

24 JUL. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	466943	10	AI
12		13	
14		15	
16		17	
18		19	
20		21	
22		23	
24		25	
26		27	
28		29	
30		31	
32		33	
34		35	
36		37	
38		39	
40		41	
42		43	
44		45	
46		47	
48		49	
50		51	
52		53	
54		55	
56		57	
58		59	
60		61	
62		63	
64		65	
66		67	
68		69	
70		71	
72		73	
74		75	
76		77	
78		79	
80		81	
82		83	
84		85	
86		87	
88		89	
90		91	
92		93	
94		95	
96		97	
98		99	
100		101	

FECHA DE PRESENTACION
14-2-78

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 10 595.9		11-3-77		Rep. Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRANS-CICLOHEXAN-1,4-DIISO CIANATO, TRANS-CICLOHEXAN-1,4-DIAMINA, TRANS-CICLOHEXAN-1,4-DIU- RETANOS, TRANS-CICLOHEXAN-1,4-DIUREAS C DE TRANS-CICLOHEXAN-1,4- DISULFONILUREAS".

71	SOLICITANTE (S)	(Pos A3GW31781 ES)
	AKZO NV.	

71	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Hans Zengel y Dr. Manfred Bergfeld.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 67.815)
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 Los compuestos ciclohexan-1,4-diisocianato, ciclo
hexan-1,4-diamina, ciclohexan-1,4-diuretanos, ciclohexan-
-1,4-disulfonilureas y ciclohexan-1,4-diureas constituyen
5 sustancias de partida valiosas para poliuretanos, poliami-
das y otros polímeros. Propiedades importantes de estos po-
límeros, tales como por ejemplo la resistencia mecánica,
la resistencia a la contracción y el punto de transformación
vítrea dependen en grado decisivo de la forma estereoisóme-
ra de los derivados de ciclohexano utilizados, a saber son
10 tanto mejores cuanto más elevada es la porción de los isó-
meros trans en la mezcla de los derivados isómeros de ci-
clohexano-1,4. Ya que en la síntesis de los derivados de
ciclohexano-1,4 se obtiene siempre una mezcla de los isóme-
ros cis y de los isómeros trans, se pretende enriquecer el
15 compuesto trans u obtener isómero trans absolutamente puro.

Punto de partida de todos los esfuerzos realiza-
dos hasta ahora era la ciclohexan-1,4-diamina. Este compues-
to se forma junto a otros en la hidrogenación de para-feni-
lendiamina, en presencia de catalizadores de níquel o cobal-
20 to, en metilciclohexano o en dioxano o decalina a 180°C/100
ó 150 atmósferas [Hoshino, Bull.chem. Soc. Japan 19 (1944),
153, 154; J.chem. Soc. Japan 62 (1941), 190, 192; C.A. 1942,
5140; memoria de patente de los Estados Unidos 2 175 003].
Según el procedimiento de la memoria de patente de los Es-
25 tados Unidos 3 520 928 la para-fenilendiamina se utiliza
como sal de ácido mineral y la hidrogenación se realiza
empleando un catalizador estable frente a los ácidos, tal
como por ejemplo un catalizador de platino o de paladio en
solución acuosa a temperaturas de 50 a 150°C y a presiones
30 de 0,35 a 14 atmósferas. Catalizadores adecuados para la

1 hidrogenación de la para-fenilendiamina, son también cata-
lizadores de rutenio [Chemical Abstracts, volumen 63 (1965),
11415 h; volumen 69 (1968), 25775 y volumen 72 (1970), 132192.
k]. Según el procedimiento de la memoria de patente de los
5 Estados Unidos 3 636 108 se emplean catalizadores con sopor-
te de rutenio modificados con álcali (véase también la me-
moria de patente canadiense 839 281 y la memoria de patente
canadiense 892 636) y según el procedimiento de la DT-OS
2 132 547 se emplean catalizadores obtenidos mediante pre-
10 cipitación de un óxido-hidrato de rutenio. Además se obtie-
ne 1,4-diamino-ciclohexano en la hidrogenación de 4-nitro-
-anilina en presencia de platino coloidal en ácido acético
y ácido clorhídrico a aproximadamente 65°C (Skita, Berendt,
Ber. 52, 1534) así como en presencia de un catalizador de
15 rutenio a 20 hasta 250°C a presiones por encima de 7 atmós-
feras (memoria de patente de los Estados Unidos 2 606 925).
En todos estos procedimientos se obtiene una mezcla de la
forma cis y de la forma trans, estando el equilibrio en
aproximadamente 70% de forma trans y 30% de forma cis (Chem.
20 Abstr. 82 (1975), 111 479 a).

A partir de esta mezcla de isómeros puede obtener-
se la trans-ciclohexan-1,4-diamina mediante cristalización
fraccionada (memoria de patente de los Estados Unidos
3 657 345). Sin embargo, para esto se requieren numerosas
25 cristalizaciones. Una separación más eficaz de los isómeros
puede lograrse mediante cristalización fraccionada de deri-
vados adecuados. Un ejemplo de esto es la cristalización
fraccionada de los bis-metilcarbamatos y su subsiguiente hi-
drólisis por medio de cloruro de hidrógeno (Chem. Abstr. 74
30 (1971), 87370c). En este caso es desventajoso el hecho de

1 que se requiere adicionalmente una etapa de procedimiento
para la preparación del derivado y una etapa de procedimien
to para la regeneración de la diamina.

5 En la memoria de la patente de los Estados Uni-
dos 3 491 149 se describe un procedimiento, según el cual
la mezcla de isómeros se ha de reaccionar con un compuesto
polihidroxílico orgánico con 2 a 13 átomos de carbono y con
2 a 4 grupos hidroxil, eventualmente en presencia de un di-
solvente, tal como ciclohexandimetanol para formar un com-
10 puesto por coordinación "poliolato". Los isómeros cis y
trans de este compuesto por coordinación poseen una capaci-
dad de cristalización diferente más intensa que los corres-
pondientes isómeros de 1,4-diamino-ciclohexano. Y por ello
pueden separarse también más fácilmente unos de otros. A
15 continuación se somete al compuesto por coordinación trans,
a presión normal o reducida, a una destilación fraccionada
o azeotrópica, separándose el trans-1,4-diamino-ciclohexa-
no y el compuesto polihidroxílico nuevamente uno de otro.
Sin embargo también en este procedimiento puede obtenerse
20 en una única etapa de cristalización solamente una parte del
isómero trans original. El filtrado contiene el isómero
trans restante así como prácticamente todo el isómero cis
original.

25 Tales mezclas de estereoisómeros del 1,4-diamino-
-ciclohexano, que contienen más isómero cis de lo que corres-
ponde a la concentración de equilibrio, pueden tratarse ul-
teriormente según un procedimiento descrito en la memoria
de patente de los Estados Unidos 3 657 345. Según esto la
mezcla de reacción se trata con hidrógeno a 150 hasta 300°C
30 en presencia de un catalizador de rutenio modificado con

1 -álcali y en presencia de amoníaco a presión. En este caso
se ajusta nuevamente el equilibrio usual de aproximadamente
70% de isómero trans y aproximadamente 30% de isómero cis
y una parte del isómero trans puede separarse nuevamente
5 mediante cristalización fraccionada. El procedimiento pue-
de realizarse también con adición de para-fenilendiamina.

Se obtiene también de forma comparativamente pu-
ra el isómero trans, si se parte de un producto previo
trans puro y se transforma éste en el trans-1,4-diamino-ci-
10 clohexano. Ejemplos de esto son los siguientes: Reacción de
diazida de ácido trans-hexahidro-tereftálico, finamente di-
vidida, con agua, tratamiento subsiguiente con agua a pre-
sión, a 120°C, y calentamiento a 140°C del producto de reac-
ción con ácido clorhídrico concentrado a presión (Curtius,
15 J. prakt. Chem. [2] 91, 33); calentamiento de trans-hexa-
hidro-para-fenilendiuretano con ácido clorhídrico concentra-
do en el tubo (Curtius, J. prakt. Chem. [2] 91, 34); hi-
drogenación de trans-1,4-dinitro-ciclohexano en ácido acé-
tico y en presencia de un catalizador de platino a 25°C (A.
20 T. Nielsen, J. Org. Chem. volumen 27 (1962), 1998-2001).
En estos procedimientos se ha desplazado no obstante el pro-
blema de la preparación de un isómero estereoespecífico
sólo a una etapa previa química del mismo.

La trans-ciclohexan-1,4-diamina que puede obtener
25 se según los métodos descritos arriba, puede transformarse
a continuación de manera conocida mediante fosgenación en
trans-ciclohexan-1,4-diisocianato y éste, a su vez, en los
trans-ciclohexan-1,4-diuretanos puros o las trans-ciclohe-
xan-1,4-diureas puras. Resumiendo, hay que establecer por
30 consiguiente que en el caso de todos los procedimientos men-

1 cionados arriba no se trata de síntesis estereoespecíficas
de los derivados de ciclohexano-1,4, sino de la separación
de una mezcla de isómeros cis y trans de la ciclohexan-1,4-
5 -diamina o de un precursor de la misma y de reacciones su-
cesivas del isómero trans separado.

Para la preparación de la ciclohexan-1,4-diamina
se aconseja teóricamente también la degradación de Hofmann
de la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico. La de-
gradación de Hofmann de amidas de ácidos carboxílicos con-
10 duce, como se sabe, a través de las etapas de la N-cloroami-
da y del isocianato, a la amina. Si se realiza la reacción
en presencia de alcoholato de sodio en un alcohol, se llega
a un uretano, si ésta se realiza en presencia de una amina
primaria o secundaria, se obtiene una urea sustituida, si
15 se la realiza en presencia de una sulfonamida primaria en
una mezcla de dimetilformamida y agua, se obtiene una sul-
fonilurea sustituida. La N-cloroamida y por consiguiente
el isocianato sólo pueden detectarse en casos raros como
productos intermedios de la degradación de Hofmann, y por
20 lo tanto por lo general el isocianato debe sintetizarse a
base de la urea sustituida, de un uretano, de una sulfoni-
lurea, ó por otro método. En el caso de la degradación de
Hofmann de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico se
llega igualmente de forma directa a la ciclohexan-1,4-diami-
25 na, las etapas intermedias no pueden recogerse. La diamida
de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico necesaria aquí, es
fácilmente obtenible en forma analíticamente pura según el
procedimiento de la memoria de patente alemana 24 10 537
mediante reacción de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico con
30 urea en oleum por lo menos al 10% en peso o en ácido cloro-

1 sulfónico con un rendimiento de 82% y según el procedimien-
to de la DT-OS 24 37 470 mediante amonólisis de un oligoés-
ter o poliéster del ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico con
un rendimiento de 97%. Si se somete a la degradación de
5 Hoffmann el producto preparado según estos procedimientos
o según uno de los otros procedimientos usuales, por ejem-
plo, a partir de la sal amónica del ácido carboxílico o ha-
ciendo reaccionar el anhídrido, el cloruro de ácido o un
éster de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, se obtiene
10 siempre una mezcla del isómero cis y del isómero trans. Es-
to sirve también para el caso de que se someta a la degra-
dación de Hofmann la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-
-1,4-dicarboxílico, obtenible según el procedimiento de la
DT-OS 25 02 412 mediante cloración de diamida de ácido ci-
15 clohexan-1,4-dicarboxílico. Por consiguiente, no era posi-
ble hasta ahora tampoco por el método de la degradación de
Hofmann, preparar uno de los isómeros trans puros menciona-
dos arriba.

