

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos de la Memoria adjunta,
tenido de la Memoria adjunta.

470565

ES	11	NUMERO	10	A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION		
		- 7 JUN. 1978		

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 25 889.5	8 de junio de 1977	República 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 OBTENCION DE CARBOXILAMIDAS N-SUSTITUIDAS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dieter Arlt, Franz-Gerhard Behlau.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

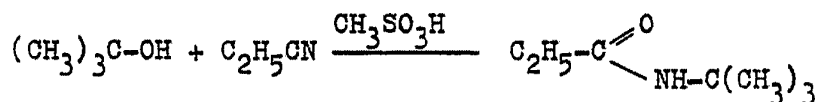
La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de carboxilamidas N-alquilsustituidas.

Ya se conoce el hacer reaccionar los alcoholes secundarios y terciarios, las olefinas y agua, o los ésteres, con nitrilos en presencia de ácidos, por ejemplo, ácido sulfúrico, a carboxilamidas N-alquilsustituidas, (conocido en la literatura como reacción de Ritter). Para su elaboración se trata la mezcla de reacción con un exceso grande de agua (Russian Chemical Review 29, 334 (1960)). Se forman así grandes cantidades de ácidos diluidos que solamente se pueden eliminar con grandes gastos.

Además se conoce (publicación alemana DAS 2.144.230), una vez realizada la reacción, el extraer la amida de ácido formada por extracción con ésteres de ácidos fosfóricos trisustituidos, polares, estables al ácido, o derivados de úrea tetrasustituidos, y separarlos así del ácido. Después de la extracción se elabora en la forma conocida, por ejemplo, por destilación.

Se ha descubierto un procedimiento para la obtención de carboxilamidas N-sustituidas por reacción de un componente formados de iones carbonium con un nitrilo en presencia de ácidos, en el que la mezcla de reacción se separa por destilación, efectuando la reacción en presencia de un ácido inerte bajo las condiciones de destilación.

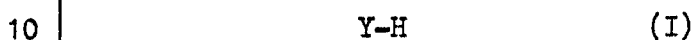
El procedimiento de la presente invención se puede explicar a base de la siguiente ecuación de reacción:



El procedimiento de la presente invención se

efectua en presencia de ácidos que son inertes bajo las condiciones de destilación. Los ácidos que se pueden emplear para el procedimiento de la presente invención deberán formar iones carbonium con los componentes formadores de iones carbonium y no conducir bajo las condiciones de destilación a una descomposición de la mezcla de reacción o bien del producto de reacción.

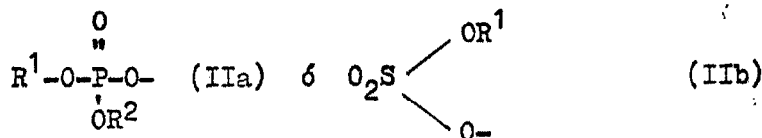
Preferentemente se pueden emplear para el procedimiento de la presente invención los ácidos de fórmula



donde Y significa un resto acilo de un ácido de la serie de los ácidos fosfóricos en la quinta etapa de oxidación, de un mono- o bien diéster del ácido fosfórico y monoéster del ácido sulfúrico de un ácido fosfónico, alifático o aromático, de un ácido sulfónico, alifático o aromático, o de un ácido carboxílico alifático con un valor p_K superior a 1.

Como restos acilo (Y) de un ácido de la serie de los ácidos fosfóricos con la etapa de oxidación 5 sean mencionados, por ejemplo, los restos acilo del ácido ortofosfórico y del ácido polifosfórico.

Como restos acilo (Y) de mono- o bien diésteres del ácido fosfórico y monoésteres del ácido sulfúrico sean mencionados los restos de fórmula

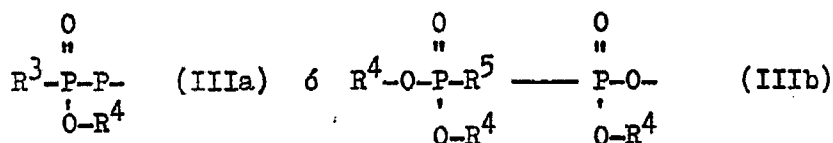


donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 12, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono.

