



P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

195702

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSPOSICION DE CETOXIMAS", a favor de Don Max Raeck Maesch, domiciliado en Barcelona, Paseo de San Gervasio, nº 157.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocida la transposición de cetoximas según Beckmann, a temperatura aumentada; generalmente se utiliza ácido sulfúrico al 70 a 90 por ciento, como medio que produce la transposición. Al efecto, favorece la presencia de agua reacciones secundarias indeseables, por ejemplo, la disociación de las oximas en las cetonas y la hidroxilamina; con un contenido en agua más elevado pueden saponificarse en parte, asimismo, las acidamidas formadas durante la transposición. A consecuencia del empleo de ácido sulfúrico acuoso, el procedimiento no puede llevarse a cabo en aparatos de hierro.

Ahora bien, se ha encontrado que se pueden eliminar dichas reacciones secundarias, prácticamente de un modo perfecto, si se efectúa la transposición a base de ácido sulfúrico aproximada o totalmente anhidro, o con Oleum. El ácido

1 95702



no debe contener en modo alguno más de un 2 por ciento de agua. El empleo de Oleum se recomienda, particularmente, en tonces, cuando se aplican oximas húmedas, en tal caso conviene determinar cantidad y concentración del Oleum, de manera

5. que el  $SO_2$ , contenido en el Oleum, es suficiente para formar con el agua contenida en la oxima, monohidrato de ácido sulfúrico. Para llevar a cabo el procedimiento, conforme al invento, puede disolverse las oximas, por ejemplo, acetonoxima, metilnonilcetonoxima, ciclohexanonoxima, metilciclohexanonoxima, 1- y 2-oxododecahidronaftalinoxima, en ácido sulfúrico de la concentración indicada, haciéndolas pasar, bajo agitación, en ácido sulfúrico calentado entre  $80-200^\circ$ , el cual fomenta como diluyente la eliminación del calor reaccional. En vez de ácido sulfúrico concentrado puede emplearse, asimismo, como diluyente, una solución propia, obtenida según
10. el procedimiento con arreglo al invento.
- 15.

Conviene trabajar de modo continuo, haciendo circular, mediante bomba, la solución que contiene una oxima ya transpuesta, haciendo entrar continuamente solución de oxima fresca en la misma, u oxima y ácido sulfúrico, o por separado una del otro en el mismo sitio, o en lugares distintos. Entonces se saca en otro sitio del ciclo la correspondiente cantidad de solución transpuesta. La temperatura de transposición más favorable para la transposición de la oxima aplicada, puede graduarse por conveniente dosificación de la solución de oxima introducida y/o por medio de enfriamiento exterior. En la mayoría de los casos, las temperaturas de transposición quedan situadas entre  $100$  y  $150^\circ$ . La solución puede ser, eventualmente, para la terminación de

20.

25.

30. la transposición, aun posteriormente calentada. No obstante,

1 95702



resulta el tiempo reaccional, la mayor parte de las veces, brevísimo, por ejemplo, de pocos minutos, de manera que se logran elevados rendimientos de período. Se puede trabajar en equipos de aparatos de hierro.

5. Si se alimenta la oxima y el ácido sulfúrico por separado al ciclo, entonces se economiza la preparación de la solución de oxima. Basta para la transposición con, aproximadamente, 1/2 a 1 mol de ácido sulfúrico sobre 1 mol de oxima, si bien se puede trabajar sin perjuicio, asimismo, con cantidades mayores de ácido. Ya que con el procedimiento, como se ha comprobado, prácticamente no se van presentando reacciones secundarias indeseadas, especialmente ninguna disociación de la oxima y ninguna saponificación de la amida o, respectivamente, del lactamo, formados, resultan los rendimientos excelentes.
10. Se ha utilizado para la transposición de o-metilciclohexanonoxima un ácido sulfúrico a sólo un 96.4 por ciento, con lo cual se ha obtenido un rendimiento muy elevado en producto de transposición. No obstante, no fué posible definir del comportamiento de esta oxima, o-substituida, ninguna norma general para el detalle que oximas de toda clase dan con empleo de ácido sulfúrico con un contenido en agua de, a lo sumo, un 2 por ciento, u Oleum, como agente de transposición, rendimientos esencialmente más buenos en productos de transposición que con empleo de ácido sulfúrico a un 96.4 por ciento, o en concentración aún más débil. Ante todo, no pudo preverse que con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico -tal como se mostró- va bajando la temperatura de transposición. Esto resulta de gran importancia, particularmente, para la realización técnica de la trans
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1 957 02

posición en envases de hierro.