20 Sorprendentemente se ha hecho posible ahora po-
ner a disposición, mediante la selección de parámetros de
reacción adecuados, una síntesis, que, partiendo de una mez-
cla cis/trans de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico o de
uno de sus ésteres monómeros, oligómeros o polímeros, con-
duce estereoespecíficamente y con un rendimiento elevado a
25 los isómeros trans deseados.

Objeto de la presente invención es un procedimien-
to para la preparación de trans-ciclohexan-1,4-diisocianato,
de trans-ciclohexan-1,4-diamina, de trans-ciclohexan-1,4-
-diuretanos, de trans-ciclohexan-1,4-diureas o de trans-ci-
30 clohexan-1,4-disulfonilureas, que se caracteriza por el he-

1 cho de que se parte de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico,
de un éster alcohólico inferior, de un éster glicólico, de
un éster oligómero o de un poliéster del mismo, o de una
mezcla de los compuestos mencionados, se trata con amoníaco
5 el ácido o el (los) éster(es) en un alcohol polivalente a
temperaturas de 25 a 200°C y a una presión parcial de amo-
níaco de 0,1 a 50 bares, se separa la diamida de ácido di-
carboxílico sólida que se precipita en estas condiciones,
se libera de componentes solubles en agua adheridos, se le
10 clora suspendida en ácido mineral acuoso o en agua a tempe-
raturas de 0 a 40°C, se separa la bis-N-cloroamida de ácido
ciclohexan-1,4-dicarboxílico obtenible en este caso, se la-
va con agua fría hasta quedar libre de cloro y finalmente

a) mediante tratamiento con un hidróxido de metal
15 alcalino o de metal alcalino-térreo se transforma en trans-
-ciclohexan-1,4-diamina,

b) mediante reacción con un alcohol o con un gli-
col en presencia de un hidróxido de metal alcalino o de me-
tal alcalino-térreo o de un alcoholato se transforma en un
20 trans-ciclohexan-1,4-diuretano,

c) mediante reacción con una amina primaria o se-
cundaria en presencia de un hidróxido de metal alcalino o
de metal alcalino-térreo se transforma en una trans-ciclo-
hexan-1,4-diurea,

25 d) o mediante tratamiento con una sulfonamida pri-
maria en presencia de un hidróxido de metal alcalino en una
mezcla de dimetilformamida y agua se transforma en una trans-
-ciclohexan-1,4-sulfonilurea, o

30 e) la diurea obtenida según c), mediante trata-
miento con cloruro de hidrógeno gaseoso, en un disolvente

- 1 -inerte o
el uretano obtenido según b) mediante desdoblamiento térmico en la fase gaseosa o en la fase líquida eventualmente en un disolvente inerte o
- 5 la disulfonilurea obtenida según d) mediante tratamiento térmico, en un disolvente inerte, se transforma en ciclohexan-1,4-diisocianato.

En el procedimiento según la invención, la proporción cis/trans de las sustancias de partida carece de importancia, incluso en el caso de sustancias de partida con una proporción de cis/trans muy elevada, por ejemplo de 10:1, se obtienen los productos de reacción deseados exclusivamente en la forma trans. Es sabido que en el caso de compuestos que existen en formas estereoisómeras, en condiciones fuertemente básicas y a temperatura elevada se efectúa siempre el ajuste de un equilibrio entre la forma cis y la forma trans. Por ello es sorprendente que el procedimiento según la invención, en el que por lo menos en dos etapas de reacción se utilizan condiciones fuertemente básicas y elevadas temperaturas de reacción, a pesar de ello casi exclusivamente conduce a los compuestos trans, es decir por consiguiente, que en el caso presente, sorprendentemente, no tiene lugar el ajuste de un equilibrio cis/trans que era de esperar.

25 Una característica esencial del procedimiento según la invención consiste en que no se puede partir de una diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico sintetizada de cualquier manera. Es decisivo, más bien, que la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico que se ha de utilizar se prepara mediante amonólisis de un éster alcohólico o gli

30

1 -cólico inferior, de un éster oligómero o polímero de ácido
ciclohexan-1,4-dicarboxílico en un alcohol polivalente o me
diante amidación de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en
presencia de un alcohol polivalente y sólo hallan utiliza-
5 ción las porciones insolubles en agua para la ulterior reac-
ción.

En lo que se refiere a la preparación de la dia-
mida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico a partir de és-
teres oligómeros o polímeros de ácido ciclohexan-1,4-dicar-
10 boxílico se remite a la memoria de patente alemana 24 37 470.
Ejemplos de alcoholes polivalentes, a partir de los cuales
se obtienen los oligoésteres o poliésteres necesarios son
etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol,
1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,10-decandiol, 1,2-propandiol,
15 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetilhexandiol, ciclo-
hexan-1,4-dimetanol y glicerina. Como sustancias de partida
entran en consideración también copolicondensados a base de
ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico y varios de los mencio-
nados dioles. Como medio de reacción se utilizan los alco-
20 holes polivalentes ya mencionados arriba como componentes
de éster. Pueden emplearse también mezclas de estos alcoho-
les. Como medio de reacción se utiliza preferentemente el
alcohol que forma el componente alcohólico del ciclohexan-
-1,4-oligoéster o poliéster. Según una forma de realización
25 preferida del procedimiento de la invención se parte de un
éster etilenglicólico oligómero o polímero de ácido ciclo-
hexan-1,4-dicarboxílico y se realiza la amonólisis en eti-
lenglicol. Es posible también utilizar, en lugar de los
oligoésteres y poliésteres terminados, la mezcla de reacción
30 resultante durante su preparación, que contiene diol en exce

1 so. Las cantidades de alcohol polivalente, que sirve como medio de reacción, están en el margen de 100 a 1000 por ciento en peso, referido a oligoéster o poliéster utilizado.

5 Las temperaturas de reacción pueden estar en el margen de 25 a 200°C. Son preferidas temperaturas de reacción de 50 a 150°C. Las presiones parciales de amoníaco están en el margen de 0,1 a 50 bares. Por razones técnicas y económicas la amonólisis se realiza preferentemente a presiones parciales de amoníaco por debajo de 20 bares. La duración requerida de la reacción depende del tipo del oligoéster o poliéster utilizado, de la presión parcial de amoníaco, así como de la temperatura de reacción, y en el caso de la amonólisis de una suspensión de oligoéster o poliéster en grado decisivo también del espesor del material de partida. Si la amonólisis se efectúa en solución o con 15 un material en forma de partículas muy finas, aquélla está concluida en las condiciones preferidas de procedimiento, por lo regular, en menos de dos horas. En el caso de un material en forma de partículas muy gruesas resultan tiempos de reacción más prolongados, en el caso de un poliéster con 20 la granulación de 5 mm por ejemplo una duración de la reacción de 5 a 6 horas.

La amonólisis puede realizarse por ejemplo disolviendo o suspendiendo primeramente el oligoéster o poliéster en el alcohol polivalente y a continuación, en las condiciones de reacción, se introduce o se hace pasar amoníaco gaseoso a la solución o suspensión, procurando al mismo tiempo un buen mezclado a fondo. Es posible también incorporar la solución o suspensión en un autoclave, llenar el 30 espacio gaseoso del autoclave con la cantidad requerida de

1 amoniaco, y mezclar intensamente el contenido del autoclave.

Si se utiliza material polímero en forma de partículas muy gruesas se recomienda disolver el mismo primeramente a una temperatura por encima de la temperatura de reacción prevista en el alcohol polivalente y a continuación dejar enfriar esta solución a la temperatura de reacción.

En este caso se precipita el poliéster, caso de que no permanezca disuelto completamente, en forma finamente desmenuzada y resulta por consiguiente más fácilmente accesible al ataque del amoniaco. De esta manera se pueden lograr tiempos de reacción cortos también en el caso de un material de partida en forma de partículas gruesas.

En lo que se refiere a la preparación de la diamida a partir de un éster glicólico se remite a la memoria de patente de los Estados Unidos 32 96 303. Según el procedimiento descrito allí, la amonólisis se efectúa partiendo de éster etilenglicólico, propilenglicólico o dietilenglicólico a temperaturas de 25 a 130°C en glicol en exceso.

Sin embargo, el procedimiento no se limita a los compuestos de partida ni a las condiciones de temperatura, que se mencionan allí. Otros ésteres glicólicos adecuados son los compuestos de partida ya mencionados arriba en el caso de la preparación de ésteres oligómeros y polímeros.

Análogamente pueden transformarse también los ésteres alcohólicos inferiores en la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico. Como ésteres alcohólicos inferiores entran en consideración especialmente compuestos con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohilo, por consiguiente, por ejemplo, los ésteres metílico, etílico, propílico, butílico e isobutílico de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico.

1 co. En este caso es ventajoso transesterificar el éster al-
cohílico en un alcohol polivalente, preferentemente etilen-
glicol, y eliminar por destilación a partir de la mezcla de
reacción el alcohol inferior liberado en tal caso. Para la
5 realización de este procedimiento se calienta el éster alco-
hílico en el alcohol polivalente a temperaturas de 50 a
120°C y se conduce mientras tanto una débil corriente de
amoníaco a través de la mezcla de reacción. Sorprendentemen-
te se acelera tan intensamente la transesterificación por
10 el amoníaco gaseoso, que se puede renunciar al catalizador
usual de transesterificación. La amonólisis subsiguiente
de los ésteres glicólicos proporciona una diamida más pura
y rendimientos más elevados que la amonólisis de los éste-
res alcohólicos, ya que los alcoholes inferiores separados
15 durante la amonólisis forman con el amoníaco productos se-
cundarios, tales como por ejemplo aminas primarias.