Como ejemplo sean mencionados los siguientes ésteres ácido fosfórico y ácido sulfúrico: fosfato de dimetilo, fosfato de dietilo, fosfato de monobutilo, fosfato de di-2-etilhexilo, fosfato de mono-n-butilo, sulfato de mono-n-butilo, sulfato de mono-(2-etil-hexilo), sulfato de mono-(2-hidroxietilo).

Además, como restos acilo de los mono- o bien diésteres del ácido fosfórico y monoésteres del ácido sulfúrico sean mencionados aquellos de polioles, tales como etan-diol-1,2, propandiol-1,2, 2,2-dimetil-propan-diol-1,3, trimetilpropano y pentaeritrita.

Como restos acilo (Y) de un ácido fosfórico alifático o aromático sean mencionados los restos de fórmula



donde R^3 significa un resto alquilo o alqueno de cadena recta o ramificada, preferentemente con 2 hasta 4 átomos de carbono, arilo, preferentemente fenilo, o aralquilo, preferentemente bencilo, R^4 significa hidrógeno o un resto alquilo de cadena recta o ramificada, preferentemente con 1 hasta 4 átomos de carbono y R^5 significa un resto alqueno, en caso dado sustituido por C_1 hasta C_4 -alquilo, preferentemente con 2 hasta 6 átomos de carbono, o un resto arileno, preferentemente fenileno.

Como ejemplo sean mencionados los siguientes ácidos fosfóricos alifáticos o aromáticos: ácido metanfosfónico, ácido etanfosfónico, metanfosfonato de monometilo, ácido vinilfosfónico, ácido etan-di-fosfónico-1,2, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido bencilfosfónico, bencil-

fosfonato de monometilo.

Como restos acilo (Y) de un ácido sulfónico alifático o aromático sean mencionados los restos de fórmula



5 donde R^6 significa un resto alquilo o aralquilo, en caso dado sustituido por fluor o cloro, preferentemente con 1 hasta 18 átomos de carbono, o un resto arilo, en caso dado sustituido por fluor, cloro, C_1-C_4 -alquilo o un grupo ácido sulfónico, preferentemente fenilo.

10 Como ejemplos sean mencionados los siguientes ácidos sulfónicos: ácido metansulfónico, ácido etansulfónico, ácido propansulfónico, ácido butansulfónico, ácido trifluormetansulfónico, ácido perfluorbutansulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido toluenosulfónico,
15 ácido etan-di-sulfónico-1,2, ácido butan-di-sulfónico-1,4, ácido bencilsulfónico, ácido 4-(2-dodecil)-fenil-sulfónico, ácido hexadecil- y octadecil-sulfónico.

20 Como restos acilo (Y) de un ácido carboxílico alifático con un pH superior a 1 sean mencionados los restos de fórmula



donde R^7 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido por fluor y cloro, con 1 hasta 4 átomos de carbono.

25 Como ácidos carboxílicos sean mencionados, por ejemplo: ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido percloropropiónico, ácido trifluoroacético.

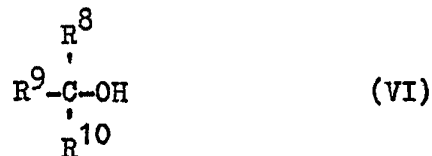
Como ejemplo sean mencionados los siguientes ácidos especialmente preferentes para el procedimiento de la

presente invención:ácido tricloro- y trifluoracético.

Es posible realizar el procedimiento de la presente invención en presencia de uno o varios ácidos.

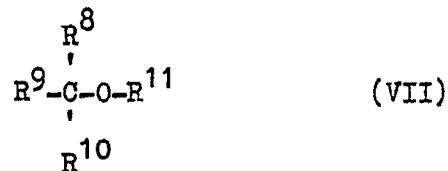
5 Como componente formador de iones de carbonium para el procedimiento de la presente invención sean mencionados los componentes que se activan como es sabido según la reacción de Ritter con ácidos a un ión carbonium. Por ejemplo son estos los alcoholes alifáticos secundarios o terciarios, ésteres y olefinas.

