



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101989900087389
Data Deposito	02/11/1989
Data Pubblicazione	02/05/1991

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO DI PREPARAZIONE DI 3-CIANO-3, 5, 5'-TRIMETIL-1-CICLOESANONE .
--

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di sintesi di β -cianochetoni, in particolare di 3 ciano-3,5,5' trimetil-1-cicloesano a partire da isoforone e cianuri alcalini o loro soluzioni.

Il 3-ciano-3,5,5'trimetil-1-cicloesano è il precursore chimico di una importante sostanza, l'isoforondiammina, notoriamente utilizzata quale induritore di resine epossidiche e quale monomero nella sintesi di resine poliuretatiche e poliammidiche.

Metodi generali di preparazione dei cianochetoni che prevedono l'addizione 1,4 dell'acido cianidrico al chetone α, β -insaturo sono noti. La reazione viene solitamente condotta in presenza di quantità catalitiche di sostanze alcaline in grado di formare ioni-cianuro. L'utilizzo dell'acido cianidrico, non sempre facilmente disponibile, comporta problemi di manipolazione a causa del suo carattere altamente tossico.

Nonostante quindi i buoni risultati ai quali è possibile pervenire con l'acido cianidrico, non di meno si è cercato di utilizzare direttamente le più maneggevoli soluzioni di cianuro che però penalizzano i tempi e le rese di reazione.

Nella domanda di brevetto europeo EP 0028179 si è cercato di migliorare i rendimenti della sintesi, mediante

un sistema bifasico. Tale domanda di brevetto prevede un procedimento in cui si mette a contatto la soluzione organica di isoforone con la soluzione acquosa di cianuro in presenza di quantità catalitiche di un agente di trasferimento di fase quale ad esempio sali di ammonio o fosfonio quaternari. Rese e tempi di reazione risultano discreti, ma le quantità di cianuro necessariamente impiegate in fortissimo eccesso rispetto alla richiesta stechiometrica fanno sì che il procedimento sia poco facilmente applicabile su scala industriale. Infatti tale sistema di sintesi oltre che risultare economicamente negativo, crea notevoli problemi di inertizzazione degli effluenti.

Sino ad ora si poteva quindi sintetizzare il 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesanone da isoforone e cianuro in maniera conveniente solo ricorrendo a grandi eccessi di cianuro.

Un oggetto della presente invenzione è un procedimento di preparazione di 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesanone a partire da isoforone e quantità stechiometriche di cianuro, in maniera da risultare economicamente più vantaggioso.

Il procedimento viene opportunamente realizzato conducendo la reazione di idrocianurazione dell'isoforone con cianuro alcalino omogeneamente in soluzione acquoso-organica, alimentando contemporaneamente in modo graduale

opportune quantità di acido inorganico tali da realizzare nel corso della reazione condizioni di basicità corrispondenti a pH misurati, decrescenti continuamente come descritto di seguito.

Più in particolare uno degli oggetti della presente invenzione è un procedimento di preparazione di 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesanoone mediante reazione di isoforone con un cianuro alcalino, caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata a partire da isoforone e quantità equivalenti di cianuro, in una soluzione omogenea acqua-solvente organico, ad una temperatura tra 20°C e la temperatura di riflusso e mantenendo un pH tra 14 e 8 mediante un'aggiunta graduale durante la reazione di un acido inorganico.

I solventi organici, idonei al processo proposto, devono essere sostanzialmente inerti, altamente polari e miscibili con l'acqua.

Rispondono a tali requisiti generalmente sia i solventi protici, quali gli alcoli metilico o etilico, sia i solventi dipolari aprotici quali tetraidrofurano, diossano, N-metile-2-pirrolidone, N,N'-dimetilformammide, N,N'-dimetilacetammide, ecc.

Particolarmente preferiti sono i solventi aprotici per la loro limitata azione solvatante nei confronti dell'anione cianuro cui corrisponde maggior reattività e

conseguentemente velocità di reazione più elevata.

I cianuri utilizzabili secondo l'invenzione sono tutti quelli solubili in acqua, preferibilmente i cianuri di metalli alcalini, quali quelli di sodio o di potassio. Convenientemente si potranno usare le soluzioni acquose di cianuro sodico stabilizzato offerte commercialmente a concentrazioni attorno al 30-35%.

Il rapporto ponderale acqua:solvente potrà variare in dipendenza anche del tipo di liquido organico utilizzato tra 0,1:1 e 2:1, preferibilmente tra 0,5:1 e 1:1.