La amonólisis de los diésteres polímeros, oligó-
meros y monómeros de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico se
realiza de la manera descrita en la memoria de patente ale-
20 mana 24 37 470 a temperaturas de 25 a 200°C, preferentemen-
te a 50 hasta 160°C y con presiones parciales de amoníaco
de 0,1 a 50 bares, preferentemente a 1 hasta 20 bares.
También el ácido cis/trans-ciclohexan-1,4-dicarboxílico, me-
diante reacción con amoníaco en un alcohol polivalente, pue-
25 de transformarse también en la diamida de ácido ciclohexan-
-1,4-dicarboxílico. En este caso se procede convenientemen-
te esterificando la mezcla cis/trans de ácido ciclohexan-
-1,4-dicarboxílico con un alcohol polivalente, preferente-
mente etilenglicol, y a continuación en las condiciones de
30 amonólisis mencionados arriba, a 50 hasta 160°C y a presio-

1 nes parciales de amoníaco de 0,1 a 50 bares introduciendo amoníaco en el producto de reacción. El rendimiento de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico asciende en este procedimiento a 84% de la teoría.

5 Es esencial para el procedimiento, en el caso del procedimiento conforme a la invención, no sólo la selección determinada de un método de síntesis que se ha de emprender para la preparación de la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico necesaria, sino además de ello la caracterís-
10 tica de que solamente se ha de emplear como compuesto de partida para las etapas de síntesis subsiguientes la porción de diamida de ácido dicarboxílico, liberada de componentes adheridos solubles en agua, sólida, que precipita a partir de la mezcla de reacción en los procedimientos espe-
15 ciales de preparación. En el caso de su preparación en un alcohol polivalente una parte considerable de la ciclohexan-1,4-diamida permanece disuelta en la mezcla de reacción. En el caso del etilenglicol como medio de reacción resulta aproximadamente sólo 80% de la diamida formada en rendimien-
20 to prácticamente cuantitativo. La diamida disuelta, que queda después de la separación de la diamida sólida en el filtrado de la mezcla de reacción, no es adecuada para la síntesis de los compuestos trans puros que se han de preparar según la invención; esto sirve también para las porciones
25 de la diamida, solubles en agua o en metanol, adheridas a la diamida sólida precipitada, éstas deben ser separadas mediante lavado, por ejemplo por medio de agua. Las porciones de la diamida, disueltas en la mezcla de reacción, no se pierden sin embargo; las aguas madres glicólicas pueden utilizarse
30 nuevamente en la amonólisis, es decir pueden llevarse

1 al circuito. En este caso incluso se aumenta la proporción
de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, que se
precipita a partir de la mezcla de reacción, hasta por en-
cima de 95% de la teoría. Por consiguiente, preferentemente,
5 en el procedimiento según la invención, las aguas madres
remanentes después de la separación de la diamida de ácido
dicarboxílico sólida, precipitada, se lleva al circuito,
es decir se vuelve a utilizar en la reacción de ácido ci-
clohexan-1,4-dicarboxílico o de sus ésteres. También la
10 fracción de diamida soluble en agua, contenida en las aguas
de lavado de la diamida sólida precipitada, puede emplearse
nuevamente en la amonólisis. Convenientemente, las aguas
de lavado se recogen, se concentran, se reúnen con las
aguas madres glicólicas y conjuntamente se liberan, median-
15 te destilación, de agua y de alcoholes inferiores eventual-
mente presentes.

La diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico
obtenible de la manera descrita arriba, según el procedi-
miento de la memoria de patente alemana 25 02 412 se suspen-
20 de a continuación en un ácido mineral acuoso o se clora en
agua a 0 hasta 40°C para formar bis-N-cloroamida de ácido
ciclohexan-1,4-dicarboxílico.

Como ácidos minerales acuosos son adecuados, por
ejemplo, ácido clorhídrico acuoso diluido, ácido sulfúrico
25 y ácido fosfórico. Preferentemente se parte en este caso
de una suspensión acuosa neutra de la diamida, disolviendo-
se en la mezcla de reacción el cloruro de hidrógeno resul-
tante durante la cloración como producto secundario, y la
reacción se efectúa por tanto en medio acuoso y en ácido
30 clorhídrico diluido. Preferentemente se parte además de una

1 suspensión diluída en ácido clorhídrico o de una suspensión
acuosa en ácido sulfúrico, diluída, de la diamida.

La cloración de la diamida se desarrolla de mane-
ra exotérmica. Se realiza a temperaturas de 0 a 40°C. La
5 utilización de temperaturas más elevadas es desventajosa
por cuanto que en estas condiciones, mediante hidrólisis,
resultan cantidades notables de ácido ciclohexan-1,4-dicar-
boxílico. Por razones económicas se realiza la cloración
preferentemente a 5 hasta 25°C, pudiéndose evacuar el ca-
10 lor de reacción mediante refrigeración con agua.

La cloración puede realizarse tanto a presión
normal como también a presión elevada. Con presión crecien-
te disminuye ciertamente el tiempo de reacción necesario,
pero el margen de presiones preferido está aproximadamente
15 entre 1 y 6 bares por razones económicas.

Ya que la cloración se efectúa en fase heteróge-
na, hay que procurar un buen mezclado a fondo de la suspen-
sión. La dilución de la mezcla de reacción debería dosifi-
carse por lo menos de tal manera que la misma se agite sin
20 dificultades o pueda mezclarse de otra manera. La dilución
preferida de la carga de reacción asciende a aproximadamen-
te 100 hasta 200 g de diamida por cada litro de agua o de
ácido mineral acuoso.

En caso de mantenerse las condiciones mencionadas
25 de procedimiento la cloración está terminada después de
aproximadamente 0,25 a 2 horas. La diamida se transforma de
manera prácticamente cuantitativa en la bis-N-cloroamida,
sin que aparezca entretanto una solución. La suspensión pre-
sente después de concluida la cloración contiene como sus-
30 tancia sólida solamente la bis-N-cloroamida de ácido ciclo-

1 hexan-1,4-dicarboxílico, puede separarse de manera sencillísima por ejemplo mediante filtración o centrifugación. Para el lavado se utiliza agua de 0 a 15°C, preferentemente hielo/agua.

5 El precipitado debería lavarse hasta quedar libre de cloro, ya que la presencia de cloro libre como agente oxidante perturba en la subsiguiente reacción de Hofmann. Después del lavado y del subsiguiente secado a, por ejemplo, 50°C en vacío se obtiene el producto en elevadísima pureza.

10 Para las siguientes etapas de reacción sólo se emplean las porciones insolubles de la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, lavadas con agua fría hasta quedar libres de cloro.

15 A continuación, la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, preparada de la manera arriba descrita mediante amonólisis de un éster monómero, oligómero o polímero de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en un alcohol polivalente o mediante amidación de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en un alcohol polivalente y cloración
20 subsiguiente de la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, obtenible en este caso, para formar la diamina se hace reaccionar para formar el diisocianato, un diuretano, una diurea o una disulfonilurea.

25 La síntesis de la ciclohexan-1,4-diamina se efectúa mediante reacción de la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico con un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. Esto se efectúa disolviendo o suspendiendo y calentando la bis-N-cloroamida en un hidróxido preferentemente acuoso. Como hidróxidos son adecuados
30 todos los hidróxidos de metales alcalinos y de metales alca-

1 lino-térreos, pero por razones económicas se da la prefe-
rencia al hidróxido de sodio y al hidróxido de calcio. El
hidróxido pasa a utilizarse preferentemente en cantidad
estequiométrica. No se requiere ni es ventajoso utilizar
5 un exceso de hidróxido.

La reacción de bis-N-cloroamida se efectúa conve-
nientemente a temperaturas en el margen de 20 a 95°C, pre-
ferentemente de 30 a 80°C. Preferentemente se utilizan 5 a
45% en peso de soluciones o suspensiones de bis-N-cloroami-
10 da.

El aislamiento de la diamina a partir de la mez-
cla de reacción puede efectuarse mediante extracción con
cloroformo, con 1,2-dicloroetano ó con otro disolvente. La
diamina resulta en la mezcla de reacción, sin embargo, con
15 una pureza tal que puede separarse también mediante crista-
lización fraccionada. Como otras posibilidades de separación
se aconsejan la destilación con vapor de agua o la precipi-
tación de la amina con ácido sulfúrico o con ácido clorhí-
drico en forma de sales. La reacción de transposición es
20 fuertemente exotérmica y se realiza preferentemente de ma-
nera adiabática. Si en el caso de elevadas concentraciones
de partida de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-di-
carboxílico, debido al elevado desprendimiento de calor,
ya no es posible un modo de funcionamiento adiabático, la
25 reacción puede realizarse con refrigeración por evaporación
(por ejemplo con cloruro de metileno como agente de evapo-
ración).

Para la preparación de los trans-ciclohexan-1,4-
-diuretanos se hace reaccionar la bis-N-cloroamida de ácido
30 ciclohexan-1,4-dicarboxílico en presencia de un hidróxido

1 de metal alcalino o de metal alcalino-térreo con un compues
to hidroxílico. Compuestos hidroxílicos adecuados son todos
los alcoholes y fenoles, que son capaces de disolver por lo
menos parcialmente un hidróxido de metal alcalino o de me-
5 tal alcalino-térreo. Entre éstos se cuentan los alcoholes
monovalentes, especialmente los alcoholes alcohólicos infe-
riores, tales como alcohol metílico, alcohol etílico,
alcohol propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico
y alcohol isobutílico, además de ello los glicoles, tales
10 como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol y glicerina,
así como numerosos fenoles carbocíclicos y heterocíclicos.

Fenoles carbocíclicos adecuados son fenoles mono-
cíclicos monovalentes, tales como fenol, orto-cresol, meta-
-cresol y para-cresol, los xilenoles, timol y carvacrol,
15 además fenoles monocíclicos divalentes y polivalentes, ta-
les como por ejemplo pirocatequina, resorcina, hidroquinona,
pirogalol, oxihidroquinona, floroglucina, además polihidro-
xibencenos monocíclicos así como fenoles dicíclicos y poli-
cíclicos, tales como por ejemplo naftoles y oxiantracenos.
20 Son adecuados además productos de sustitución de los feno-
les mencionados arriba, tales como por ejemplo los corres-
pondientes compuestos halogenados, sulfurados y nitrados
así como correspondientes derivados de éter. Ejemplos de
fenoles heterocíclicos son derivados hidroxílicos de los
25 heterociclos, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, imidazol,
oxazol, tiazol, triazol, tetrazol, piridina, pirimidina,
pirazina y triazina así como los correspondientes derivados
condensados con benceno. En la síntesis de los trans-diure-
tanos se necesitan por cada mol de bis-N-cloroamida dos mo-
30 les de hidróxido de metal alcalino o un mol de hidróxido de

1 metal alcalino-térreo. También en la práctica se utilizan
preferentemente cantidades estequiométricas de hidróxido.
En caso de utilizarse hidróxido en exceso resulta como pro-
ducto secundario trans-ciclohexan-1,4-diamina, en caso de
5 utilización de hidróxido en defecto la reacción no se desa-
rolla cuantitativamente y se forman, entre otras cosas,
grandes cantidades de acilureas.

