

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 479.049	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

(Réf.: CHIM. 2)

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:	61 FECHA	63 PAIS
60 NUMERO		
21858-A/78	31 Marzo 1978	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 211/74	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,2,6,6-TETRAMETIL-4-  
-PIPERIDONA"

71 SOLICITANTE (S)

CHIMOSA Chimica Organica S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Via Pila, 6/3 - PONTECCHIO MARCONI (Bologna) Italia

72 INVENTOR (ES)

Giuseppe CANTATORE - Paolo CASSANDRINI

73 TITULAR (ES)

CHIMOSA Chimica Organica S.p.A.

74 REPRESENTANTE

DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR QUALITY

UNE A-4 MOD. 3108

*Esta fotocopia es una reproducción exacta del original presentado el 29-3-79, que se inutilizó por error material (con asunto 1-1-80) fecha 17-1-80*

UTILISESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

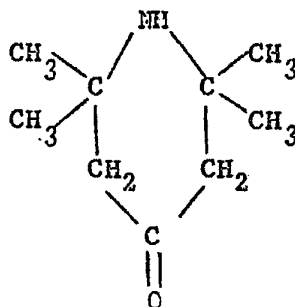
*original presentado el 29-3-79, que se inutilizó por error material (con asunto 1-1-80)*

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, comunmente conocido como triacetonaamina.

5 Mas concretamente, el presente invento se refiere a un procedimiento industrial simple y económico para producir triacetonaamina a partir de acetona y amoníaco.

10 La triacetonaamina es un compuesto de la fórmula



15

20 que es de importancia industrial considerable como un intermediario en la preparación de estabilizadores.

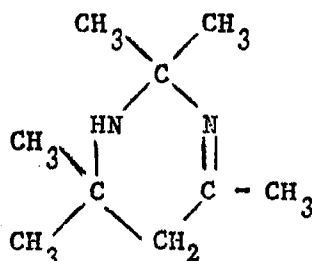
Debido al interés de este compuesto se han propuesto diversas síntesis para su preparación, pero sin que ninguna de ellas haya podido considerarse totalmente satisfactoria a escala industrial.

25 En particular se han intentado diversos métodos para la preparación de triacetonaamina a partir de acetona y amoníaco.

30 Sin embargo, se ha descubierto (patente estadounidense 2.516.626) que haciendo reaccionar directamente acetona con amoníaco anhidro en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de 25 a 35°C, en lugar de producirse triacetonaamina, se produce 2,2,4,4,6-pentametil-

-tetrahidropirimidina o acetoina de fórmula

5



10

La reacción se lleva a cabo en una relación molar de acetona: amoníaco de alrededor de 1,5:1, pero la relación de los reactivos no se considera crítica.

15

Después de purificación la acetoina así producida puede hacerse reaccionar con un ácido Lewis en presencia de agua para proporcionar triacetoinamina (patente estadounidense 3.513.170).

Sin embargo, un procedimiento de dos etapas de esta índole resulta excesivamente complicado y costoso para aplicarse ventajosamente a escala industrial.

20

Por otra parte los intentos realizados para llevar a cabo dicho procedimiento sin separar el producto intermediario han dado resultados insatisfactorios debido a que se forman mezclas complejas de diversos productos de las que resulta difícil separar la triacetoinamina con un grado de pureza satisfactorio.

25

Más recientemente se han propuesto otros procedimientos de dos etapas para la preparación de triacetoinamina a partir de acetona y amoníaco (patente estadounidense 3.959.295).

30

Este procedimiento está constituido esencialmente por:

a - hacer reaccionar acetona con amoníaco en una relación

molar de aproximadamente 1:1 a una temperatura de 5 a 35°C, en presencia de un catalizador ácido b- completar la reacción mediante calentamiento durante varias horas a una temperatura de 50 a 55°C, eventualmente adicionando mas acetona.

5

De nuevo la relación de los reactivos no se considera crítica.

10

La desventaja principal de este procedimiento es el muy prolongado tiempo de reacción que puede variar entre 20 y 30 horas según las condiciones de la reacción y el catalizador utilizado.

15

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que contrariamente a la ilustración de la tecnología conocida, existe una gama específica de realización molar entre acetona y amoníaco y una gama de temperatura particular en donde la reacción entre acetona y amoníaco se produce de forma distinta de la conocida hasta ahora, aún cuando se lleve a cabo en presencia de los mismos catalizadores ácidos previamente utilizados, y conduce en una sola etapa y en breve tiempo a la producción de triacetnamina con un elevado rendimiento y un elevado grado de pureza.