10 Como alcoholes secundarios y terciarios sean mencionados los compuestos de fórmula



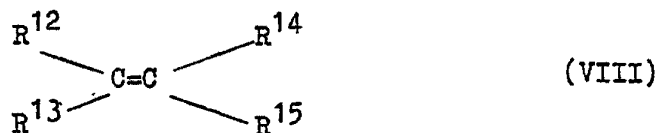
15 donde R^8 significa hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo y R^9 y R^{10} son iguales o diferentes y significan alquilo o aralquilo.

Como ésteres sean mencionados los compuestos de fórmula



20 donde R^8 , R^9 y R^{10} tienen el significado de arriba y R^{11} significa un resto acilo de un ácido inorgánico u orgánico.

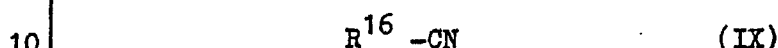
Como olefinas sean mencionados los compuestos de fórmula



donde R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, aralquilo ó arilo y R^{15} significa alquilo, aralquilo o arilo.

5 También es posible que en cada caso dos de los restos R^{12} hasta R^{15} estén enlazados a anillos ciclo-alifáticos o aromáticos, carbocíclicos.

Como nitrilos para el procedimiento de la presente invención sean mencionados los compuestos de fórmula



donde R^{16} significa hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo o arilo.

15 Los restos alquilo (R^8 hasta R^{10} , R^{12} hasta R^{16}) pueden ser por ejemplo restos hidrocarburos de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente sean mencionados: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo e isohexilo.

20 Los restos aralquilo (R^8 hasta R^{10} , R^{12} hasta R^{16}) pueden tener en la parte alifática un resto hidrocarburo de cadena recta o ramificada con hasta 6, preferentemente con hasta 3 átomos de carbono, y en la parte aromática un resto de la serie benceno, preferentemente fenilo y naftilo. Por ejemplo sean mencionados: bencilo, fenetilo, benzidrilo y fenil dimetil-metilo.

25 Los restos arilo (R^8 y R^{12} hasta R^{16}) pueden ser restos carbocíclicos aromáticos con 5 hasta 18 átomos de carbono, tales como fenilo, naftilo, y difenilo, preferentemente fenilo.

Los restos alquenilo (R^{16}) pueden ser vinilo,

propenilo y ciclopropenilo.

Como restos de ácido (R^{11}) sean mencionados, por ejemplo, el resto sulfato, fosfato, acetato, tricloroacetato y el resto trifluoracetato.

5 La preparación de los distintos componentes para el procedimiento de la presente invención es conocido. En detalle sean mencionados, por ejemplo, los siguientes compuestos:

10 como alcoholes: isopropanol, terc.-butanol, sec.-butanol, alcohol iso-amílico, ciclohexanol, alcohol benéfico, borneol, terpineol y mentol.

15 como ésteres: monoéster de ácido sulfúrico de isopropanol, ciclohexanol, los trifluoracetatos que se forman en la adición de ácido trifluoracético a mono- y diolefinas, tales como propeno, isobuteno, ciclopentadieno-1,5 y dicitopentadieno.

20 como olefinas: propeno, isobuteno, buteno-1, cis- y trans-buteno-2, 2-metil-buteno-2-, diisobuteno, triisobuteno, tetraisobuteno, tri- y tetrapropeno, α - y β -pineno, estireno, α -metilestireno, ciclopenteno, ciclohexeno, 1-metil-ciclohexeno, isopreno, dicitopentadieno, 2,5-dimetilhexadieno-1,5, limoneno, cloruro metálico, cianuro metálico, nitrilo del ácido 3-ciclohexeno-1-carboxílico, nitrilo del ácido 4-metilciclohexeno-1-carboxílico, 3-ciclohexeno-1-carboxilato de metilo, 3-ciclohexeno-1-carboxilato de etilo, 2-ciclohexeno-1-carboxilato de butilo y abietinato de metilo.

30 como nitrilos: ácido prúsico, acetónitrilo, acrilonitrilo,

propionitrilo, pivalonitrilo; nitrilo del ácido láurico, nitrilo del ácido esteárico, cianuro bencílico y benzonitrilo.

5 El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general dentro del margen de temperaturas desde unos 0°C hasta unos 120°C, preferentemente de 10°C hasta 100°C, con especial preferencia de 25° hasta 90°C. En las temperaturas que se encuentran por encima de los 60°C puede ser ventajoso realizar la reacción bajo presión para mantener
10 los componentes de reacción sin reaccionar o en exceso, de bajo punto de ebullición, tal como, por ejemplo, el ácido prúsico, en la fase de reacción líquida.

