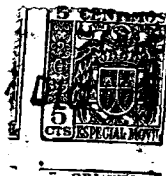


1 95715



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

195715

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ISOXIMAS", a favor de Don Max Raack Maesch, domiciliado en Barcelona, Paseo de San Gervasio, nº 157.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido, preparar las amidas cíclicas (isoximas), por la transposición según Beckmann, de oximas de las cetonas cíclicas. Como sea que esta transposición transcurre de un modo muy turbulento, ya ha sido propuesto hacer pasar en forma de corriente las soluciones de sulfato de oxima a través de tubos calentados, o similares, poco a poco, en una capa delgada. Con las soluciones empleadas hasta el presente, de las oximas en ácido sulfúrico intenso hasta concentrado, hacía falta para la transposición una temperatura de más de 100° C.

Se ha encontrado que basta con una temperatura, esencialmente más baja, para la transposición, si se lleva a cabo la transposición conforme al invento, en presencia de trióxido sulfúrico libre. La disminución de la temperatura reaccional, entre otras cosas, tiene una influencia favorable

195715



en el rendimiento de las isoximas. El efecto del trióxido de azufre libre es sorprendentemente intenso. Así, por ejemplo, en presencia de un por ciento de SO_2 libre, se presenta la transposición paulatinamente, ya a $27-30^\circ\text{C}$., siendo siempre muy acelerada por el calor reaccional que se va desarrollando. A una temperatura de $50-100^\circ\text{C}$., transcurre la transposición rapidísimamente. La temperatura puede ser, asimismo, mantenida más alta, sin tener que temer mayores pérdidas.

5.

10.

EJEMPLO 1

100 g. de ciclohexanonoxima son disueltos en 180 g de Oleum con 1 por ciento de trióxido de azufre libre bajo enfriamiento. Se hace fluir la solución mantenida fría con una velocidad de 2 gotas por segundo en un tubo de vidrio vertical de 20 mm de ancho. El tubo es calentado exteriormente mediante agua hervida, y conectado por debajo con una espiral calentada a 100°C ., donde es terminada la transposición. Seguidamente se trabaja la solución ulteriormente del modo usual. El rendimiento práctico alcanza, aproximadamente, el 90 por ciento del rendimiento teórico.

15.

20.

El procedimiento puede modificarse dentro del alcance del invento de modo variado. Así, por ejemplo, resulta posible, disolver la oxima cíclica en ácido sulfúrico más o menos concentrado, adicionando posteriormente suficiente cantidad de Oleum de elevado porcentaje, hasta que se obtiene el deseado exceso en trióxido de azufre. El calentamiento mismo puede efectuarse, ventajosamente, de modo que la solución de Oleum de oxima, es vertida paulatinamente bajo agitación en ácido sulfúrico, o respectivamente, solución de sulfato de isoxima, previamente calentados. Igualmente

25.

30.

495715



5. resulta posible, disolver la oxima solamente en un ácido con centrado y hacer afluir la solución originada paulatinamente bajo agitación en Oleum previamente calentado. En procedimiento ininterrumpido, que puede llevarse a cabo, de preferencia, en la disposición según la Patente suiza nº 237392, es adicionado Oleum de un modo continuo en el recipiente reaccional.

EJEMPLO 2

10. 12.7 g de suberonoxima son disueltos en 25 g de ácido sulfúrico concentrado bajo enfriamiento mediante hielo. Seguidamente son adicionados, en porciones, 5 g de Oleum, al 60 por ciento, bajo continua agitación y bajo intenso enfriamiento. La solución fría es introducida, gota a gota, en una probeta de paredes gruesas. La probeta es provista de un agitador pequeño y calentada exteriormente mediante 15. baño maría hirviendo. Después de incorporada toda la cantidad se continúa aún el calentamiento durante 10 minutos. Después del enfriamiento se vierte la solución sobre hielo, neutralizándola con sosa a pH 7, y sacudiéndola ocho veces con 20. cada vez 10 cm³ de cloroformo. El extracto de cloroformo se seca con sulfato sódico calcinado y filtrado. Después de la separación por destilación del cloroformo del baño maría, es redestilado el residuo bajo vacío. El rendimiento en suberonisoxina importa un 92 por ciento de la teoría.

EJEMPLO 3

25. 100 g de ciclohexanonoxima son cuidadosamente disueltos, bajo enfriamiento, en 150 g de ácido sulfúrico concentrado (al 97.7 por ciento) y, seguidamente, adicionados en porciones bajo agitación y enfriamiento intensivo a 30 g de 30. Oleum al 60 por ciento. La solución mantenida fría, fué in

195715



5. troducida gota por gota en un matraz, calentado exteriormente con acetona hirviente (56° C). La solución de oxima fué adicionada a gotas con una velocidad tal, que la temperatura en el matraz importó en cifras redondas 60° C. En esta operación fué agitado vehementemente el contenido de matraz y protegido de la humedad atmosférica mediante un tubito de cloruro cálcico. Después de la introducción de la solución entera fué calentado el contenido de matraz aún, un cuarto de hora en el baño de acetona hirviendo. Después del enfriamiento fué vertida la solución sobre hielo, diluida con agua, y neutralizada mediante carbonato cálcico a pH 7. La temperatura final, después de la neutralización, importó + 2° C. El sulfato cálcico segregado fué separado por aspiración, lavado tres veces con agua caliente, y los productos de filtración unidos evaporados hasta la eliminación de agua. El épsilon-caprolactamos bruto remanente fué redestilado bajo vacío. Punto de ebullición 144-146.5° C. a 14-15 mm presión Hg. El rendimiento importó un 94 por ciento de la teoría.
- 10.
- 15.
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 medios manuales o mecánicos más adecuados a cada caso, con las temperaturas y medios de reacción más convenientes: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 25.

195715



N O T A

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

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de isoximas, por transposición de soluciones de sulfato de oximas, caracterizado porque la transposición es llevada a cabo en presencia de trióxido de azufre libre.

2ª.- Procedimiento para la preparación de isoximas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de cinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 de diciembre de 1950.-

MAX RAECK MAESCH.

p.a.

ME ISERN MRYALL

P