



193293

193293

H/V.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de un apatente de invención por veinte años en España, por: "Procedimiento para la obtención de oximas difícilmente o nada solubles en agua", a favor de la firma, Inventas A.G. für Forschung und Patentverwertung, residente en Luzern (Suiza) Haldenstr, 23.-

=====

La obtención de oximas difícilmente o nada solubles se realiza preferentemente haciendo reaccionar oxocombinaciones (cetonas o aldehídos) con disoluciones acuosas de sales de la hidroxilamina, neutralizando simultáneamente el ácido existente dejado libre en la transformación y el que pudiera existir en la disolución de sal de hidroxilamina, por ejemplo al emplear directamente una disolución acuosa de sulfato de hidroxilamina, diluída y obtenida por la síntesis Raschig. Para obtener las oximas con buen rendimiento y elevada pureza, es necesario un exceso de sal de hidroxilamina sobre la cantidad teórica. Por eso

6

10

193293

2.-



5 se mezcla la oxocombinación con un exceso de la disolución acuosa de sal hidroxilamínica y se neutraliza mezclando íntimamente hasta casi reacción neutra. Debe evitarse lo mas posible la precipitación de sales al neutralizar; por eso solo pueden emplearse medios fijadores de ácido, que con el ácido de la sal hidroxilamínica formen sales bastantes solubles. Si se trabaja, como es usual, con sulfato de hidroxilamina, entonces es el amoniaco un neutralizador adecuado, pues la solubilidad del sulfato amónico en agua es muy grande. La oximación puede realizarse en frío o en caliente.

10. Cuando se obtienen oximas sólidas con un punto de fusión inferior a 100° C, se trabaja preferentemente a temperaturas superiores al punto de fusión, pues no solo resulta más rápida la oximación en caliente, sino que también las oximas se separan en forma cerrada. Pero a veces el caldeo resulta desfavorable sobre

15 la pureza de las oximas, de modo especial cuando al final de la oximación se alcanza el punto neutro o incluso se sobrepasa. De aquí que para la pureza de las oximas sea conveniente separarlas de un medio débilmente ácido. Si al final de la oximación la mezcla reaccionante es demasiado ácida, entonces las oximas contienen todavía pequeñas cantidades de la oxocombinación utilizada

20 con el material de partida, lo que en muchos casos es inconveniente e incluso perjudicial, especialmente en la ulterior elaboración de la oxima mediante la transposición Beckmann. Por eso hasta el presente en la preparación de las oximas se ha debido trabajar

25 con un gran exceso en sal hidroxilamínica y vigilando cuidadosamente las condiciones de la transformación.

30 El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de oximas difícilmente o nada solubles en agua por reacción de oxocombinaciones con disoluciones de hidroxilamina neutralizando el ácido formado, en el cual la oximación de la oxocombi-



193293

nación se realiza en varias fases con la cantidad equivalente de disolución de sal hidroxilamínica casi neutra, de modo que en la última fase exista un exceso de sal hidroxilamínica.

5 Con preferencia la reacción se realiza en circulación y contracorriente, de modo que en una primera fase la oxocombinación nueva reaccione con una disolución de sal hidroxilamínica ya parcialmente consumida, y por el contrario la correspondiente mezcla de oxocombinación y combinación oxímica se haga reaccionar en una segunda fase con disolución nueva de sal de hidroxilamina.

10 En otra variante del procedimiento, cada una de las dos fases de reacción pueden subdividirse además en una fase con reacción ácida más fuerte y en otra con reacción casi neutra. Con preferencia el pH de las mezclas de reacción se mantiene lo más posible entre 3, 5 y 6.

15 Se recomienda mantener la temperatura durante la oximación algo por encima del punto de fusión de la oxima hidratada.

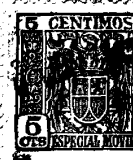
20 Se obtienen las oximas con excelente rendimiento y elevada pureza, aun sin emplear un exceso de sal hidroxilamínica, en especial de sulfato de hidroxilamina, cuando se ejecuta la oximación con disoluciones casi neutras de sal hidroxilamínica, escalonadamente en circulación y en contracorriente.

