado especialmente para la preparación de bis-N-cloroamidas, se pueden alcanzar rendimientos más elevados en el caso de la diamida de ácido pimélico y de la diamida de ácido adípico, si se clora en un medio acuoso-alcalino, en ácido acético glacial o en otros ácidos orgánicos con adición de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de estos ácidos o también en otros disolventes, pero debiéndose de añadir también siempre un aceptador de halogenuros de hidrógeno. La reacción en medio alcalino es desventajosa por varias razones. Los productos que pueden obtenerse son heterogéneos, contienen diamida que no ha reaccionado, además ácido dicarboxílico formado por hidrólisis de la diamida y de la bis-N-cloroamida, así como bis-N-diclo

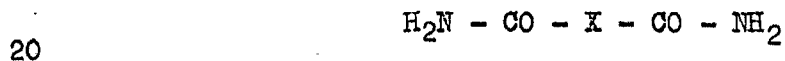
roamidas, que se forman por cloración en exceso de la bis-N-cloroamida. Las bis-N-dicloroamidas se forman también en el caso de la cloración en ácidos orgánicos u otros disolventes orgánicos en presencia de aceptadores de halógenos de hidrógeno. Se descomponen al poner en ebullición, forman en tal caso productos de descomposición extraordinariamente explosivos (Rayon + Synthetica + Zellwolle 29, página 43 (1951)) y por consiguiente hacen peligrosa en grado considerable la realización de este procedimiento conocido.

Según otra forma de realización descrita en la memoria de patente alemana 909 455, se han de obtener bis-N-cloroamidas con rendimientos casi cuantitativos, si la diamida de ácido dicarboxílico se mezcla en seco con un agente fijador de halógenos de hidrógeno, de preferencia bicarbonato de sodio, y se hacen pasar sobre la mezcla seca vapores de cloro. No obstante, tampoco estos procedimientos se prestan para la preparación técnica de bis-N-cloroamidas: en el caso de la cloración en seco se aglomera la masa de reacción, y tiene que ser continuamente desprendida de las paredes del reactor y mezclada a fondo. Además es necesario tomar constantemente muestras y determinar el grado de cloración, con el fin de interrumpir la introducción de cloro en el momento adecuado. También por razones de co-

rosión, el procedimiento es generador de problemas.

De la DT-OS 2 313 548 es sabido transformar las diamidas de ácidos tereftálico e isoftálico en las correspondientes bis-N-cloroamidas, por cloración en un me  
5 dio acuoso y de ácido mineral. La aplicación de este modo de procedimiento conocido para las dos diamidas de ácidos dicarboxílicos aromáticos antes mencionadas resultaba improbable toda vez que el experto debía de-  
ducir de las manifestaciones que aparecen en Reyon + Syn  
10 thetica + Zellwolle, que las N-cloroamidas alifáticas, en presencia de un exceso de ácido clorhídrico, se descomponen de nuevo en amida y cloro (loc. cit. página 8 abajo).

Es objeto de la presente invención un proce-  
15 dimiento para la preparación de bis-N-cloroamidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, que está caracterizado porque se cloran diamidas de ácidos dicarboxílicos, de la fórmula general



en la que X significa un radical alifático de cadena recta o ramificada, de 4 a 40 átomos de carbono, en un ácido mineral acuoso, a temperaturas desde 0 hasta 40°C.

Sustancias de partida adecuadas son, por ejem-  
25 plo, las diamidas de los siguientes ácidos dicarboxíli-

cos: ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido nonandicarboxílico, ácido decandicarboxílico y ácido undecandicarboxílico.

5 Como medio acuoso y de ácido mineral son adecuados, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico acuosos diluídos. En el procedimiento según la invención, se puede partir de una suspensión acuosa neutra de las amidas, en tal caso el cloruro de hidrógeno, formado como subproducto en la cloración, se disuelve en la mezcla de reacción, y por consiguiente la reacción se realiza en un medio de ácido clorhídrico y acuoso diluido. Se prefiere partir de una suspensión diluida en ácido clorhídrico de la diamida.