15 Para lograr un alto rendimiento volumen-tiempo puede ser conveniente emplear el nitrilo como mínimo estequiométricamente referido al componente formador de iones carbonium, pudiéndose emplear ventajosamente un exceso de nitrilo con relación a los componentes formadores de iones de carbonium hasta 10:1, recomendándose por lo general emplear el nitrilo en una proporción molar de 1 hasta 3 con respecto a los
20 componentes formadores de iones carbonium. Rendimientos de volumen-tiempo favorables se obtienen, además, si la cantidad molar del ácido alcanza como mínimo el valor de la suma de las cantidades molares de la amida del ácido carboxílico y del componente formador de iones de carbonium que ya se encuentran en el medio de reacción. Un exceso del ácido sobre
25 éste valor aumenta la velocidad de reacción; por lo general se recomienda emplear el ácido, con respecto a la suma de los componentes formadores de iones carbonium y la amida del ácido carboxílico en una proporción de 1 hasta 3.

30 En una forma de ejecución especial del procedi-

miento de la presente invención se agregan en la reacción, para aumentar la velocidad de reacción, cantidades catalíticas de ácidos perfluoralcansulfónicos, tales como de los ácidos perfluorbutan- o perfluorocetansulfónico o ácidos perfluoralcan-
5 carboxílicos, tal como ácido trifluoracético. Por lo general se encuentran los aditivos entre 1 y 10 moles-% de la cantidad total de ácido.

La destilación según el procedimiento de la presente invención se puede realizar en la forma usual. Por
10 ejemplo se puede efectuar en los siguientes aparatos de destilación: evaporadores de capa delgada, evaporadores de película de caída y evaporadores de serpentín.

La destilación según el procedimiento de la presente invención se puede efectuar por lo general a temperaturas en el pie del destilador de 90° hasta 180°C, preferen-
15 temente de 100° hasta 150°C, y a una presión de 0,1 mbar hasta 1 bar, preferentemente de 0,1 mbar hasta 100 mbar.

Según el procedimiento de la presente invención se obtiene después de la destilación la amida del ácido carboxílico N-alquilsustituida y el ácido. Una mezcla en caso dado
20 obtenida de amida del ácido carboxílico y ácido se puede reciclar en caso dado parcialmente de nuevo a la reacción.

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar tanto en forma discontinua como también continua.

25 El procedimiento de la presente invención se puede realizar como sigue:

El componente formador de los iones carbonium y el nitrilo se alimentan a un reactor, por ejemplo, a una caldera provista de dispositivos de enfriamiento y de agitación, o a una cascada
30 de calderas, donde se encuentra una mezcla del ácido empleado

y en caso dado del producto de reacción.

En caso de que el punto de ebullición de la amida del ácido carboxílico sea inferior al del ácido se alimenta, después de la reacción, la mezcla de reacción a un aparato de destilación, convenientemente de trabajo continuo, preferentemente a un evaporador de capa delgada, a un evaporador de película de caída o a un evaporador de serpentín y, en dependencia de las condiciones de reacción (por ejemplo temperatura, presión, superficie evaporadora y tiempo de residencia) se separa la amida del ácido carboxílico total o parcialmente. El residuo en el pie de la destilación, que además del ácido empleado según la presente invención contiene amida de ácido carboxílico residual, se puede separar naturalmente en forma total mediante ulterior destilación. Sin embargo también es posible, especialmente al trabajar en forma continua, reciclar el residuo en el pie de la destilación total o parcialmente a la reacción. Para mantener reducida la proporción de productos secundarios se prepara ventajosamente un 0,1 hasta 5% del residuo del pie de la destilación y esta proporción se conduce en caso dado a una elaboración especial, por ejemplo, a una combustión de los residuos.

En el caso de que el punto de ebullición del ácido sea inferior al de la amida del ácido carboxílico puede ser conveniente separar el ácido mediante una destilación de gas soporte o bien vapor soporte de la amida del ácido carboxílico residual. Como gases soportes entran aquí en consideración, por ejemplo, los gases inertes tales como helio, argón y nitrógeno, y como vapor soporte los nitrilos empleados, tales como ácido prúsico, acetonitrilo y acrilonitrilo. Para una destilación de vapor de soporte se pueden emplear también

por ejemplo, hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno, y diclorobenceno.