El procedimiento se realiza a temperaturas de 0
a 150°C, preferentemente de 10 a 30°C. La formación de diu-
retanos se efectúa de forma exotérmica.

El compuesto hidroxílico se utiliza en exceso, pue
de servir al mismo tiempo como medio de reacción. La canti-
dad mínima requerida corresponde a la cantidad que se nece-
sita para mantener agitable la mezcla. En consecuencia se
15 utilizan preferentemente soluciones saturadas de hidróxido
de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en el alcohol
o fenol que se ha de utilizar.

Para la realización del procedimiento se prepara
convenientemente en primer lugar una solución del hidróxido
20 en el alcohol o en el fenol y se incorpora a continuación
con agitación y refrigeración a temperaturas de menos de
10°C la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxí-
lico. Por lo general, la bis-N-cloroamida se disuelve con
formación de sal en el espacio de unos pocos minutos. Resul-
25 ta una solución incolora cristalina, que deposita paulati-
namente, más rápidamente al calentar a temperaturas de más
de 25°C, un precipitado voluminoso blanco y fino. Sin embar-
go, también se puede trabajar en una suspensión de la sal
de metal alcalino o de la sal de metal alcalinotérreo de la
30 bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico. En

1 este caso la sal se disuelve posteriormente en el transcur-
so de la reacción a medida que se forma y precipita el diu-
retano. La reacción se desarrolla también con elevada se-
lectividad, aun cuando no se hallaba presente en ningún mo-
5 mento una solución de reacción transparente. El precipitado
consta de cloruro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo
y del trans-diuretano. El tratamiento de la mezcla de reac-
ción puede realizarse por ejemplo como sigue. En el caso
de los trans-diuretanos difícilmente solubles en agua, el
10 precipitado se separa por filtración y se concentra el fil-
trado. El precipitado obtenido en este caso consta igualmen-
te de cloruro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo y
de trans-diuretano. Los precipitados se reúnen y se digie-
ren con un poco de agua, eliminándose por disolución el clo-
15 ruro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. En el ca-
so de los trans-diuretanos, que son menos difícilmente so-
lubles en agua, la mezcla de reacción se concentra a seque-
dad y se extrae con un disolvente orgánico, por ejemplo
etanol, acetato de etilo o cloroformo, permaneciendo como
20 residuo el cloruro de metal alcalino o de metal alcalino-
térreo. El eluato, que contiene el trans-diuretano, se lle-
va a sequedad a continuación.

Según el procedimiento descrito aquí pueden obte-
nerse los mencionados trans-uretanos en pureza elevada y en
25 rendimiento prácticamente cuantitativo.

La preparación de las trans-diureas se efectúa
según la invención mediante reacción de la bis-N-cloroamida
de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, obtenida de la mane-
ra descrita anteriormente, con una amina en medio acuoso y
30 en presencia de un hidróxido de metal alcalino o de metal

1 -alcalinotérreo o de un óxido de metal alcalino o de metal
alcalinotérreo. Como aminas entran en consideración aminas
primarias y secundarias, alifáticas y aromáticas, monofun-
5 cionales y polifuncionales. Ejemplos de tales aminas son
amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina,
etilendiamina, isobutilamina, ter-butilamina, anilina, eta-
nolamina, las ciclohexilaminas isómeras, las fenilendiaminas
isómeras y derivados sustituidos de las mismas, por ejemplo
10 la N,N'-diisopropil-fenilendiamina y aminas heterocíclicas,
tales como por ejemplo la morfolina. La reacción se reali-
za en agua.

La amina se utiliza en exceso, preferentemente
en un exceso de aproximadamente 50% en moles. La reacción
se efectúa a temperaturas en el margen de 10 a 100°C, pre-
15 ferentemente a 25 hasta 70°C. El tiempo de reacción ascien-
de por lo general a 2 hasta 5 horas.

En la realización del procedimiento se procede
convenientemente suspendiendo en agua, con agitación vigorosa,
20 la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico,
mezclando gota a gota con refrigeración a temperaturas
de 0 a 5°C con la cantidad estequiométrica de hidróxido acuoso,
resultando una solución transparente de la sal de metal
alcalino o de metal alcalinotérreo de la bis-N-cloroamida
de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, y a continuación
25 añadiendo la amina en porciones. A continuación la mezcla de
reacción se calienta a 25 hasta 75°C y se deja a esta tempe-
ratura hasta el final de la reacción. Después del enfria-
miento el precipitado de la trans-diurea se separa por fil-
tración, se lava y se seca. A partir del filtrado puede ob-
30 tenerse todavía una segunda fracción de la trans-diurea. En

1 este caso se procede neutralizando primeramente el filtra-
do con un ácido mineral eliminando el agua y a continuación
extrayendo con un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo
acetona o éster etílico de ácido acético.

5 En lo que se refiere a las trans-ciclohexan-1,4-
-disulfonilureas se remite al procedimiento de la memoria
de patente alemana 25 02 428. Según ésta la bis-N-cloroami-
da de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico se lleva a reac-
ción con una amida de ácido sulfónico de la fórmula gene-
10 ral $R-SO_2-NH_2$, en la que R representa un grupo amino, un
radical alifático saturado o insaturado, ramificado o no
ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono, un radical ciclo-
alifático con 4 a 10 átomos de carbono, un radical aromáti-
co sustituido o no sustituido, un radical alcoholaromático
15 o un radical heterocíclico, en presencia de hidróxido de
metal alcalino en exceso a temperaturas de 10 a 50°C en una
mezcla de dimetilformamida y agua. Son adecuadas en princi-
pio todas las sulfonamidas primarias, a saber tanto inorgá-
nicas, tales como por ejemplo la sulfamida, como también
20 sulfonamidas orgánicas. Ejemplo de compuestos orgánicos son
sulfonamidas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, que
pueden también estar sustituidas. Como sustituyentes entran
en consideración los que son inertes frente a isocianatos
o reaccionan más lentamente que las sulfonamidas, es decir
25 sustituyentes alcohol, nitro, halógeno, sulfo, alcoxi,
nitrilo, fosfonato, sulfamido y fenilo. Ejemplos de tales
sulfonamidas orgánicas son: metansulfonamida y sus homólo-
gos con 2 a 20 átomos de carbono, bencensulfonamida, para-
-toluensulfonamida, para-fluorobencensulfonamida, para-clo-
30 robencensulfonamida, para-bromobencensulfonamida, para-yodo-

1 -bencensulfonamida, 2,4,5-triclorobencensulfonamida, 3-sulfamido-bencen-sulfonamida, 2-naftil-sulfonamida y ciclohexil-sulfonamida.

5 La composición del medio de reacción a utilizar se determina por la solubilidad del hidróxido de metal alcalino en la mezcla de dimetilformamida/agua, por la solubilidad de la sal sulfonamídica en dimetilformamida, así como por la basicidad de la sulfonamida. La cantidad de agua ha de dosificarse por una parte de tal manera que el

10 hidróxido de metal alcalino se disuelva lo más completamente posible en el medio de reacción. Por otra parte la cantidad de agua no debe rebasar un determinado límite, fuera del cual la reacción se desarrolla para formar no sólo la sulfonilurea, sino ya también la acilurea. Este límite es

15 específico para cada sulfonamida, depende de la basicidad de la sulfonemida y de su solubilidad. La cantidad de dimetilformamida debería dosificarse de tal manera que la sal sulfonamídica se disuelva por lo menos parcialmente en el medio de reacción. Las proporciones cuantitativas adecuadas

20 pueden determinarse fácilmente mediante sencillos ensayos previos. Buenos resultados se obtienen con una proporción de dimetilformamida/agua de 5 a 14:1.

25 Como hidróxido de metal alcalino pasa a utilizarse por razones económicas preferentemente hidróxido de sodio. Igualmente son adecuados también los demás hidróxidos de metales alcalinos. El hidróxido de metal alcalino debe utilizarse por lo menos en cantidad estequiométrica. Por cada mol de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarbóxico se necesitan 4 moles de hidróxido, ya que la sulfonamida sólo reacciona en el sentido deseado en su forma

30

1 aniónica como sal de metal alcalino. La utilización de un
exceso de hidróxido de metal alcalino se ha manifestado como
ventajosa en muchos casos. Preferentemente se utiliza un
exceso de hasta 2 moles de hidróxido de metal alcalino por
5 cada mol de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicar-
boxílico.

La bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-di-
carboxílico y la sulfonamida pueden utilizarse en cantida-
des estequiométricas, es decir en la proporción molar de
10 1:2. Convenientemente se utiliza la sulfonamida -por lo re-
gular el reactivo más barato- en un exceso de hasta como
máximo 2 moles.

Las trans-diureas preparadas de la manera descri-
ta arriba pueden transformarse según la invención en el
15 trans-ciclohexan-1,4-diisocianato mediante tratamiento con
cloruro de hidrógeno gaseoso en un disolvente. Como sustan-
cias de partida entran en consideración todas las trans-diu-
reas mencionadas arriba, que se habían preparado a base de
una amina secundaria. La temperatura de reacción está en el
20 margen de 80 a 200°C, preferentemente a 100 hasta 160°C. El
cloruro de hidrógeno gaseoso se utiliza o bien en cantidad
estequiométrica o en exceso; también puede mezclarse por me-
dio de un gas inerte, tal como dióxido de carbono o nitró-
geno. Los tiempos de reacción se ajustan al tipo de la trans-
25 -diurea utilizada, por lo general están en el margen de 5
a 45 minutos. El tipo de disolvente no ejerce ninguna in-
fluencia decisiva sobre el desarrollo de la reacción. Disol-
ventes adecuados son compuestos aromáticos, tales como ben-
ceno y tolueno, así como compuestos aromáticos clorados, ta-
30 les como por ejemplo monoclorobenceno, 1:2-diclorobenceno

1 y cloronaftaleno. El punto de ebullición del disolvente de-
bería ser más elevado que la temperatura de reacción elegi-
da, para que la reacción pueda realizarse a presión normal.
Sin embargo, es posible también trabajar a presión.

5 La reacción de la trans-diurea se realiza por
ejemplo disolviendo a ésta en un disolvente o suspendiéndolo,
calentando esta solución o suspensión a reflujo y a
continuación haciendo pasar una corriente de cloruro de hi-
drógeno diluido eventualmente por medio de un gas inerte.