10

Según otra forma preferida de realización del procedimiento según la invención, la cloración se realiza en presencia de una sal inorgánica. Sales adecuadas son, por ejemplo, cloruros de metales alcalinos y alcalinotérreos y sulfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. De preferencia se utilizan cloruro de sodio y sulfato de sodio. La adición de una sal produce la elevación de la selectividad y del rendimiento. Esto es válido en especial en el caso de bis-amidas y de bis-N-cloroamidas con solubilidad, apreciable en estos casos se facilita además la separación del producto de reacción. Preferentemente, en esta forma de realización

15

20

25

del procedimiento según la invención, se parte de una suspensión de la diamida en una solución saturada en ácido clorhídrico de cloruro de sodio.

5 La cloración de las diamidas transcurre exotérmicamente. El procedimiento según la invención se lleva a cabo a temperaturas de 0 hasta 40°C. La utilización de temperaturas más elevadas es desventajosa, por cuanto en estas condiciones se forman por hidrólisis cantidades considerables de ácido dicarboxílico.

10 Por razones económicas, la cloración se lleva a cabo de preferencia a temperaturas de 5 hasta 30°C, pudiendo ser eliminado el calor de reacción por refrigeración con agua.

15 El procedimiento según la invención puede ser llevado a cabo tanto a presión normal como también a presión elevada. Ciertamente, con una presión creciente disminuye el tiempo de reacción necesario, pero por razones económicas el margen de presión preferido está aproximadamente entre 6 y 10 atmósferas absolutas.

20 Si en el procedimiento según la invención la cloración se realiza en fase heterogénea, hay que procurar un buen mezclado de la suspensión. La dilución de la mezcla de reacción deberá ajustarse por lo menos de modo tal, que la misma pueda ser agitada sin dificultades o pueda ser mezclada a fondo de otro modo. La di-

25

lución preferida de la carga de reacción es de aproximadamente 100-200 g de amida por litro de agua o de ácido mineral acuoso.

5 Si se mantienen las condiciones de procedimiento citadas, la cloración está terminada después de aproximadamente 10 minutos a 2,5 horas. La amida se transforma en la N,N'-dicloroamida de modo prácticamente cuantitativo, incluso aunque entretanto no se produce ninguna disolución. Los productos pueden ser separados de modo sencillísimo, por ejemplo, por filtración o por centrifugación. Después del lavado, por ejemplo con agua fría y secado por ejemplo a 70°C en vacío, se obtienen con pureza máxima.

10 Los compuestos obtenibles por el procedimiento según la invención constituyen valiosos productos intermedios; por ejemplo, pueden ser utilizados para la preparación de diureticos, diureas, diaminas y diisocianatos.

15 Frente al procedimiento conocido, el procedimiento según la invención se distingue porque conduce a bis-N-cloroamidas de alta pureza, con rendimientos desde muy elevados hasta casi cuantitativos. Por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en Reyon + Synthetica + Zellwolle, se obtienen rendimientos brutos, en los casos de la N-cloroamida de ácido adípico

de sólo 61%, de la N-cloroamida de ácido subérico de sólo 62%, y de la N-cloroamida de ácido sebácico de sólo 37% (loc, cit. página 50). Además, el procedimiento según la invención es superior por cuanto es sencillo y no peligroso en su realización.

#### Ejemplo 1

75,2 g (0,33 moles) de diamida de ácido dodecandicarboxílico se suspendieron en 2,5 litros de ácido clorhídrico semiconcentrado, y se hicieron reaccionar para formar la bis-N-cloroamida a 24 - 26°C, en el curso de 2,5 horas, con introducción vigorosa de cloro (distribución fina a través de una frita de vidrio). Después de la filtración con succión, del lavado hasta neutralidad con agua, y del secado, se pudieron aislar a partir de la suspensión 91,6 g (=97,8 % de la teoría) de la dodecan-1,12-bis-N-cloroamida deseada, como polvo blanco de punto de fusión 122 - 126°C.

#### Ejemplo 2

73 g (0,365 moles) de diamida de ácido sebácico fueron suspendidos finamente, de un modo análogo al del Ejemplo 1, en 3 litros de ácido clorhídrico semiconcentrado, y se hicieron reaccionar en el curso de 2,5 horas a 10°C por introducción de una vigorosa corriente de

cloro. A partir de la suspensión se pudieron aislar directamente 82,3 g (=98% de la teoría) de bis-N-cloroamida de ácido sebácico, como polvo incoloro de punto de fusión 133 - 136°C.