5 No era de esperar que la mezcla obtenida en la reacción se pudiese elaborar por destilación, ya que bajo estas condiciones hubiese sido de esperar una descomposición del producto de reacción. Una descomposición de éstas se presenta, por ejemplo, en el ácido sulfúrico empleado con especial frecuencia como medio de reacción en la reacción según Ritter (publicación alemana DAS 2.144.230, columna 1, línea 10 41 hasta columna 2, línea 20).

Esta dificultad hace necesario el tratar el producto de reacción, por ejemplo, con un gran exceso de agua.

15 Mediante el procedimiento de la presente invención se evita ventajosamente también una etapa de extracción, sin la que según la publicación alemana DAS 2.144.230 es posible una elaboración por destilación.

20 El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja de que en el aislamiento del producto de reacción no se presentan ácidos residuales o sales residuales; se puede realizar por lo tanto en forma ventajosa y sin contaminar el medio ambiente.

25 Las amidas de ácido carboxílico N-sustituidas obtenibles según el procedimiento de la presente invención se pueden emplear como agentes auxiliares para la impresión o bien en la preparación de agentes auxiliares textiles, o hacer reaccionar a aminas.

EJEMPLO 1.-

30 En una solución de 150 g de ácido brúsico en 420 g de ácido metansulfónico, que se encuentra en un recipiente provisto de agitador, refrigerador de reflujo y embudo

5 goteador, se dosifican bajo agitación y enfriamiento 222 g de terc.-butanol en el transcurso de una hora. La temperatura de reacción se mantiene durante el goteado subiendo lentamente desde 20 hasta 40°C. La mezcla de reacción se mantiene durante 4 horas a 40°C. Después se separa el ácido prúsico en exceso por destilación en vacío. La mezcla de reacción que queda se dosifica a una temperatura en la pared del evaporador de 110 hasta 115°C a un evaporador de capa delgada. Se separan así por destilación 55 g de una mezcla de un 96% de terc.-butil-formamida y un 4% de terc.-butanol (determinado por cromatografía de gas) y se obtienen 665 g de un producto de pie de ácido metansulfónico y terc.-butilformamida en una proporción de 64:36 (según el espectro de resonancia nuclear).

EJEMPLO 2.-

15 En 200 g de ácido metansulfónico, que contiene 1 g de fenotiazina como inhibidor de la polimerización, se gotea en el transcurso de una hora, una solución de 150 g de terc.-butanol en 159 g de acrilonitrilo a una temperatura de reacción de 30 hasta 35°C. La mezcla de reacción se mantiene durante seis horas a esta temperatura en el recipiente de reacción y después de separar por destilación el acrilonitrilo en exceso se mezcla con 900 g de etanol y se dosifica a un evaporador de serpentín. A 150°C y 25 bar se separan por destilación con el alcohol 100 g de N-terc.-butilacrilamida que se aíslan por separación por destilación del etanol, p.f. 125°C. El producto del pie se puede reciclar con igual resultado en rendimiento a la etapa de reacción.

EJEMPLO 3-23.-

30 El producto del pie obtenido en cada caso como en el ejemplo 1 (36% de terc.-butilformamida, 64% de ácido

metansulfónico) se hace reaccionar según el ejemplo 1 con ácido prúsico y terc.-butanol y se elabora. La tabla indica los productos empleados y obtenidos:

Ejemplo nº	(g)	Producto del plé empleado		Productos de partida		Rendimiento	
		% de terc.- butilforma- mida	% de ácido +) metansulfó- nico	ácido prú- sico (g)	terc.- butanol (g)	terc.-butilformamida (g)	(%)
3	665	36	64	121,5	150	204	98
4	653	35	65	119,0	147	205	97
5	640	33	67	117,0	144	200	97
6	628	33	67	115,0	141	190	95
7	610	35	65	111,4	138	175	96
8	603	34	66	110,0	136	175	97
9	590	34	66	108,0	133	170	95
10	581	36	64	106,0	131	164	98
11	568	34	66	103,0	128	170	96
12	557	33	67	102,0	126	174	98
13	549	34	66	100,0	124	158	93
14	535	36	64	98,0	121	150	95
15	519	33	67	95,0	117	155	94
16	505	34	66	92,0	114	150	96
17	492 ++)	33	67	90,0	111	150	94
18	480	34	66	88,0	108	138	95
19	460	33	67	84,0	104	140	96
20	443	33	67	81,0	100	134	96
21	428	34	66	78,0	97	125	93
22	413	36	64	75,5	93	115	94
23	398	35	65	73,0	90	120	94