Una delle caratteristiche del procedimento secondo l'invenzione è come innanzi detto la graduale alimentazione nel corso della sintesi di una sostanza acida in modo da effettuare un controllo di pH, che deve scendere continuamente da un valore iniziale compreso nell'intervallo tra 14 e 11, preferibilmente tra 12 e 11, ad un valore di fine reazione compreso tra 8 e 9, preferibilmente tra 8,5 e 9, in un tempo di alimentazione tra 1 e 4 ore, preferibilmente tra 2 e 3 ore. Raggiunto il pH finale la reazione viene completata a riflusso per altre 2-3 ore. Nel procedimento conforme all'invenzione, il controllo di alcalinità viene effettuato come già detto alimentando con acidi forti inorganici come acido fosforico od acido solforico. Si impiega secondo l'invenzione un rapporto molare di acido inorganico rispetto al cianuro alcalino

dipendente dalle sue forze e dalla sua basicità: tale rapporto viene mantenuto tra 0,8 e 1,2, preferibilmente tra 0,95 e 1,05, nel caso di acido monobasico forte; tra 0,4 e 0,6, preferibilmente tra 0,45 e 0,55, nel caso di acido bibasico forte (es. acido solforico); tra 0,25 e 0,85, preferibilmente tra 0,50 e 0,70, nel caso di acido tribasico. In particolare si dà preferenza però all'acido fosforico sia per il suo migliore effetto tampone, sia soprattutto per una caratteristica conseguenza del suo uso.

La Richiedente ha infatti sorprendentemente scoperto che operando con quantità di acido fosforico in rapporti molari, rispetto al cianuro alcalino, compresi tra 0,4 e 0,8, preferibilmente tra 0,55 e 0,65, è possibile ottenere i sali di neutralizzazione in forma fluida.

Questa circostanza permette di separare la fase organica, contenente il 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesanoone dalla fase acquosa salina per semplice smiscelamento, senza ricorrere alla più onerosa operazione di filtrazione, inevitabile nel caso si utilizzino altri acidi inorganici.

Le temperature alla quale si fa avvenire la reazione di sintesi possono spaziare tra limiti piuttosto ampi compresi tra le temperature ambientali (20°C) e le temperature di incipiente riflusso della soluzione, ma solitamente si preferisce operare nell'intervallo compreso tra 60 e 120°C,

o meglio ancora 80-100°C. Basse temperature infatti allungano eccessivamente i tempi di idrocianurazione mentre di contro temperature elevate possono privilegiare reazioni secondarie (condensazione, addizione, idrolisi, ecc).

Un ulteriore oggetto della invenzione è la eliminazione di effluenti altamente tossici, la cui inertizzazione richiederebbe aggravii di costi e creerebbe comunque ulteriori problemi di natura ecologica connessi allo smaltimento delle sostanze reflue conseguentemente ottenute.

Il procedimento che forma un oggetto della presente invenzione presenta inoltre altri vantaggi quali la possibilità di operare con impianti di modeste dimensioni e di costo limitato e di richiedere semplici operazioni di tecnica industriale.

I tempi complessivi di reazione possono variare tra 1 e 6 ore, preferibilmente tra 3 e 4 ore.

Un metodo opportuno di effettuare il procedimento secondo l'invenzione, senza con ciò limitarlo in alcun modo, è il seguente: Si caricano nel reattore inizialmente l'isoforone, il solvente organico prescelto e la soluzione acquosa al cianuro. Si riscalda rapidamente alla temperatura di reazione e contemporaneamente si avvia l'alimentazione dell'acido inorganico utilizzato mediante pompa dosatrice. La portata viene regolata in modo da mantenere durante la reazione condizioni di pH decrescenti.

Più opportunamente si opera in un intervallo di pH compreso tra 11 e 8,5. Infine, a reazione esaurita, si acidifica rapidamente la basicità residua sino a raggiungere un pH leggermente acido (5-6) e si procede alla filtrazione della parte dei sali presenti in sospensione. Quando invece, secondo la realizzazione preferita, si utilizza acido fosforico, come già detto, si ottengono solo fasi liquide ed i sali vengono eliminati semplicemente con l'operazione di smiscelamento.

Si sottopone per ultimo la soluzione contenente il 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesano a distillazione, preferibilmente conducendola in due stadi.

In un primo stadio a pressione ambiente, o meglio parzialmente ridotta, si allontanano l'acqua e il solvente, riciclabile ad una successiva operazione di sintesi, mentre in un secondo stadio a pressione residua estremamente ridotta si rettifica il prodotto.

Le rese in 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesano si aggirano attorno all'80% del teorico, ma recuperando e riciclando più volte in una forma preferita del procedimento, la frazione di isoforone non reagito, le rese raggiungono senza difficoltà il 90% del teorico.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è il 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesano ottenuto secondo il procedimento sopra descritto.

I seguenti esempi sono dati per meglio illustrare, ma non limitare l'oggetto della invenzione. Le parti (p) sono parti in peso se non diversamente indicate.

ESEMPIO 1

In un reattore di 3000 parti volume, munito di agitatore meccanico, termometro, refrigerante a ricadere, sonda misuratrice del pH, vengono caricati 553 p di isoforone 600 p di N,N'dimetilformammide e 600 p di soluzione acquosa di cianuro sodico al 34%.

Si inizia a riscaldare rapidamente in modo da elevare la temperatura a 90°-92°C e contemporaneamente ad inviare nel reattore mediante una pompa dosatrice H_3PO_4 85% con portata di circa 85 p/h.