10 Después de la reacción completa de la trans-diurea se ajusta
la introducción de cloruro de hidrógeno, y el cloruro
de hidrógeno residual, remanente en la mezcla de reacción,
se expulsa a continuación cuidadosamente por medio de un
gas inerte. Después de esto se enfría la mezcla de reacción,
15 precipitando el clorhidrato de amina, la mayor parte de las
veces cuantitativamente.

El tratamiento de la mezcla de reacción se ajusta
a la solubilidad del clorhidrato de amina resultante como
producto secundario. Si éste precipita casi cuantitativamen-
20 te a partir de la mezcla de reacción enfriada, se le separa
mediante filtración o centrifugación. A continuación se
retira el disolvente, y el residuo, el trans-ciclohexan-1,4-
-diisocianato se destila fraccionadamente. Si el clorhidra-
to de amina es parcialmente soluble en la mezcla de reacción
25 enfriada, primeramente se separa por destilación el disolvente,
a continuación se separa el diisocianato mediante ex-
tracción con disolvente por medio de un alcano y finalmente
se destila fraccionadamente. La amina puede recuperarse
cuantitativamente a partir de una solución acuosa mediante
30 reacción del clorhidrato con un hidróxido de metal alcalino

1 -y subsiguiente extracción, y utilizarse nuevamente para la
preparación de la trans-diurea.

Otra posibilidad de preparación del trans-ciclo-
hexan-1,4-diisocianato consiste en desdoblar térmicamente
5 los trans-ciclohexan-1,4-diuretanos, obtenibles según el
procedimiento conforme a la invención. Respecto a esto se
remite a los procedimientos descritos en la DT-OS 24 10 505,
en la memoria de patente británica 12 47 451 y en la memo-
ria de patente de los Estados Unidos 39 62 302. Según el
10 procedimiento de la DT-OS 24 10 505, el uretano se intro-
duce en una zona de pirólisis no catalítica, que se mantie-
ne a una temperatura de reacción de 350 a 550°C así como a
una presión de menos de 1 bar, y los productos de reacción
se retiran en la fase de vapor de la zona de reacción des-
15 pués de un tiempo de permanencia en ella de menos de apro-
ximadamente 15 segundos y los vapores del producto de reac-
ción se enfrían para la separación por condensación del ci-
clohexan-1,4-diisocianato, quedando en la fase de vapor el
alcohol resultante como producto secundario. Según el pro-
20 cedimiento de la memoria de patente británica 12 47 451, el
diuretano se calienta en presencia de 0,5 a 3% en peso de
un ácido de Lewis, por ejemplo cloruro de hierro o de alu-
minio a 400 hasta 600°C, y a continuación se condensa la
mezcla de vapores con el objeto de separar el diisocianato.
25 Según el procedimiento de la memoria de patente de los Es-
tados Unidos 39 62 302, el desdoblamiento térmico del ureta-
no se efectúa en un disolvente orgánico, por ejemplo en un
hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático a 175
hasta 350°C.

30 Además, el ciclohexan-1,4-diisocianato puede pre-

1 pararse también mediante fragmentación de las correspondien-
tes disulfonilureas. A este respecto se remite al procedi-
miento de H. Ulrich y otros, *Angew. Chem.* 78 (1966), pági-
nas 746 a 747. Por ejemplo, se realiza la reacción a tempe-
5 raturas de 100 a 250°C y en un disolvente inerte de alto
punto de ebullición, tal como por ejemplo nitrobenzono,
orto-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno o 2-cloronafta-
leno.

Con el procedimiento según la invención se ha
10 creado una síntesis estereoespecífica, que partiendo de una
mezcla de isómeros cis y trans de ácido ciclohexan-1,4-di-
carboxílico o de uno de sus ésteres monómeros, oligómeros
o polímeros, con un rendimiento prácticamente cuantitativo,
a través de la etapa de una modificación especial de la
15 diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico y de una mo-
dificación especial de la bis-N-cloroamida de ácido ciclo-
hexan-1,4-dicarboxílico, mediante transposición de Hofmann,
conduce con rendimiento aproximadamente cuantitativo a una
serie de compuestos trans puros.

20 El procedimiento es superior a los procedimientos
conocidos para la preparación de tales sustancias en cuanto
que parte de sustancias de partida económicas, a saber del
ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico o de sus ésteres, que es-
tán en parte a disposición como materias primas o de dese-
25 cho de la producción de poliésteres, y mediante reacciones
sencillas y que se desarrollan fácilmente, que no presentan
problemas tampoco desde el punto de vista de aparatos, con-
duce con rendimiento elevado a los deseados compuestos trans.
La ventaja principal del procedimiento según la invención
30 consiste en que tiene como base una síntesis estereoespecí-

1 fica. Mientras que con los procedimientos conocidos se sepa-
ra y se trata ulteriormente sólo la porción trans de la mez-
cla de isómeros cis y trans de las sustancias de partida,
presentes originalmente, en el procedimiento según la in-
5 vención se efectúa por vez primera una transformación comple-
ta de la mezcla de isómeros cis y trans de las sustancias
de partida en los productos de reacción trans puros, desea-
dos, a saber independientemente de la proporción entre cis
y trans de las sustancias de partida.

10 Los productos obtenibles según el procedimiento
conforme a la invención constituyen compuestos intermedios
valiosos. La trans-ciclohexan-1,4-diamina puede transformar
se por ejemplo con cloruros de ácidos dicarboxílicos en po-
liamidas, que son claramente superiores a los productos que
15 se habían preparado empleando una mezcla de isómeros cis y
trans de la ciclohexan-1,4-diamina, en lo que se refiere a
sus propiedades físicas, tales como por ejemplo resistencia
a la rotura, resistencia a la contracción, infusibilidad y
otras propiedades de uso. Así, por ejemplo, la trans-ciclo-
20 hexan-1,4-diamina y el cloruro de tereftaloilo forman una
poliamida, que se puede hilar a partir de una solución ani-
sótropa en ácido sulfúrico concentrado para formar una fi-
bra de módulo elevado altamente resistente a la temperatura.

25 Los poliuretanos a base de trans-ciclohexan-1,4-
-diisocianato se distinguen por un elevado alargamiento en
la rotura, elevados valores de tensión, bajo alargamiento
permanente, elevadas fuerzas de recuperación y pequeñas pér-
didas por histéresis. En todos los casos las propiedades de
los polímeros preparados empleando sustancias de partida
30 trans puras, son más valiosas que las propiedades de los po-

1 límeros en los que se utilizan las correspondientes mezclas de isómeros cis y trans.

El procedimiento según la invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos de
5 realización. Todos los compuestos se identificaron por medio de sus espectros IR, RMN, UV y de masas. Si se trata de diureas, diuretanos y disulfonilureas, que no han sido descritas todavía hasta ahora en la bibliografía, los compuestos se prepararon también mediante reacciones por adición
10 con trans-ciclohexan-1,4-diisocianato y se confirmó la identidad mediante comparación.

Los ejemplos 1 a 5 se refieren a la preparación de la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico mediante amonólisis de un éster alcohólico y glicólico así como de
15 un éster oligómero del ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico.

Ejemplo 1

En un autoclave de vidrio de 1 litro de capacidad, provisto con tubo para introducción de gas, agitador y refrigerante a reflujo, se añadieron rápidamente en 564 g de
20 etilenglicol (disolvente y participante en la reacción) (~9,1 moles) 163,7 g (0,8185 moles) de éster dimetílico de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (proporción de cis y trans = 9:1) y a continuación la mezcla de reacción se saturó con amoníaco a temperatura ambiente. Después de esto se
25 calentó lentamente, separándose por destilación ya el metanol formado, a partir de 80°C. Luego se completó la transesterificación a temperaturas comprendidas entre 100 y 130°C, con introducción simultánea de amoníaco, y se separó por destilación el metanol formado en tal caso. Al final de la reac
30

1 ción resultó una solución homogénea a partir de las dos fa-
ses presentes al principio. Se calentó a reflujo durante
otros 15 minutos y en este caso se condujo una débil
corriente de amoníaco a través de la solución caliente.

5 Después de terminada la transesterificación se in-
terrumpió la comunicación con el refrigerante de reflujo y
se completó la amidación de la mezcla de reacción a 110
hasta 135²⁰C a 5 hasta 9 bares de presión de amoníaco. A
partir de la solución, inicialmente transparente, se sepa-
10 ró en este caso un precipitado blanco, finamente cristali-
no, que creció en el transcurso de 5 horas hasta formar fi-
nalmente una papilla cristalina espesa. La reacción se ter-
minó después de esto. Después de reducir la presión del au-
toclave, el precipitado blanco se filtró con succión a par-
15 tir de las aguas madres glicólicas y se lavó tres veces con
agua fría. Después del secado pudieron obtenerse de esta
manera 115,1 g (0,675 moles) = 82% de la teoría, de diamida
de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (punto de fusión:
345 a 350²⁰C). 14,0 g = 10% de la teoría de diamida de ácido
20 ciclohexan-1,4-dicarboxílico estaban presentes en el fil-
trado glicólico y otros 9,15 g = 7% de la teoría en las
aguas de lavado. El rendimiento total de diamida ascendió
por tanto a 99% de la teoría.

25 Las aguas madres se emplearon de nuevo junto con
la porción de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxíli-
co, disuelta en ella, directamente para la siguiente carga,
es decir se hizo reaccionar con la mezcla de isómeros cis
y trans de éster dimetílico de ácido ciclohexan-1,4-dicar-
boxílico. El rendimiento de diamida de ácido ciclohexan-1,4-
30 -dicarboxílico, que puede obtenerse directamente mediante

1 filtración a partir del medio glicólico, aumenta en este caso a 95 hasta 97% de la teoría.

Ejemplo 2

5 Análogamente al ejemplo 1 se mezclaron 163,7 g de éster dimetílico de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (proporción de cis y trans = 1:1) con 564 g de etilenglicol en un autoclave de vidrio de 1 litro y a continuación se calentaron a 80 hasta 110°C, se hicieron reaccionar con catálisis por amoníaco y finalmente se desdoblaron completamente para formar la diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico a 110 hasta 135°C así como a 5 hasta 9 bares de presión de amoníaco. Después del enfriamiento a temperatura ambiente pudieron obtenerse, después de la filtración de las
10 aguas madres glicólicas y del lavado del residuo con hielo/agua, directamente 119,2 g (0,7 moles) = 85,5% de la teoría de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico.
15

Ejemplo 3

20 Análogamente al ejemplo 1 se transesterificaron 163,7 g de éster dimetílico de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (proporción de cis y trans = 1:9) con 564 g de etilenglicol y a continuación se desdoblaron con una presión de amoníaco de 5 a 10 bares a 110 hasta 140°C para formar
25 diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico. A partir de la mezcla de reacción glicólica pudieron obtenerse después de la filtración y del lavado múltiple con agua de 15°C, 129,0 g (0,758 moles) = 92,6% de la teoría de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico. En el filtrado glicólico
30 co estaban disueltos otros 9,0 g = 6,47% y en el agua

1 -1,84 g = 1,32% de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico.