+) Evaluación del espectro de resonancia nuclear

++) Reducidas cantidades de sal.

EJEMPLO 24.-

Una mezcla de 90 g de ácido trifluoracético y 185 g de cianuro bencílico se gotean a 20°C en el transcurso de una hora 44 g de terc.-butanol. La mezcla de reacción se mantiene entonces durante seis horas a 60°C. Se separa entonces la cantidad principal del ácido trifluoracético por destilación bajo presión normal, una parte más pequeña en mezcla con cianuro bencílico en exceso a presión más reducida, (márgen de ebullición hasta 75°C/0,5 Torr). El producto del pié de la destilación se compone de N-terc.-butil-fenil-acetamida casi pura.

P.f. 114°C (disuelto y precipitado en alcohol), rendimiento 69 g.

EJEMPLO 25.-

En una mezcla de 163 g de ácido tricloroacético y 54 g de dinitrilo de ácido adípico se gotean a 80°C 100 g de terc.-butanol en el transcurso de una hora. La mezcla de reacción se mantiene durante 7 horas a 80°C. Después se separa el producto de reacción por destilación en vacío del ácido tricloroacético empleado, que se separa por destilación a unos 100°C/13Torr. Se obtienen 90 g de N-terc.-butil-diamida del ácido adípico que se queda en el recipiente de reacción como residuo sólido.

P.f. 213 hasta 215°C (disuelto y precipitado en etanol).

EJEMPLO 26.-

Bajo enfriamiento se gotean en una solución de 1 g de fenotiazina en 90 g de ácido trifluoracético 84 g de acrilonitrilo a 20°C. A 35°C se gotean entonces 43 g de terc.-butanol. La mezcla de reacción se mantiene durante 6 horas a 60 hasta 70°C y a continuación se elabora destilativamente. El

acrilonitrilo, el ácido trifluoracético y una parte de la N-terc.-butilacrilamida formada se separan por destilación bajo presión reducida. Como producto del pie de la destilación quedan 36 g de N-terc.-butilacrilamida (p.f. 120 hasta 122°C).

El destilado se puede volver a emplear en la reacción con el mismo resultado.

EJEMPLO 27.-

Una solución de 18 g de agua en 170 g de ácido trifluoracético se gotean a temperatura ambiente 126 g de tripropeno y la mezcla agitada se calienta a 65°C y en el transcurso de 45 minutos se dosifican 40 g de ácido prúsico. La mezcla de reacción se mantiene durante una hora a 60 hasta 65°C y a continuación se elabora destilativamente a una presión de 12 hasta 15 Torr, subiéndose la temperatura del pie de la destilación desde temperatura ambiente hasta 149°C. De esta manera se obtiene el ácido trifluoracético empleado y el ácido prúsico en exceso y reducidas cantidades de N-i-nonil-formamida como destilado del margen de ebullición < 30°C - 139°C/15Torr, que se puede volver a emplear para la reacción, y a continuación 146 g de N-i-nonil-formamida pura del margen de ebullición 142 hasta 146°C/13 Torr.

EJEMPLO 28.-

En una mezcla de 140 g de ácido polifosfórico (76% de P₂O₅) y 82 g de acetonitrilo, que se introducen en un recipiente de reacción provisto de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo, se gotean a 50-55°C 55 g de terc.-butanol. La mezcla de reacción se mantiene durante 3 horas a 55-60°C y a continuación se dosifica a un evaporador de capa delgada. Se obtienen 77 g de destilado que a continuación se fraccionan obteniéndose 47 g de acetonitrilo y 30 g de terc.-

butilacetamida (p.eb. 99-100°C, p.f. 93-94°C). El producto de pié obtenido en la destilación de capa delgada (185 g) contiene un 27% de terc.-butilacetamida además del ácido polifosfórico empleado (determinado por espectroscopia de resonancia nuclear). Este producto del pié se puede volver a emplear en la reacción con el mismo resultado de rendimiento.