20

25

El procedimiento de conformidad con el presente invento consiste, esencialmente, en hacer reaccionar acetona con amoníaco en una relación molar de acetona:amoníaco de 20:1 a 4:1 durante un tiempo de 1 a 12 horas a una temperatura de 50° a 120°C, y a una presión de 1 a 50 atmósferas en presencia de catalizadores ácidos utilizados en una cantidad de 0,001 a 0,1 moles por mol de acetona.

30

Dentro de estos límites definidos las condiciones preferidas son: relación molar de acetona: amoníaco

- ríaco de 10:1 a 4:1, temperatura de 60º a 100ºC, presión de 1 a 5 atmósferas, cantidad de catalizador ácido de 0,01 a 0,05 moles por mol de acetona utilizada, tiempo de reacción 2 a 8 horas. Reviste particular importancia el hecho de
5. que el nuevo procedimiento reduce la formación de sub-productos a un mínimo, y en particular productos que tienen un punto de ebullición superior al del punto de ebullición de la triacetona, que además de obstaculizar la obtención de un producto de elevada pureza no puede reciclarse,
  10. haciendo ello imposible convertir totalmente la acetona en triacetona y representando un serio problema ecológico. Debido a que el procedimiento de conformidad con el presente invento puede efectuarse en una sola etapa, en breve tiempo y a una temperatura y presión moderadas,
  15. puede llevarse a cabo utilizando equipo muy simple, y desde todos los puntos de vista es extremadamente simple y económico cuando se utiliza a escala industrial.

La reacción puede llevarse a cabo utilizando acetona pura, o acetona que contenga los productos de condensación de acetona tal como óxido de mesitilo, diacetona-alcohol, diacetona, acetona, forona y triacetodiamina obtenidos como sub-productos de las reacciones previas. De este modo es posible convertir por completo la acetona en triacetona con obvias ventajas económicas.

25. Las reacciones pueden llevarse a cabo también en presencia de disolvente orgánicos inertes tal como metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, benzol, toluol, xilol y ciclohexano.

Los catalizadores utilizados son compuestos

30. ácidos tal como ácidos Lewis, por ejemplo cloruro de calcio, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio

- o trifluoruro de boro; ácidos de protonos orgánicos o inorgánicos tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, ácido fórmico, ácido acético,
5. ácido cloroacético, ácido tricloroacético, ácido benceno-sulfónico o ácido paratoluen-sulfónico; sales de dichos ácidos de protonos con amoniaco, tal como cloruro, bromuro, nitrato, acetato tricloroacetato, paratoluensulfonato amónicos, o sales de dichos ácidos de protonos con
10. aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas tal como metilamina, etilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, ciclohexilamina, anilina, morfolina, piperidina,
15. piridina, piperacina, etilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetractilpentamina o polietilaminas. Además pueden utilizarse resinas de intercambio aniónico tal como poliaminas reticuladas y salificadas con los ácidos protónicos orgánicos o inorgánicos antes citados.
20. gánicos antes citados.

Los catalizadores pueden utilizarse solos o en mezcla.

- En ciertos casos puede ser preferible utilizar mezclas de catalizadores tal como mezclas de  $\text{CaCl}_2$  o
25.  $\text{ZnCl}_2$  con ácidos protónicos o con sales amónicas de ácidos protónicos, tal como una mezcla de  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$  o  $\text{ZnCl}_2\text{-HCl}$ . Las sales de Ca o Zn favorecen la separación del agua de reacción y simplifican la separación de la triacetonamina de la mezcla
30. reaccional.

La triacetonamina puede aislarse siguiendo

procedimientos conocidos, por ejemplo mediante destilación o mediante cristalización en forma de hidrato. En ciertos casos es posible utilizar directamente, en reacciones subsiguientes, la triacetonamina bruta obtenida mediante simple separación por destilación de la acetona sin reaccionar y aquellos sub-productos de la reacción que son más volátiles que la triacetonamina.

El presente invento se ilustrará mejor mediante algunos ejemplos de preparación de triacetonamina de conformidad con el invento que se exponen a continuación, siendo estos ejemplos puramente ilustrativos y no limitativos.

#### EJEMPLO 1.

Se calienta a 80-85°C durante seis horas en una autoclave una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 440 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  granular y 150 g de amoníaco gaseoso (8,81 moles).

Después de este periodo se separa la fase acuosa caliente, se destila la acetona sin reaccionar de la fase orgánica, y se enfría el residuo a 0°C durante cuatro horas.

Se precipita el hidrato de triacetonamina cristalino y se separa mediante filtración.