Dopo due ore si ferma l'alimentazione dell'acido, si eleva la temperatura a 104-105°C e si lascia completare la reazione per altre due ore. Il valore del pH misurato alla partenza (circa 11,8) scende regolarmente nel corso della acidificazione stabilizzandosi attorno a 9 al momento della fermata del flusso acido e a 8,5 dopo il completamento della reazione.

Dopo quindi un tempo totale di quattro ore, si porta rapidamente con un'ulteriore aliquota di H_3PO_4 il pH a 5,5 determinando in tal modo la completa solubilizzazione del fosfato sodico che era progressivamente precipitato nel corso della reazione. Il totale consumo di acido fosforico

85% risulta alla fine essere di 270 p. Fermando l'agitazione il miscuglio di reazione smiscela senza difficoltà, formando due fasi liquide. Lo strato inferiore di elevata densità, superiore a 1,5, viene facilmente scaricato dal fondo del reattore alla temperatura di 80°C. Lo strato superiore, contenente il 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesano, viene poi sottoposto a distillazione su colonna Vigreux di pochi piatti. In un primo stadio alla pressione assoluta di 20-30 mbar e sino alla temperatura massima di 100°C, si allontanano acqua, DMF (dimetilformammide) e frazioni bassobollenti. In un secondo stadio si riduce ulteriormente la pressione a 1-3 mbar e dopo una prima frazione liquida di circa 50 p, costituita principalmente da isoforone e 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesano si raccolgono, nell'intervallo di temperatura compreso tra 100 e 120°C, 533 p di prodotto cristallino. Le analisi I-R e H.P.L.C. confermano trattarsi di 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesano al 97% cui corrisponde una resa del 78%.

ESEMPIO 2

Si ripete la sintesi con le stesse modalità seguite per l'esempio 1, ma modificando la natura della carica iniziale. In questo caso, circa 85% della DMF, viene sostituita da una miscela di riciclo, proveniente dalla preparazione dell'esempio precedente e costituita dalla DMF distillata e dalla prima frazione del secondo stadio di rettifica. In

particolare vengono riciclati 450 g di DMF e 50 g di frazione liquida.

Dopo le usuali operazioni di distillazione, si ottengono nuovamente 52 g di frazione liquida e 611 g di prodotto cristallino.

L'analisi H.P.L.C. conferma ancora un titolo del 98%.

L'esempio pertanto dimostra che il rendimento globale, in condizione di riciclo, si eleva senza difficoltà al 90%.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di preparazione di 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesanonone mediante reazione di isoforone con un cianuro alcalino, caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata a partire da isoforone e quantità equivalente di cianuro in una soluzione omogenea acqua-solvente organico ad una temperatura tra 20°C e la temperatura di riflusso e mantenendo un pH tra 14 e 8 mediante un'aggiunta graduale durante la reazione di un acido inorganico.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il pH, durante la reazione, scende da un valore iniziale compreso tra 14 e 11 ad un valore di fine reazione compreso tra 8 e 9.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il pH durante la reazione scende durante la reazione da un valore iniziale compreso tra 12 e 11 ad un valore di fine reazione compreso tra 8,5 e 9.

4. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il tempo di alimentazione graduale dell'acido inorganico è compreso tra 1 e 4 ore.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il tempo di alimentazione

dell'acido è compreso tra 2 e 3 ore:

6. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra 60° e 120°C.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che la temperatura è compresa tra 80° e 100°C.

8. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che dopo avere raggiunto il pH finale, la soluzione di reazione viene mantenuta per altre 2-3 ore alla temperatura di riflusso.

9. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il solvente organico è altamente polare e sostanzialmente inerte ai componenti presenti durante la reazione.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il solvente organico è almeno uno scelto nel gruppo costituito da alcol metilico, alcol etilico, tetraidrofurano, diossano, N-metile-2-pirrolidone, N,N'-dimetilformammide e N,N'-dimetilacetammide.

11. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale acqua:solvente organico, è compreso tra 0,1:1 e 2:1.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11,

caratterizzato dal fatto che tale rapporto è compreso tra 0,5:1 e 1:1.

13. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che quale acido inorganico viene impiegato acido fosforico e/o acido solforico.

14. Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui viene impiegato un rapporto molare acido inorganico/cianuro da 0,25 a 1,2.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che nel caso di impiego di acido fosforico il rapporto molare acido fosforico:cianuro alcalino è compreso tra 0,4 e 0,8.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che tale rapporto molare è compreso tra 0,55 e 0,65.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che nel caso di impiego di acido solforico, il rapporto molare acido solforico:cianuro alcalino è compreso tra 0,4 e 0,6, preferibilmente tra 0,45 e 0,55.

18. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni da 1 a 13, 15 o 16, caratterizzato dal fatto che a reazione esaurita la basicità residua viene acidificata rapidamente sino a raggiungere un valore pH di

5-6 e i sali presenti in sospensione vengono separati
mediante filtrazione.

19. 3-ciano-3,5,5'-trimetil-1-cicloesanoone ottenuto
secondo il procedimento rivendicato e/ descritto.

Il Mandatario
dr. Ing. Francesco FELISATI
Iscrizione all'Albo No. 428

INTERNAZIONALE BREVETTI s.r.l.