EJEMPLO 29.-

Una mezcla, agitada, de 880 g de un ácido C₁₂-alquil-bencenosulfónico y de 130 cc de ácido prúsico se calienta bajo refrigeración de reflujo a 50°C. A esto se gotean 181 g de terc.-butanol y 70 cc de ácido prúsico. Después de 1,5 horas se separan por destilación en vacío el exceso de ácido prúsico. Con una temperatura en el evaporador de 135°C y una presión de 0,5 Torr se somete la mezcla de reacción a una destilación de capa delgada. Se obtienen 101 g de terc.-butilformamida y 950 g de producto del pié de la destilación que nuevamente se emplea en la reacción. Bajo las condiciones de reacción arriba mencionadas se hacen reaccionar en este producto del pié 80 cc de ácido prúsico con 75 g de terc.-butanol. La destilación de capa delgada a continuación da 110 g de terc.-butilformamida.

EJEMPLO 30.-

En una mezcla de 435 g de sulfato de mono-n-butilo y 180 cc de ácido prúsico se gotean a 30-40°C 259 g de terc.-butanol, la reacción se termina en el transcurso de 3 horas a 40°C. La mezcla de reacción se somete a una destilación de capa delgada. A una temperatura en el evaporador de 115°C y una presión de 0,5 Torr se obtienen 90 g de destilado que se componen de una mezcla de terc.-butilformamida, n-butanol y n-butylformiato.

El producto del pié de la destilación contiene un 35% de terc.-butilformamida. Bajo las condiciones indicadas se hace reaccionar ésta de nuevo con 75 g de terc.-butanol y 80 cc de HCN. Por la destilación de capa delgada a continuación (como arriba indicado) se obtienen 64 g de terc.-butilformamida (al 94%) y 555 g de producto del pié de la destilación que se puede emplear en la reacción con el mismo resultado.