Se obtienen 615 g de hidrato de triacetonamina (punto de fusión 58-60°C), igual a un rendimiento del 72% de la acetona convertida.

#### EJEMPLO 2.

Se calienta a 80-85°C durante seis horas en una autoclave una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 160 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  granular, 60 g de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  y 150 g de amoníaco gaseoso (8,8 moles).

Después de este periodo se separa la fase acuosa y se separan por destilación la acetona sin reaccionar y los sobrenadantes.

El residuo está constituido por 741 g de 5. hidrato de triacetonamina con una pureza medida según cromatografía gaseosa del 89,2% (rendimiento con respecto a la acetona convertida: 70%).

El producto puede purificarse ulteriormente o utilizarse tal cual en muchas síntesis orgánicas.

10. EJEMPLO 3.

Se calienta en una autoclave durante cuatro horas a 80°C una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 160 g de cloruro cálcico granular dihidrato, 60 g de nitrato amónico y 150 g de amoníaco (8,8 moles). Se 15. separa la fase acuosa formada en la reacción mientras que está caliente y luego se separa la acetona sin reaccionar de la fase orgánica mediante destilación. Se enfría el residuo a 0°C durante cuatro horas. Se obtienen 875 g de hidrato de triacetonamina con la filtración. Rendi- 20. miento con respecto a la acetona convertida: 75%.

EJEMPLO 4.

Se trata una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles) y 160 g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  con 150 g de amoníaco gaseoso (8,8 moles) en una autoclave durante cuatro 25. horas a 60°C. Después de la separación de la fase acuosa la fase orgánica contiene 795 g de triacetonamina que se separa mediante enfriamiento como en el ejemplo 1.

Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 70%.

30. EJEMPLO 5.

Se trata una mezcla de 3500 g de acetona

(60,3 moles), 150 g de cloruro de zinc y 50 cc de ácido clorhídrico al 37% con 150 g de amoníaco gaseoso (8,8 moles) en una autoclave, manteniéndose la temperatura a 70-75°C durante cuatro horas. La mezcla reaccional obtenida

5. contiene 515 g de triacetonamina que puede separarse tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 68%.

EJEMPLO 6.

10. Se calienta en una autoclave durante cinco horas y a 75-80°C una mezcla de 5000 g de acetona (86,2 moles), 100 g de cloruro amónico y 200 g de amoníaco gaseoso (11,7 moles). La mezcla contiene 1142 g de triacetonamina, que puede separarse tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 73%.

EJEMPLO 7.

Se calienta durante cuatro horas a 60-65°C una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 70 g de nitrato amónico y 130 g de amoníaco gaseoso (7,6 moles).

20. Se enfría la mezcla a 20°C, se le adicionan 50 g de hojuelas de NaOH, se agita durante 30 minutos a 20-25°C y se separa la fase acuosa.

25. Se obtiene una solución conteniendo 810 g de triacetonamina, que se separa de la mezcla reaccional mediante destilación. El producto destilado (punto de fusión 75-78°C/5 mm de Hg, punto de fusión 35-36°C) tiene una pureza mediante cromatografía gaseosa del 99%.

Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 70%.

30. EJEMPLO 8.

Se calienta en una autoclave a 80-85°C,

durante seis horas, una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 150 g de cloruro cálcico granular dihidrato, 50 g de nitrato amónico y 130 g de amoníaco gaseoso (7,6 moles).

5. Se separa la fase acuosa y se separa por destilación la acetona, y se adicionan 1000 cc de benceno. La solución obtenida, conteniendo 857 g de triacetonaína, se lava con una solución al 50% de hidrato sódico, se deshidrata con sulfato sódico anhidro, se filtra y se destila. La triacetonaína destilada tiene una pureza medida mediante cromatografía gaseosa al 98,7%.

Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 73%.

EJEMPLO 9.

15. Se calienta en una autoclave, durante seis horas a 60-65°C, una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 60 g de nitrato amónico y 150 g de amoníaco gaseoso (8,8 moles). Después de enfriamiento a la temperatura del ambiente se adicionan 50 g de hojuelas de NaOH, se agita la mezcla durante 30 minutos a 20-25°C y se separa la fase acuosa. La solución obtenida contiene 833 g de triacetonaína, que se separa como en el ejemplo 1.

Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 76%.

25. EJEMPLO 10.

- Se calienta en una autoclave durante seis horas a 60-65°C una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 70 g de cloruro amónico y 230 g de amoníaco (13,5 moles). Después de enfriamiento a la temperatura del ambiente se adicionan 100 g de una solución acuosa al 50% de hidrato sódico, se agita la mezcla durante 30 minutos

a 20-25°C y se separa la fase acuosa.