Ejemplo 4

5 224 g (1,30 moles) de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (mezcla de cis y trans 7:3) y 1000 g de etilenglicol se calentaron a reflujo con agitación durante una hora a 190 hasta 195°C empleando 0,5% en peso de trióxido de antimonio, referido a ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico. A
10 continuación, en el transcurso de 5 horas, se separaron por destilación a presión normal 600 g de etilenglicol/agua (aproximadamente 47 g de agua de reacción). El residuo oleoso, una mezcla de oligómeros en etilenglicol en exceso, se transfirió a los autoclaves descritos en el ejemplo 1 y se
15 trató con amoníaco de la manera allí descrita. La temperatura de reacción ascendió a 120°C, la presión de NH₃ a 9 bares, y el tiempo de reacción a 10 horas. Después de esto se redujo la presión y se enfrió a la temperatura ambiente. A la suspensión de reacción que contenía aproximadamente
20 400 g de glicol se añadieron 250 ml de agua, a continuación se separaron por filtración y se lavaron primeramente con 200 ml de agua y a continuación con 100 ml de metanol. Después del secado quedaron 195 g (87,2% de la teoría) de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en forma purísima.
25 ma. En las aguas madres pudo comprobarse una cantidad adicional (10% de la teoría) de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en forma disuelta.

Ejemplo 5

30 224 g (1,30 moles) de ácido ciclohexan-1,4-dicar-

1 -boxílico (cis/trans = 3:2) y 1500 g (24,2 moles) de etilen
glicol se calentaron a reflujo con agitación durante 45 mi-
nutos en un autoclave de vidrio de 2 litros. A continuación,
en el transcurso de 5 horas se separaron por destilación
5 750 g de glicol/agua a presión normal. La esterificación
había transcurrido completamente después de esto (determi-
nación del índice de acidez) y, después de que se hubo en-
friado el contenido del autoclave a 130°C, se introdujo du-
rante 3 horas amoníaco a una presión de 6 bares, procurán-
10 dose al mismo tiempo un buen mezclado. A continuación se
enfrió el autoclave, se redujo la presión hasta quedar la
presión normal y se filtró la suspensión de reacción. El
residuo de filtración humedecido con glicol se lavó todavía
dos veces cada vez con 100 ml de metanol o agua y después
15 de esto se secó en vacío a 60 hasta 80°C. El rendimiento
de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico pura ascen-
dió a 187 g (= 83,6% de la teoría). El filtrado glicólico
se condujo en circuito después de retirar el metanol o el
agua juntamente con las aguas de lavado; es decir, se hizo
20 reaccionar con ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico de nueva
aportación, tal como está descrito arriba. El rendimiento
de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico sólida au-
menta con ello después de la segunda circulación a 89% y
después de la tercera circulación a 93,5% de la teoría.

25 Los siguientes ejemplos 6 y 7 se refieren a la clo-
ración de la diamida para formar bis-N-cloroamida en suspen-
sión acuosa o en ácido clorhídrico.

Ejemplo 6

30 172 g (1,01 moles) de diamida de ácido ciclohexan-

1 --1,4-dicarboxílico, preparada según uno de los ejemplos 1 a
4 (residuo de filtración) se dispersaron en 2 litros de áci
do clorhídrico al 17%, a 5°C, con agitación vigorosa, y a
5 continuación se hizo pasar durante 30 minutos una corriente
vigorosa de cloro a través de esta suspensión. La tempera-
tura de reacción no debería rebasar en este caso de 10°C.
Mediante agitación muy vigorosa se garantizó una buena trans-
ferencia de masas.

Después de 90 minutos estaba terminada la clora-
10 ción y la ciclohexan-1,4-bis-N-cloroamida se separó de la
suspensión por filtración a través de una frita de vidrio
y se lavó tres veces en cada caso con 100 ml de agua fría
(5 a 10°C). El rendimiento ascendió a 225 g (0,942 moles) =
= 93% de la teoría. La bis-N-cloroamida de ácido ciclohe-
15 xan-1,4-dicarboxílico resultó en forma de cristales blancos
puros, que fueron secados a 40°C. Mediante valoración se de-
terminó el porcentaje de cloro activo en 99,5% de la teoría.

Ejemplo 7

20 17,2 g de diamida de ácido ciclohexan-1,4-dicar-
boxílico (0,101 moles), preparada según el ejemplo 5 (resi-
duo de filtración), se suspendieron con 130 ml de agua en
un autoclave de vidrio y a continuación se hicieron reaccio-
nar durante 15 minutos a una presión de cloro de 5 a 8 be-
25 res a 5 hasta 15°C con agitación vigorosa. A continuación se
redujo la presión, se separó el precipitado por filtración
y se lavó con hielo/agua hasta quedar libre de cloro. De
esta manera pudieron obtenerse 22,0 g (0,092 moles) = 91%
de la teoría de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-di-
30 carboxílico. Mediante valoración se determinó el valor de

1 cloro activo en 99,2% de la teoría.

El siguiente ejemplo 8 se refiere a la preparación de trans-ciclohexan-1,4-diamina.

5 Ejemplo 8

En un matraz de tres bocas de 250 ml se dispersaron 9,57 g (0,04 moles) de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en 70 ml de agua mediante agitación vigorosa y se mezclaron gota a gota a 5°C con una solución de 10,4 g (0,26 moles) de hidróxido de sodio (disueltos en 100 ml de agua). La temperatura interior no ha de rebasar de 8°C. Después de completada la adición de lejía de sosa, había resultado una solución transparente (formación de la sal sódica de N-cloroamida). Luego se retiró la refrigeración exterior y fue reemplazada con un baño de agua de 35°C. Después que la temperatura interior había llegado a 27°C, tuvo lugar una reacción intensamente exotérmica, subiendo la temperatura de la mezcla de reacción a 66°C.

Después de otros 4 minutos empezó a bajar nuevamente la temperatura de reacción. Luego se calentó posteriormente durante otros 45 minutos a 50 hasta 75°C. Finalmente resultó una solución transparente, coloreada de pardo claro. Esta se extrajo en un extractor de líquido-líquido con cloroformo durante 3,5 horas. A partir de la fase en cloroformo se pudieron obtener, después del secado sobre cloruro de calcio y después de eliminar el disolvente, 4,273 g (37,42 milimoles) = 93,5% de la teoría, de trans-ciclohexan-1,4-diamina pura. La diamina resultó en forma de agujas incoloras (punto de fusión: 53 a 60°C). Se identificó por medio de análisis elemental, espectro IR, RMN,

1 espectro de masas, así como mediante valoración (ácido per-
clórico/ácido acético = 99,18 %).

Los siguientes ejemplos 9 a 12 se refieren a la
preparación de trans-diuretanos.

5

Ejemplo 9

En un matraz de 3 bocas de 2 litros, provisto con
agitador KPG, refrigerador de reflujo y embudo de goteo se
disolvieron primeramente 41,16 g (1,03 moles) de hidróxido
10 de sodio finamente pulverizado en 1,2 litros de metanol con
agitación vigorosa. En este caso la temperatura interior
subió a 40°C. Luego se enfrió a 5°C y después de esto, en
el transcurso de una hora, se añadieron en porciones 123,0
g (0,5145 moles) de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-
15 -dicarboxílico (preparado según el ejemplo 6) de tal manera
que la temperatura en el reactor no rebasó de 10°C. Después
de terminada la adición había resultado una solución trans-
parente (sal sódica de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-
-1,4-dicarboxílico). Luego se retiró el baño frigorífico y
20 se inició la reacción de Hofmann mediante calentamiento a
24°C. Por medio del calor de reacción liberado la tempera-
tura subió en el interior del matraz a 45°C. Poco después
de iniciarse la transposición de Hofmann se enturbió la so-
lución transparente mediante precipitación de NaCl. En el
25 espacio de 15 minutos había reaccionado ya la mayor parte
de los participantes en la reacción, lo que se hizo obser-
vable por un descenso de la temperatura interior a 35°C.

Luego se calentó durante otros 90 minutos a 45°C
y finalmente para completar la reacción se puso durante otra
30 hora a reflujo. A continuación se refrigeró a temperatura

1 ambiente y el trans-dimetil-1,4-ciclohexan-dicarbamato se
separó por filtración juntamente con la sal común precipi-
tada. El residuo de filtración se lavó a continuación con
agua hasta quedar exento de cloruro y quedaron 98,8 g (0,43
5 moles) = 83,5% de la teoría de trans-dimetil-1,4-ciclohexan-
-dicarbamato puro (punto de fusión 265-267°C). En el fil-
trado metanólico y en las aguas de lavado estaban conteni-
dos todavía otros 9,6 g = 7,2% de la teoría de trans-dime-
til-1,4-ciclohexan-dicarbamato.

10

Ejemplo 10

Análogamente al ejemplo 9 se disolvieron 16 g
(0,4 moles) de hidróxido de sodio, finamente pulverizado,
en 250 ml de etanol con agitación vigorosa y a continuación
15 se mezclaron en porciones a 0 hasta 5°C con 47,8 g (0,2 mo-
les) de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxí-
lico (sintetizada según ejemplo 6). La solución transparen-
te se calentó a continuación a 28°C, iniciándose la trans-
posición de Hofmann y la temperatura de reacción subió a
20 52°C. Después de ir debilitándose la reacción se agitó vi-
gorosamente todavía durante una hora a 60°C y durante 15 mi-
nutos a reflujo. Después del enfriamiento a 10°C la mezcla
de reacción (sal común y trans-dietil-1,4-ciclohexandicar-
bamato) se separó mediante filtración y a continuación el
25 uretano se purificó de las impurezas de NaCl mediante lava-
do con agua. El rendimiento de trans-dietil-1,4-ciclohexan-
dicarbamato puro de punto de fusión 245 a 248°C ascendió a
48,6 g (0,188 moles) = 94% de la teoría.

30

Ejemplo 11

191,2 g (0,8 moles) de bis-N-cloroamida de ácido

1 ciclohexan-1,4-dicarboxílico (preparada según el ejemplo 6)
se añadieron en porciones con agitación vigorosa a 10°C,
con refrigeración exterior, a una solución de 64 g (1,6 mo-
les) de hidróxido de sodio en 2 litros de etilenglicol.