25 En la primera etapa una disolución casi neutra de sal hidroxilamínica, empleada ya para la oximación y por tanto parcialmente gastada, se hace reaccionar con nueva oxocombinación y se neutraliza la mezcla emulsionando bien hasta reacción débilmente ácida al congo. Así se obtiene por un lado una disolución acuosa, por ejemplo disolución de sulfato, cuyo contenido de hidroxilamina se agota y que por tanto ya no puede emplearse más para otra oximación, y por otro lado, una oxocombinación en parte oximada, o sea una mezcla de oxima y de la cetona o aldehído

30

193293

4.-



correspondiente. En la segunda etapa se hace reaccionar del mismo modo esta oxocombinación parcialmente oximada con disolución nueva y en exceso de sal hidroxilamínica. Aquí se obtiene por un lado una disolución de sal hidroxilamínica todavía no consumida y que se emplea nuevamente para la primera etapa del procedimiento, y por otro lado, oxima pura de color claro en gran rendimiento. Como con este método de trabajo la oximación se termina en presencia de un grandísimo exceso de sal hidroxilamínica, la oxocombinación empleada se transforma totalmente, esto es, la oxima está libre de todo material de partida inalterado.

La disolución de sal hidroxilamínica de la oximación se pone a un pH de 5,5-6 por neutralización con amoníaco u otros medios neutralizadores de los ácidos, la oximación se termina también con este pH. El tiempo de esta oximación depende del valor de la emulsión de las dos fases o etapas entre sí y siendo buena la emulsión, puede ser muy breve; con preferencia se le calcula de modo que la neutralización no se realice con mayor rapidez de la con que se forma la oxima.

Durante la oximación se recomienda mantener la temperatura un poco por encima del punto de fusión de la oxima hidratada.

Cuando se trabaja del modo explicado en dos etapas principales, es conveniente subdividir todavía cada una de estas dos etapas, y esto en una con reacción ácida algo más fuerte, y en otra con reacción casi neutra. En el dibujo adjunto se ha explicado más esquemáticamente este método de trabajo.

La instalación se compone de cuatro depósitos de agitadores 1, 2, 3 y 4 y de dos dispositivos separadores 5 y 6. La oxocombinación nueva entra por 7, la disolución nueva de sal hidroxilamínica por 8, el amoníaco por 9 y 10 en la instalación. La oxima pura se extrae de la instalación por 11 y la disolución sa-

193293

5.-



lina gastada (disolución de sulfato) por 12. En el depósito de agitador 1 la disolución nueva de sulfato de hidroxilamina con un pH de 3,5-6 se hace reaccionar con la oxocombinación parcialmente oximada, descendiendo el pH de la mezcla a próximamente 2,5-3.

5 La mezcla pasa al depósito de agitador 2, en el que por neutralización con amoníaco se lleva el pH nuevamente a 3,5-6. La masa se descompone luego en el dispositivo separador 5 en oxima pura hidratada y en una disolución todavía no consumida de sulfato de hidroxilamina. Esta disolución se hace reaccionar con la oxocombinación de refresco en el depósito de agitador 3 con un pH de 10 2,5-3 e inmediatamente en el depósito 4 con pH de 3,5-6 y en el dispositivo separador 6 se separa la masa obteniéndose una disolución de sulfato agotada y una oxocombinación parcialmente oximada, que luego se sigue tratando en el depósito de agitador 1.

15 Con este método continuo de oximación puede también conducirse en circulación la disolución de sulfato de hidroxilamina parcialmente gastada.

También con este método continuo de trabajo se obtienen las oximas casi incoloras y libres de material de partida inalterado. Los rendimientos, con indiferencia de que se trabaje dis- 20 continua o continuamente, son de unos 99 %, calculados por la oxocombinación empleada.

Las partes ponderales y volumétricas indicadas en los siguientes ejemplos, se refieren a litros y kilogramos.

25 EJEMPLO 1:

1.700 volúmenes de disolución de sulfato de hidroxilamina con un contenido de 100,7 g/l se tratan con amoníaco en un recipiente con agitador, hasta que el pH sea de 4,5 y a 55-70° C se emulsionan bien con 233 partes en peso de una mezcla de partes