La solución obtenida contiene 767 g de triacetonaamina, que se separa mediante destilación.

Rendimiento con respecto a la acetona

5. convertida: 71%.

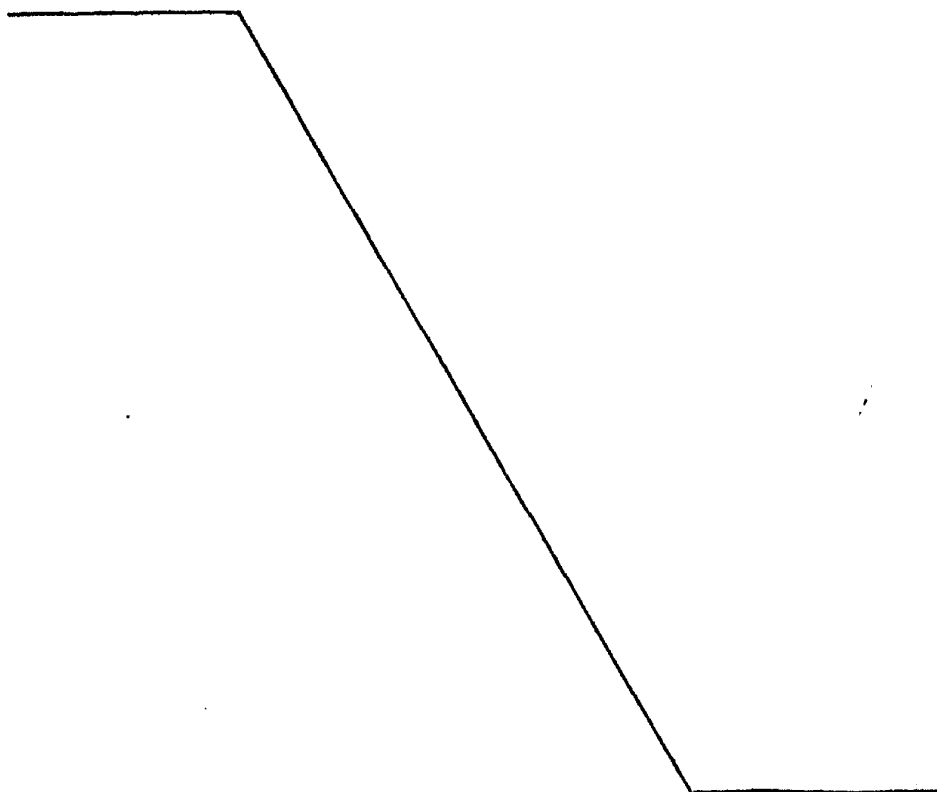
EJEMPLO 11.

Se calienta en una autoclave a 80-85°C, durante seis horas, una mezcla de 3500 g de acetona (60,3 moles), 150 g de cloruro cálcico granular dihidrato, 50 g de nitrato amónico y 230 g de amoníaco gaseoso (13,5 moles).

Después de separar la fase acuosa mientras está caliente se trata la mezcla reaccional, conteniendo 815 g de triacetonaamina, como en el ejemplo 1 para separar la triacetonaamina en forma de su hidrato.

15. Rendimiento con respecto a la acetona convertida: 73%.

- . -



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1.- Un procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, a partir de amoníaco y acetona, caracterizado porque la acetona y el amoníaco se hacen reaccionar en una sola etapa durante un tiempo de 2 a 8 horas en una relación molar acetona:amoníaco de 20:1 a 4:1, a una temperatura de 50° a 120°C y a una presión de 1 a 50 atmósferas, en presencia de 0,001 - 0,1 moles de catalizadores ácidos por mol de acetona utilizada en la reacción.

15. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque los catalizadores ácidos citados se eligen del grupo constituido por ácidos Lewis, ácidos protónicos orgánicos o inorgánicos, sales de ácidos protónicos con amoníaco o aminas, o resinas de intercambio aniónico.

20. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la acetona que participa en la reacción opcionalmente se sustituye parcialmente por sus productos de condensación tal como óxido de mesitilo, diacetona-alcohol, diacetona-  
25. mina, acetonina, forona o triacetondiamina.

- 4.- Un procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona.

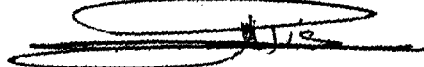
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y  
30. escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a

29 MAR. 1979

JAIMÉ ISERIN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO

mm