5

### Ejemplo 3

56 g (0,325 moles) de diamida del ácido subérico se disolvieron en un litro de ácido clorhídrico semiconcentrado y se cloraron a 5°C en el curso de 2,5 horas. De este modo a partir de la solución inicialmente transparente de la diamida en ácido clorhídrico, se separó en el curso de la reacción un precipitado blanco fino. Este se filtró con succión, se lavó hasta neutralidad con muy poco de hielo/agua y con acetona, y consistía en la bis-N-cloroamida de ácido subérico deseada: rendimiento: 34,2 g (= 43,6 % de la teoría).

10

15

Por una cuidadosa concentración por evaporación de la solución de reacción se pudieron aislar otros 61 g más (46 % de la teoría) de bis-N-cloroamida de punto de fusión 149-152°C (con descomposición). Rendimiento total: 89,6 % de la teoría de bis-N-cloroamida de ácido subérico. La N-cloroamida originalmente disuelta pudo ser aislada también por precipitación salina con NaCl.

20

25

Ejemplo 4

56 g (0,325 moles) de diamida de ácido subérico se suspendieron en un litro de ácido clorhídrico semiconcentrado, saturado con NaCl, y se cloraron a 5°C en el curso de 2,5 horas. Al cabo de este tiempo se filtró con succión el precipitado blanco fino, se lavó hasta neutralidad con un poco de hielo/agua y se secó. El producto así obtenido era bis-N-cloroamida de ácido subérico pura: rendimiento: 90,7%.

10

Ejemplo 5

21,6 g de diamida de ácido adípico (0,15 moles) se disolvieron en 80 ml de ácido clorhídrico semiconcentrado, y a 10°C, se introdujo cloro en el curso de una hora. Después de aproximadamente 15 minutos empezó a separarse de la solución de reacción un precipitado blanco fino. Después de terminada la reacción se aisló aquél y se lavó con muy poco de hielo/agua. Después del secado quedaron 6,69 g (=20,9 % de la teoría) de bis-N-cloroamida de ácido adípico. Punto de fusión: 155 - 160°C.

20

A partir del producto filtrado, por concentración cuidadosa, pudieron ser aislados otros 19,5 g (=61 % de la teoría) de bis-N-cloroamida de ácido adípico. Rendimiento total de bis-N-cloroamida de ácido adípico: 81,9 % de la teoría.

25

Ejemplo 6

21,6 g de diamida de ácido adípico (0,15 moles) se di  
solvieron en 80 ml de ácido clorhídrico acuoso al 5  
por ciento en peso, saturado con cloruro de sodio, y  
5 a 10°C se introdujo cloro en el curso de una hora. Des  
pués de terminada la reacción se separó por filtración  
la bis-N-cloroamida de ácido adípico, se lavó con un  
poco de hielo/agua, y a continuación se secó. El rendi  
miento fue de 91,5 % de la teoría.

10 La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en la República Federal Alemana, el 22 de  
Enero de 1975, bajo el Nº P 25 02 411.7-42, se acoge a  
los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so  
bre Propiedad Industrial.

15.

REIVINDICACIONES

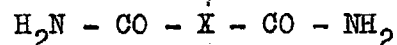
20

Los puntos de invención propia y nueva, que  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud  
25 de Patente de Invención en España, por VEINTE años,

19-1-76

son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la preparación de bis-N-cloroamidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, caracterizado porque se cloran diamidas de ácidos dicarboxílicos, de la fórmula general



10 en la que X significa un radical alifático de cadena recta o ramificada, de 4 a 40 átomos de carbono, en un ácido mineral acuoso, a temperaturas en el margen de 0 a 40°C.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se parte de una suspensión diluida en ácido clorhídrico de la diamida.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se parte de una suspensión de la diamida en una solución saturada en ácido clorhídrico de cloruro de sodio.

20 4ª.- Procedimiento para la preparación de bis-N-cloroamidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados.

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

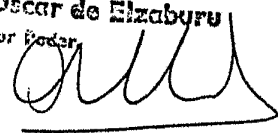
25

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

Madrid, 21 ENE. 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
For Poder



19-1-76  
JAR.

- 13 -