EJEMPLO 31.-

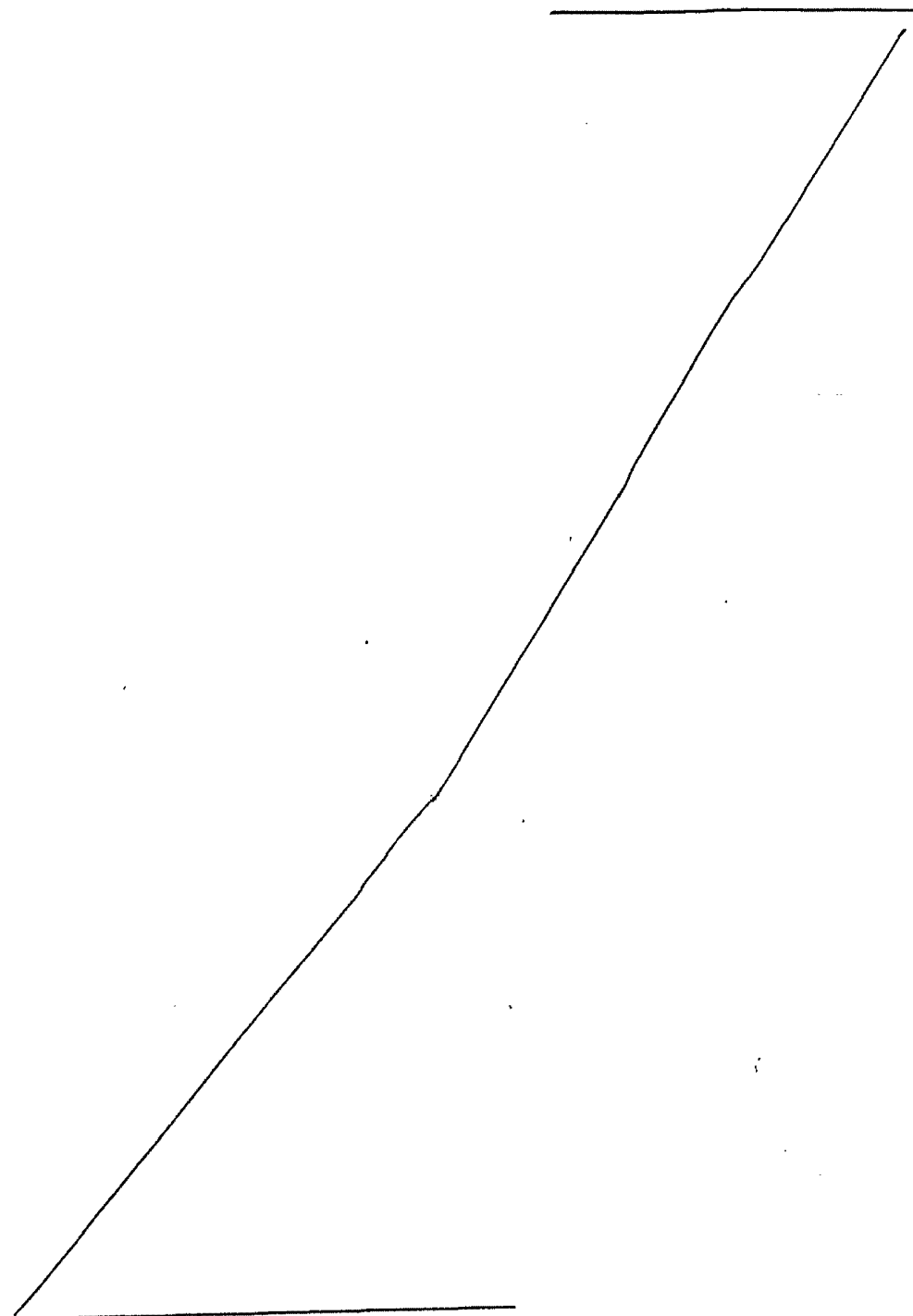
En un recipiente provisto de agitador, termómetro, embudo goteador, refrigerador de reflujo y tubo secador se introducen 660 g de ácido p-dodecilbencenosulfónico. A 20-25^o se agregan 160 cc de ácido prúsico. Tan pronto como el ácido prúsico se haya agitado bien se calienta a 30 hasta 35^oC y en el transcurso de 30 minutos se gotean 148 g de terc.-butanol. Mediante ligero enfriamiento se mantiene la temperatura en 40-42^oC. A continuación se sigue agitando durante 3 horas a esta temperatura, después se separa el ácido prúsico sin reaccionar por destilación en vacío. Se recuperan 75-80 cc de ácido prúsico.

El residuo que queda se alimenta a una temperatura de la pared de 145^oC a un evaporador de capa delgada. Se destilan así 106 g de una mezcla de un 94% de terc.-butilformamida y un 6% de terc.-butanol, (determinado por cromatografía de gas). Se obtienen 750 g de producto del pié que contiene el ácido sulfónico y la terc.-butilformamida en una proporción de 2:1 (según la espectroscopia de resonancia nuclear).

El producto del pié se puede volver a emplear con igual resultado.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de carboxi-
lamidas N-sustituidas, por reacción de un componente formador
de iones carbonium con un nitrilo en presencia de ácidos, ca-
racterizado porque la mezcla de reacción se separa por des-
tilación efectuándose la reacción en presencia de un ácido
inerte bajo las condiciones de destilación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque se emplea un ácido de fórmula



10 donde Y significa un resto acilo de un ácido de la serie de
los ácidos fosfóricos en la quinta etapa de oxidación, de un
mono- o bien diéster del ácido fosfórico y monoéster del ácido
sulfúrico, de un ácido fosfónico alifático o aromático, de
15 un ácido sulfónico alifático o aromático o de un ácido carbo-
xílico alifático con un valor p_K superior a 1.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y
2, caracterizado porque la cantidad molar del ácido inerte
empleado alcanza como mínimo el valor de la suma de la canti-
dad molar de la amida del ácido carboxílico y del componente
formador de iones carbonium que ya se encuentran en el medio
de reacción.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 has-
ta 3, caracterizado porque el ácido inerte contiene cantidades

catalíticas de ácidos perfluoralcansulfónicos o ácidos perfluoralcancarboxílicos.

5 5.-Procedimiento para la obtención de carboxilamidas N-sustituidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, -7 JUN. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