EJEMPLO 1.

Se introduce en 500 partes en peso de una solución a base de 1 mol. de lactamo de ácido épsilon-amino-caproico en 1 mol de monohidrato de ácido sulfúrico, bajo enérgica agitación, a 140°, una solución de 550 partes en peso de ciclohexanonoxima en 500 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, manteniendo la temperatura constante mediante refrigeración. Al cabo de aproximadamente 30 minutos, cuando la transposición haya tenido lugar en su mayor parte, aún se calienta durante 10 a 15 minutos a 140°.

Seguidamente, se introduce la solución que acusa una ligera coloración parda, bajo agitación a 10-15°, en 2500 partes en peso de metanol. Por introducción de amoníaco, el ácido sulfúrico es precipitado como sulfato amónico. Este es separado por filtración, y lavado con metanol. La lejía madre y el metanol empleado para el lavado, son unidos y concentrados por evaporación. Por destilación del producto bruto es obtenido el lactamo del ácido épsilon-aminocaproico; después de la substracción de la cantidad de lactamo ya adicionado al principio, se calcula el rendimiento a un 96 por ciento de la teoría.

El lactamo puede obtenerse, asimismo, si la solución tratada es vertida en lejía alcalina acuosa bajo intenso enfriamiento y extracción de la solución acuosa mediante un disolvente apropiado, por ejemplo, cloroformo, o cloruro de etileno. Finalmente, se puede obtener el lactamo, también, por introducción de la solución que contiene el producto de transposición, en lechada de cal, separación por filtración del yeco precipitado, concentración por evaporación de la

1 957 02



solución acuosa del lactamo, y destilación del residuo de evaporación.

EJEMPLO 2.

5. En una solución de 100 partes en peso de épsilon-amino-caprolactamo en 100 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, se introduce bajo agitación enérgica a 110 a 120°, paulatinamente, 280 partes en peso de ácido sulfúrico al 98 por ciento; simultáneamente se adicionan 340 partes en peso de ciclohexanonoxima, eliminando el calor reaccional por refrigeración exterior. Una vez añadida toda oxima, se sigue agitando aún 20 minutos a 120°. Seguidamente se termina la elaboración de la mezcla de transposición del modo reseñado en el Ejemplo 1. En la destilación se obtiene 408 partes en peso de épsilon-aminocaprolactamo.

15. EJEMPLO 3.

Se hace afluir, a 110°, bajo enérgica agitación, una solución de 50 partes en peso de ciclohexanonoxima en 50 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, en 25 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, adicionando, seguidamente, a 130 a 140°, paulatinamente, otras 90 partes en peso de ciclohexanonoxima, luego se calienta todavía 1/2 hora a 130°, terminando la elaboración del modo indicado en el Ejemplo 1, obteniendo así, en muy buen rendimiento, el épsilon-aminocaprolactamo.

25. EJEMPLO 4.

115 partes de butilciclohexanonoxima (Punto de fusión 135°), son disueltas en 115 partes de monohidrato; la solución es introducida bajo agitación a 80-90°, bajo enfriamiento en 60 partes de monohidrato. Después de que la solución haya sido calentada aún breve tiempo a 110°, es vertida sobre

30.

195702



500 partes de hielo, y neutralizada con lejía de sosa al 35 por ciento. Los cristales segregados son separados por aspiración, lavados con agua, y secados. Se obtienen 112 partes del lactamo respectivo (butil-épsilon-amino-caprolactamo terciario), que recristalizado en éster acético funde a 157-158°.