193293

6.-



aproximadamente iguales de ciclohexanona y ciclohexanonoxima, con lo que el pH desciende a 2,7. A continuación durante una hora y agitando se introduce amoniaco, hasta que el pH sea nuevamente de 4,5, dejando subir la temperatura de la mezcla hacia el final a 85° C. Luego la mezcla se descompone en caliente en dos capas. Se obtienen 235,7 partes en peso de ciclohexanonoxima de color claro y como capa oleosa, la cual ya no huele a ciclohexanona y contiene todavía 5 % de agua próximamente. Como capa acuosa se obtienen 1740 volúmenes de una disolución de sulfato de hidroxilamina parcialmente consumida, que por litro contiene todavía 53,3 g del sulfato. Esta disolución se mezcla en un segundo recipiente de agitador a 65-70° C con 211 partes en peso de ciclohexanona al 96,8 % y después a igual temperatura se neutraliza con amoniaco dentro de una hora, hasta que el pH es de 4,5. Luego se separan las capas. Se obtienen 233 partes en peso de ciclohexanona parcialmente oximada, que se emplea para una nueva carga, y una disolución de sulfato agotada.

En lugar de la ciclohexanona se pueden hacer reaccionar de modo conveniente otras cetonas y aldehidos, que forman oximas difícilmente o nada solubles en agua.

EJEMPLO 2:

1700 volúmenes de disolución de sulfato de hidroxilamina con un contenido de 100,7 g/l se neutralizan con amoniaco hasta un pH de 4,5 y a 55° C se mezclan bien con 200 partes en peso de una mezcla de partes próximamente iguales de ciclopentanoxima y ciclopentanona; en el espacio de una hora se neutraliza luego la masa con amoniaco hasta un pH de 4,5. Después de descomponer la mezcla se obtienen 202 partes en peso de ciclopentanoxima con unos 6 % de agua. La disolución medio consumida de sulfato de hi-

193293

7.-



droxilamina se hace reaccionar, como se ha indicado en el ejemplo 1, con 180 partes en peso de ciclohexanona al 96 % y se obtienen 200 partes en peso de ciclohexanona semioximada, la cual se sigue trabajando como antes se ha descrito.

5

EJEMPLO 3:

1700 volúmenes de una disolución de sulfato de hidroxilamina neutralizado a un pH de 4,5 y con un contenido de 100,7 g/l se mezclan a 45° C con 266 partes en peso de una mezcla de partes próximamente iguales de cicloheptanonoxima y cicloheptanona y se neutraliza con amoníaco en el espacio de 1 hora hasta que el pH sea de 4,5. Después de separar, se obtienen 264 partes en peso de cicloheptanonoxima pura con unos 4 % de agua. La disolución semi-consumida de sulfato de hidroxilamina, se hace reaccionar, como se ha indicado en el ejemplo 1, con 241 partes en peso de cicloheptanona al 97 %. Se obtienen 266 partes en peso de cicloheptanona parcialmente oximada, que se sigue trabajando como al principio se ha explicado.

10

15

EJEMPLO 4:

En la instalación ilustrada en el adjunto dibujo y arriba descrita se trabajan por hora 1700 volúmenes de disolución de sulfato de hidroxilamina con un contenido de 100,7 g/l y un valor de pH de 4,5, y 200 volúmenes de ciclohexanona al 96,8 %. Los cuatro recipientes de reacción contienen cada uno próximamente 2.000 volúmenes de líquido. La temperatura en los depósitos de agitador es de 65-75° C. En los depósitos de agitador 1 y 3 el pH se ajusta a unos 2,7 y en los depósitos 2 y 4 se le mantiene a 4,5 introduciendo amoníaco.

20

25

Se obtienen por hora 240 partes en peso de ciclohexanon-

193293



8.-

xima pura de color claro con unos 5 % de agua y una disolución de sulfato agotada.

N O T A.-
=====

5 La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

10 1.- Procedimiento para la obtención de oximas difícilmente o nada solubles en agua por reacción de una oxocombinación con disolución de sal hidroxilamínica y neutralizando el ácido formado, caracterizado porque la oximación de la oxocombinación se realiza con la cantidad equivalente de disoluciones casi neutras de sal hidroxilamínica en varias etapas, de tal modo que en la última etapa exista un exceso de sal hidroxilamínica.

15 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la reacción se realiza en circulación y contracorriente, de tal modo que en la primera etapa se haga reaccionar la oxocombinación nueva con una disolución ya parcialmente consumida de sal de hidroxilamina, y en una segunda etapa la correspondiente mezcla de oxocombinación y combinación oxímica se haga reaccionar por el contrario con disolución nueva de sal hidroxilamínica.

20 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque cada una de las dos etapas de la reacción se subdivide además en una etapa con reacción ácida más fuerte y en otra con reacción casi neutra.