5 Después de haber pasado a disolución toda la cloroamida, se
retiró la refrigeración y se calentó la mezcla de reacción
a 40°C. Se inició de este modo la transposición de Hofmann,
la temperatura de reacción subió a 62°C. Para completar la
reacción se calentó todavía durante 30 minutos a 60°C y
10 después de esto se agitó durante 10 horas a temperatura
ambiente. Mediante filtración, el trans-di-(2-hidroxi-
etil)-1,4-ciclohexandicarbamato, juntamente con sal común adhe-
rida, se separó de las aguas madres glicólicas. Residuos
adheridos de etilenglicol así como de sal común se retira-
15 ron a continuación suspendiendo tres veces en cada caso con
50 cm³ de hielo/agua. Pudieron obtenerse de esta manera
128,5 g (0,4426 moles) = 55% de la teoría de trans-di-(2-
-hidroxi-
etil)-1,4-ciclohexan-dicarbamato puro de punto de
fusión 197 a 199°C. A partir de las aguas madres y de las
20 aguas de lavado se obtuvieron otros 98,2 g (0,338 moles) =
= 42% de la teoría de trans-di-(2-hidroxi-
etil)-1,4-ciclohe-
xan-dicarbamato.

Para esto, la cantidad total de disolvente se eli-
minó en vacío y el diglicoluretano se separó mediante extrac-
25 ción con etanol frío del NaCl precipitado juntamente.

Ejemplo 12

179,5 g (0,75 moles) de bis-N-cloroamida de ácido
ciclohexan-1,4-dicarboxílico se añadieron en porciones con
30 agitación vigorosa análogamente al ejemplo 11, a una solu-

1 ción de 60 g (1,5 moles) de hidróxido de sodio en 2 litros
de butandiol-1,4 a 10°C y a continuación se realizó la
transposición de Hofmann a 30 hasta 40°C. Después de 5 ho-
ras de tiempo de reacción la mezcla de reacción ya no era
5 oxidante, al mismo tiempo una parte del trans-di-(4-hidro-
xibutil)-1,4-ciclohexan-dicarbamato formado se había preci-
pitado juntamente con sal común. Después de filtración y
de separación por lavado con agua del NaCl adherido pudie-
ron obtenerse en forma de agujas blancas finas 120 g (0,3465
10 moles) = 46,2% de la teoría de trans-di-(4-hidroxibutil)-
-1,4-ciclohexan-dicarbamato puro (punto de fusión 170 a
175°C). A partir de las aguas madres, después de eliminar
el disolvente y extraer el residuo salino con etanol frío,
se obtuvieron todavía otros 98,3 g (0,284 moles) = 37,9%
15 de la teoría, de trans-1,4-diuretano.

Los siguientes ejemplos 13 a 19 se refieren a la
preparación de trans-diureas.

Ejemplo 13

20 182 g (0,76 moles) de 1,4-ciclohexan-bis-cloroamí-
da (preparada según el ejemplo 6) se suspendieron con agita-
ción vigorosa en 750 cm³ de agua y se mezclaron gota a gota
a temperaturas comprendidas entre 0 y 5°C con 60,8 g (1,52
moles) de hidróxido de sodio, disueltos en 300 ml de agua.
25 A la solución transparente (sal sódica de bis-N-cloroamida
de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico) se añadieron luego
gota a gota en el transcurso de 10 minutos 200 ml de dieti-
lamina (1,9 moles). La mezcla de reacción se calentó a con-
tinuación durante 60 minutos a 40°C y, para la reacción pos-
30 terior, durante otros 45 minutos a 55°C. En este caso se

1 formó una suspensión fina de trans-1,4-di-(N',N'-dietilurei
do)-ciclohexano. Este se aisló mediante filtración sobre
una frita de vidrio y se lavó 5 veces en cada caso con por-
ciones de 250 ml de agua. Después del secado, pudieron ob-
5 tenerse de esta manera 175,7 g (0,562 moles) = 74% de la
teoría, de trans-1,4-di-(N',N'-dietilureído)-ciclohexano en
forma de agujas incoloras, punto de fusión 225 a 228°C. El
filtrado se neutralizó a continuación con ácido clorhídrico
diluido, se concentró a sequedad por evaporación y se extrajo
10 jo con acetona. De este modo resultaron otros 54,6 g (0,174
moles) = 23% de la teoría de la trans-urea pura. El rendi-
miento total de trans-1,4-di-(N',N'-dietilureído)-ciclohe-
xano puro ascendió por consiguiente a 97% de la teoría.

Ejemplo 14

15 47,9 g (0,2 moles) de bis-N-cloroamida de ácido
ciclohexan-1,4-dicarboxílico (obtenida según el ejemplo 6)
se añadieron en porciones a 0°C con agitación vigorosa en
500 ml de amoníaco concentrado. En este caso la temperatu-
20 ra interior no debe rebasar de 5°C. Poco tiempo después de
que hubo sido incorporada la cantidad total de cloroamida
en la solución de reacción, se formó una solución transpa-
rente. Luego se retiró el baño frigorífico y la mezcla de
reacción se calentó a 30-35°C. Empezó inmediatamente a se-
25 pararse un precipitado fino, cristalino. Para completar la
reacción se agitó adicionalmente durante otras 3 horas a
40°C. Después de esto la mezcla de reacción ya no era oxi-
dante, y se aisló mediante filtración el trans-1,4-diureido-
-ciclohexano formado. Para eliminar impurezas de cloruro de
30 amonio adheridas, se lavó todavía dos veces en cada caso con

1 -75 ml de hielo/agua. Después del secado pudieron obtenerse
de esta manera 34,8 g (0,174 moles) = 87% de la teoría, de
trans-1,4-diureido-ciclohexano (punto de fusión $> 320^{\circ}\text{C}$)
en forma de agujas incoloras. Otra parte de la urea estaba
5 todavía presente en el filtrado amoniacal y puede obtenerse
a partir de éste después de la evaporación del agua, me-
diante extracción con acetato de etilo.

Ejemplo 15

10 Análogamente al ejemplo 13 se suspendieron 182 g
(0,76 moles) de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-
-dicarboxílico en 700 ml de agua con agitación vigorosa y
se mezclaron gota a gota entre 0 y 5°C con 60 g (1,5 moles)
de hidróxido de sodio, que estaba disuelto en 250 ml de agua.
15 Después que hubo resultado una solución transparente, se
añadieron, después de enfriamiento a 0°C , 128 g (2,1 moles)
de etanolamina. Durante todo el tiempo de la adición la
temperatura no ha de rebasar de 5°C . La solución transparen-
te se calentó a continuación a temperatura ambiente; en es-
20 te caso se inició la transposición de Hofmann y se separó
a 33°C un precipitado blanco fino.

Para completar la reacción se agitó vigorosamente
todavía la mezcla de reacción durante 1 hora a 50°C y a con-
tinuación se obtuvo la urea mediante filtración, se liberó
25 de la sal común adherida mediante lavado con hielo/agua.
Después del secado pudieron obtenerse de esta manera 177,5
g (0,616 moles) = 81% de la teoría de trans-1,4-di-(N'-2-hi-
droxietilureido)-ciclohexano.

Ejemplo 16

30 47,9 g (0,2 moles) de bis-N-cloroamida de ácido

1 ciclohexan-1,4-dicarboxílico (preparada según el ejemplo 7)
se suspendieron finamente con agitación vigorosa en 250 ml
de agua y se añadieron a 0°C 16 g (0,4 moles) de hidróxido
de sodio, disueltos en 75 ml de agua. A esta solución se
5 añadieron gota a gota 43,56 g (0,5 moles) de morfolina. La
transposición de Hofmann y el tratamiento se efectuaron
análogamente al ejemplo 1. A partir de la mezcla de reac-
ción pudieron obtenerse mediante filtración 46,25 g (0,136
moles) = 67,9% de la teoría de trans-ciclohexan-1,4-bis-mor-
10 folino-urea pura en forma de un polvo blanco (punto de fu-
sión: > 320°C). Otros 12,8 g = 19% de la teoría de urea,
se aislaron de las aguas madres después de la concentración
por evaporación, mediante extracción con acetato de etilo.

Ejemplo 17

15 Análogamente al ejemplo 13 se suspendieron en 100
ml de agua a 0°C 24 g (0,1 moles) de bis-N-cloroamida de
ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (sintetizada según el
ejemplo 6) y se mezclaron con 8,4 g (0,21 moles) de hidró-
20 xido de sodio, disueltos en 25 ml de agua. Después de ter-
minada la formación de sal se añadieron con refrigeración
adicional 20 g de ciclohexilamina (0,2016 moles) y a conti-
nuación se realizó la transposición de Hofmann. Mediante fil-
tración pudieron obtenerse 26,7 g (0,073 moles) = 73% de la
25 teoría, de trans-1,4-di-(N'-ciclohexilureido)-ciclohexano
puro. Este resulta en forma de agujas blancas finas, que
empiezan a descomponerse lentamente desde 300°C.

Ejemplo 18

30 Análogamente al ejemplo 13 se dispersaron en 750

1 ml de agua a 0°C 119,6 g (0,5 moles) de bis-N-cloroamida
de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (preparada según el
ejemplo 7) y se mezclaron gota a gota con 46 g de hidróxido
de sodio (1,15 moles), que estaban disueltos en 120 ml de
5 agua. A continuación se efectuó la adición de 80 g de ter-
-butilamina (1,1 moles). La transposición de Hofmann y el
aislamiento de la urea se efectuaron análogamente a los
ejemplos 13 a 17. El rendimiento de trans-1,4-di-(N'-ter-bu-
tilureido)-ciclohexano puro (cristales incoloros, punto de
10 descomposición > 300°C) ascendió a 118 g (0,3776 moles) =
= 75% de la teoría.

Ejemplo 19

Análogamente al ejemplo 13, 100 g (0,418 moles)
15 de bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico
(preparada según el ejemplo 6) se mezclaron a baja tempera-
tura con 36 g (0,9 moles) de hidróxido de sodio, disueltos
en 250 ml de agua, y después de completada la formación de
sal se mezclaron con 200 g (1,04 moles) de N,N'-diisopro-
20 pil-para-fenilendiamina. La transposición de Hofmann y la
separación de la urea formada se efectuaron de la manera
descrita en los ejemplos 12 a 17. De esta manera pudieron
obtenerse mediante filtración 187 g (0,34 moles) = 81% de
la teoría, del trans-1,4-di-(N'-isobutil-N'-para-isobutila-
25 minofenil-ureido)-ciclohexano puro en forma de polvo de co-
lor beige con un punto de descomposición de 245 a 247°C.

El siguiente ejemplo se refiere a la preparación
de una trans-ciclohexan-1,4-disulfonilurea.

Ejemplo 20

30 32 g (0,80 moles) de hidróxido de sodio se disol-

1 -vieron en 40 g de agua y se mezclaron a 25°C con 40 ml de dimetilformamida.