EJEMPLO 5

60 partes de la oxima de la cis-beta-oxo-decahidronaftalina son disueltas en 50 partes de monohidrato e introducidas a 100-110° en 25 partes de monohidrato bajo agitación. Seguidamente se termina la elaboración del modo descrito en el Ejemplo 1, y se destila el producto bruto. Se obtienen 56 partes de una mezcla de los lactamos del ácido 1-amino-metil-ciclohexil-2-propiónico y del ácido 1-beta-amino-etil-ciclohexil-2-acético del punto de fusión 89 a 92° y punto de ebullición 154-155°, a 0.5 de presión.

EJEMPLO 6.

Se hace entrar en una solución de 50 partes de épsilon-amino-caprolactamo, en 50 partes de monohidrato, bajo agitación, a 70-90°, paulatinamente, 200 partes de Oleum al 10 por ciento, introduciéndose simultáneamente 210 partes de ciclohexanoxima. Después de terminada la reacción, se calienta aún 1/4 de hora a 110°. Seguidamente es diluida la solución mediante 600 partes de hielo, y neutralizada con lejía de sosa al 35%. El épsilon-amino-caprolactamo se va segregando como capa aceitosa que todavía contiene, aproximadamente, 34% de agua. La lejía inferior es separada sacudiendo con éster acético, y el residuo de éster acético es destilado, juntamente con la capa aceitosa. Se obtiene 250 partes de épsilon-amino-caprolactamo.



1 957 02

EJEMPLO 7.

100 partes en peso de dietilcetoxima son disueltas bajo refrigeración en 100 partes en peso de monohidrato.

Esta solución es introducida, bajo agitación y enfriamiento

5. a 115-125° en el transcurso de 1/2 hora en 30 partes en peso de monohidrato. Después de haber terminado la reacción, es vertida la solución sobre 150 partes en peso de hielo, y neutralizada con lejía de sosa al 34.5 por ciento.

Seguidamente se sacude la mezcla repetidas veces con éster

10. acético. Después de la evaporación del éster acético se destila el residuo a presión variada. Se obtienen 90 partes en peso de etilamida de ácido propiónico del punto de ebullición 111° a 18 mm. de presión.

EJEMPLO 8.

15. 25 partes en peso de metilnonilcetoxima son disueltas en 25 partes en peso de monohidrato, y transpuestas del modo descrito en el Ejemplo 7. Se obtienen 23 partes en peso de acetilnonilamina del punto de ebullición 153-155° a 4 mm. de presión, y del punto de solidificación 32°.

20. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variaciones, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse, empleando los aparatos más adecuados, proporciones, temperaturas y medios de reacción convenientes, por quedar  
25. todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



1 957 02

N O T A

Descrito el objeto de la presente patente, lo que se declara como no practicado ni divulgado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para la transposición de cetoximas, mediante ácido sulfúrico a temperatura aumentada, caracterizado porque se utiliza como agente de transposición, trióxido sulfúrico hidratado, que presenta, por lo menos, la intensidad de un ácido sulfúrico al 98 por ciento.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se lleva a cabo el procedimiento de un modo continuo, conduciendo, al efecto, la solución de la oxima, ya transpuesta, en ciclo, alimentándola continuamente de solución fresca de oxima en el trióxido sulfúrico hidratado, separando del ciclo la correspondiente cantidad de la oxima transpuesta.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se lleva a cabo el procedimiento de un modo continuo, conduciendo al efecto, la solución de la oxima ya transpuesta en ciclo, alimentándola continuamente de oxima fresca y trióxido sulfúrico hidratado fresco, por separado una del otro, separando del ciclo la correspondiente cantidad de solución de la oxima transpuesta.
20. 4ª.- Procedimiento para la transposición de cetoximas. Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de ocho hojas, escritas por una sola cara.
- 25.

Madrid, a 6 de diciembre de 1950.-

p.a.

JAIIME ISERN MIRALLER

P.P.