25 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado porque el pH se mantiene lo más posible entre 3,5 y 6.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,

193293

9.-



caracterizado porque durante la oximación se mantiene la temperatura un poco por encima del punto de fusión de la oxima hidratada.

6.- Procedimiento para la obtención de oximas difícilmente o nada solubles en agua.

5 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma se acompañan.

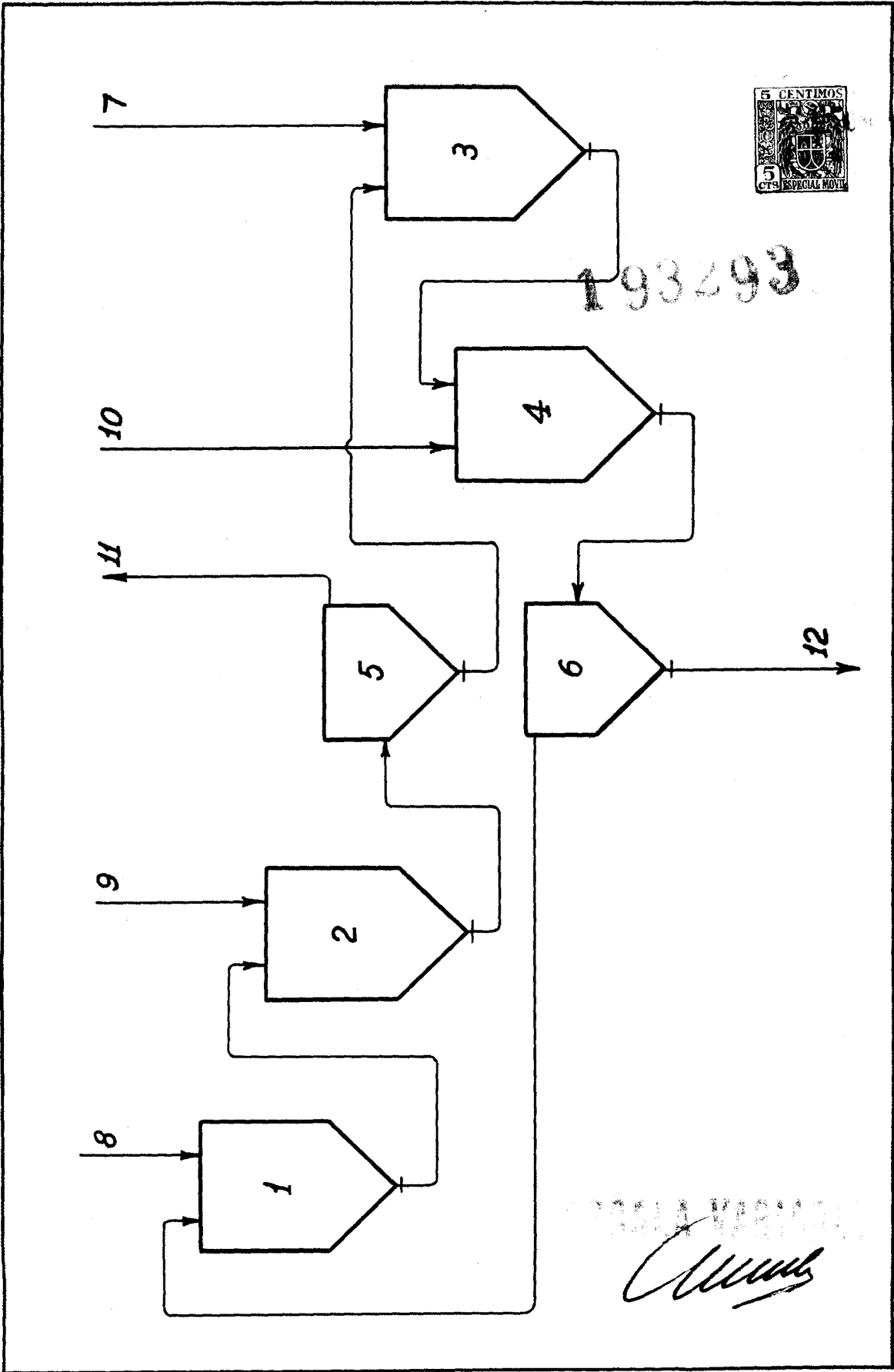
Consta esta memoria de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Junio de 1950.

193293



193293



193293
Alvarez