5 Con agitación vigorosa se añadieron en porciones a esta solución a temperatura ambiente 68,5 g (0,40 moles) de para-toluensulfonamida pulverizada finemente. Se formó en este caso la sal sódica de la tosilamida, que se separó en forma de precipitado cristalino, blanco, fino. La suspensión se enfrió luego a 5°C y se mezcló con agitación vigorosa con una suspensión de 47,6 g (0,20 moles) de bis-N-
10 -cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico en 100 ml de dimetilformamida. Mediante refrigeración se evacuó el calor de reacción (formación de la sal sódica de la bis-N-cloroamida) (temperatura interior $\leq 15^\circ\text{C}$). Después de que se hubo incorporado la cantidad total de N-cloroamida en la
15 mezcla de reacción, se calentó a 25°C, y de este modo tuvo lugar una reacción exotérmica. La temperatura interior subió a 48°C. La suspensión se volvió muy fluida y después de aproximadamente 5 minutos se separó un precipitado blanco. Para completar la reacción se calentó todavía durante 55
20 minutos a 50°C. La mezcla de reacción se diluyó luego con 1 litro de agua, se liberó de material no disuelto y el filtrado se acidificó a continuación a pH = 2 con ácido mineral diluido. Se separó un precipitado voluminoso, incoloro, que después de haber sido lavado hasta quedar libre de cloro-
25 ruro, se secó en la estufa de secado en vacío a 80°C.

El rendimiento de trans-1,4-ciclohexan-bis-(para-tolil-sulfonilurea) ascendió a 64,2 g (0,25 moles) = 62,4% de la teoría (punto de fusión $> 350^\circ\text{C}$).

Los ejemplos 21 a 25 se refieren a la preparación de trans-ciclohexan-1,4-diisocianato.

1 Ejemplo 21

5 19,16 g (0,08 moles) de bis-N-cloroamida de ácido
ciclohexan-1,4-dicarboxílico (sintetizada según el ejemplo
7) se distribuyeron finamente con agitación vigorosa en 75
5 ml de agua a 0°C y a continuación se mezclaron gota a gota
con 6,4 g (1,16 moles) de hidróxido de sodio, disueltos en
75 ml de agua. La dosificación de la lejía de sosa hubo de
dimensionarse de tal manera que la temperatura en el reac-
tor no rebasase de 5°C. Después de haberse añadido gota a
10 gota toda la cantidad de lejía de sosa, se formó una solu-
ción transparente. Luego se añadieron gota a gota con re-
frigeración 20 g (0,177 moles) de solución de dimetilamina
acuosa al 40% en peso. A continuación se calentó la mezcla
de reacción. La solución se enturbió a 25°C, la temperatu-
15 ra de la mezcla de reacción subió a 46°C. De este modo au-
mentó la cantidad del precipitado. Para completar la reac-
ción se agitó todavía durante 2 horas a 50°C. La mezcla de
reacción ya no era oxidante después de esto. La solución al-
calina se ajustó luego a pH 6 con ácido clorhídrico diluido
20 y a continuación la suspensión total se introdujo dosifica-
damente por medio de una bomba de manguera en 250 ml de orto-
diclorobenceno, que había sido calentado a 110°C. El agua
salió en este caso a través de la parte superior y se preci-
pitó en el orto-diclorobenceno una masa salina, coloreada
25 de beige. Para eliminar incluso las últimas trazas de agua,
se separaron por destilación finalmente en vacío a 110°C
todavía 30 ml de orto-diclorobenceno. La suspensión remanen-
te a base de la urea sustituida, sal común y clorhidrato de
dimetilamina se calentó luego a 150 hasta 155°C y en el
30 transcurso de 30 minutos se saturó con HCl gaseoso. Después

1 de esto se enfrió a 100 hasta 110°C y el cloruro de hidró-
geno disuelto se retiró en el transcurso de una hora median-
te separación cuidadosa con una corriente de nitrógeno. A
continua-
5 ción se enfrió a 10°C y el diisocianato formado se
separó por filtración de la sal común y del clorhidrato de
dimetilamina. El residuo de filtración se lavó tres veces
en cada caso con 25 ml de orto-diclorobenceno y los filtra-
dos reunidos se destilaron a continuación fraccionadamente.
A 117 hasta 120°C/10 a 13 bares pasaron por destilación
10 10,67 g (0,064 moles) = 80% de la teoría, de trans-ciclohe-
xan-1,4-diisocianato puro (punto de fusión 62 a 64°C).

Ejemplo 22

15 En un autoclave de vidrio de 1 litro se suspen-
dieron 161 g (0,517 moles) de trans-1,4-di-(N',N'-dietilu-
reido)-ciclohexano (preparado según ejemplo 13) en 700 ml
de clorobenceno, se calentaron a 150°C y con agitación vi-
gorosa se aplicó una presión de 6 bares de HCl gaseoso. Des-
pués de 45 minutos se enfrió el autoclave a 80 hasta 100°C
20 y se redujo la presión. En este caso precipitó la mayor
parte del clorhidrato de dietilamina formado en forma de la-
minillas incoloras brillantes. Para eliminar el HCl gaseoso
todavía disuelto y para la descomposición del cloruro de
carbamoilo eventualmente formado, la mezcla de reacción se
25 separó cuidadosamente durante 30 minutos más con un gas
inerte (nitrógeno, dióxido de carbono), después de lo cual
se refrigeró a 10°C, se separó por filtración del clorhidra-
to de dietilamina y el residuo de filtración se lavó toda-
vía 2 veces con 250 ml de clorobenceno. A partir de los fil-
30 trados en clorobenceno reunidos resultaron después de desti-

1 lación fraccionada 77,3 g (0,465 moles) = 90% de la teoría,
de trans-ciclohexan-1,4-diisocianato puro (punto de fusión
63 a 64°C) en forma de escamas incoloras.

5 Ejemplo 23

Una mezcla de 50 g (0,218 moles) de trans-dime-
til-1,4-ciclohexan-dicarbamato (sintetizado según el ejem-
plo 9), se calentaron en 300 ml de n-hexadecano a 220°C y
se dejaron durante 3 horas a esta temperatura, conduciéndose
10 se al mismo tiempo una corriente de nitrógeno de 15 l/h a
través de la mezcla de reacción. En este caso el metanol
formado se separa por destilación a través de la parte su-
perior de un refrigerante atemperado a 80°C. Después de
terminada la reacción se refrigeró a 10°C y se separó por
15 filtración del diuretano, del monoisocianato y de algo de
porciones polímeras no reaccionadas. A partir del filtrado
pudo obtenerse 63,7% de trans-ciclohexan-1,4-diisocianato
(punto de fusión 60 a 63°C).

20 Ejemplo 24

48,6 g (0,188 moles) de trans-dietil-1,4-ciclohe-
xan-dicarbamato (sintetizado según el ejemplo 10) se calen-
taron en un evaporador a 420°C y juntamente con una corrien-
te de nitrógeno (25 l/h) se condujeron a través de un lecho
25 de anillos de Raschig (temperatura 450°C) de 25 m de longi-
tud y los vapores salientes se enfriaron a continuación rá-
pidamente a 100°C. Mediante condensación fraccionada se se-
paró el trans-ciclohexan-1,4-diisocianato formado (52,2%
de la teoría) respecto del etanol (89,7% de la teoría) an-
30 tes de que pudiera tener lugar una retroreacción de estos

1 componentes para formar el uretano.

Ejemplo 25

5 64,2 g (0,25 moles) de trans-1,4-ciclohexan-bis-
-(para-tolil-sulfonil-urea), preparada según el ejemplo 20
se hicieron reaccionar en un autoclave de vidrio de 1 li-
tro en 350 ml de nitrobenceno, con agitación durante 2 ho-
ras, a 230 hasta 250°C. A continuación se redujo la presión
de la solución transparente y el disolvente nitrobenceno
10 se separó por destilación en vacío. A partir del residuo
salino, sólido, se obtuvieron 20,7 g (0,124 moles) = 49,7%
de la teoría de trans-1,4-ciclohexan-diisocianato puro me-
diante extracción con hexano caliente. El residuo constaba
de una mezcla de para-toluensulfonamida, sulfonilurea de
15 partida, monoisocianato, así como de acilurea polímera.

20

25

30

6028

1

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Procedimiento para la preparación de trans-ciclohexan-1,4-diisocianato, trans-ciclohexan-1,4-diamina, trans-ciclohexan-1,4-diuretanos, trans-ciclohexan-1,4-diu-reas o de trans-ciclohexan-1,4-disulfonilureas, que se caracteriza porque se parte de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, de un éster alcohólico inferior, de un éster glicólico, de un éster oligómero o de un poliéster del mismo o de una mezcla de los compuestos mencionados, se trata con amoníaco el ácido o el (los) éster(es) en un alcohol poli-valente a temperaturas de 25 a 200°C y a una presión parcial de amoníaco de 0,1 a 50 bares, se separa la diamida de ácido dicarboxílico sólida que precipita en estas condiciones, se libera de componentes solubles en agua adheridos, se le suspende en ácido mineral acuoso o en agua, se clora a temperaturas de 0 a 40°C, se separa la bis-N-cloroamida de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico obtenible en este caso, se lava con agua fría hasta quedar libre de cloro y finalmente a) mediante tratamiento con un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo se transforma en trans-ciclohexan-1,4-diamina, b) mediante reacción con un alcohol o con un glicol en presencia de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o de un alcoholato se transforma en un

1 trans-ciclohexan-1,4-diuretano, c) mediante reacción con
una amina primaria o secundaria en presencia de un hidróxi-
do de metal alcalino o de metal alcalinotérreo se transfor-
ma en una trans-ciclohexan-1,4-diurea, d) o mediante trata-
5 miento con una sulfonamida primaria en presencia de un hi-
dróxido de metal alcalino en una mezcla de dimetilformamida
y agua se transforma en una trans-ciclohexan-1,4-sulfonilu-
rea, o e) la diurea obtenida según c) mediante tratamiento
con cloruro de hidrógeno gaseoso en un disolvente inerte o
10 el uretano obtenido según b) mediante desdoblamiento térmi-
co en la fase gaseosa o en la fase líquida eventualmente en
un disolvente inerte, o la disulfonilurea obtenida según d)
mediante tratamiento térmico en un disolvente inerte, se trans-
forma en trans-ciclohexan-1,4-diisocianato.

15 2ª.- Procedimiento para la preparación de trans-
-ciclohexan-1,4-diisocianato, trans-ciclohexan-1,4-diamina,
trans-ciclohexan-1,4-diuretanos, trans-ciclohexan-1,4-diu-
reas o de trans-ciclohexan-1,4-disulfonilureas.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14.FEB.1978

P.º

25 **Alberto de Elizaburu**
Por Poderes,

