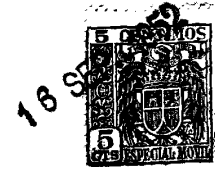


205396

PATENTE DE INVENCION

=====
Ludw.O.Z. 16.386/490.
=====



MEMORIA DESCRITIVA 205396

sobre:

"Procedimiento para la obtención de oximas de cetonas
"cicloalifáticas".

=====

SOLICITANTES: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK
(I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
"in Auflösung") domiciliados en Ludwigshafen
A.Rhein, Alemania.

=====

Hemos descubierto que se obtienen de una manera sencilla oximas de cetonas cicloalifáticas, si se introducen las sales alcalinas o amónicas de nitrocicloalcanas, preferentemente en forma de sus soluciones acuosas, en

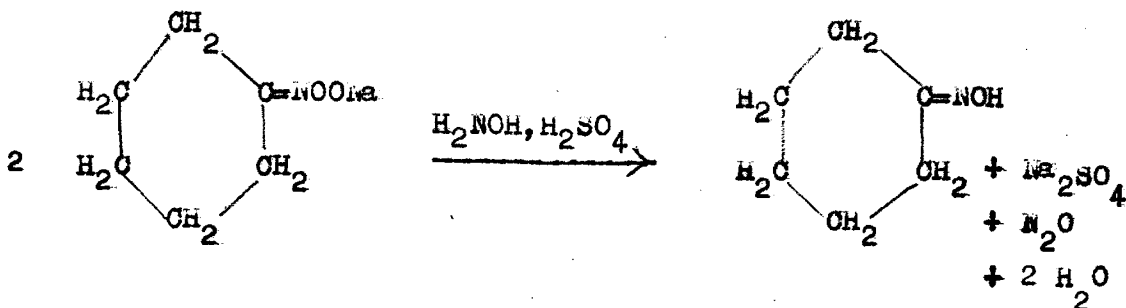
5. soluciones acuoso-ácidas de la cantidad equimolecular, o bien con un pequeño exceso, de sales hidroxilamónicas. Lo mejor resulta trabajar con soluciones clorhídricas o sulfúricas.

10. Caso de emplearse la sal sódica del nitrociclohexano y de sulfato hidroxilamónico, la reacción se

desarrolla de acuerdo con el siguiente esquema:



15.



20.

Se utilizan como materias primas, por ejemplo, soluciones de nitrocicloalcanas en lejía de álcali cáustica, acuosa o alcohólica, o bien las sales alcalinas sólidas que con ellas pueden obtenerse. También pueden utilizarse como materias primas las sales amónicas de las nitrocicloalcanas, tales como se obtienen al disolver las nitrocicloalcanas en amoniaco líquido, o bien tal como podrán formarse reuniendo nitrocicloalcanas en forma de vapor con amoniaco gaseoso. La utilización de las sales amónicas ofrece la ventaja de obtener como subproductos, sales amónicas del ácido mineral empleado en la reacción, por ejemplo sulfato amónico, notablemente más valiosas que las sales minerales que se forman con el empleo de sales alcalinas.

25.

30.

En concepto de soluciones de sales hidroxilamónicas se utilizan adecuadamente soluciones tales como se obtienen de un modo conocido, mediante reacción de nitrito sódico con hidruro de sulfito sódico. Como exceso bastan 0'1 hasta como máximo 0'15 mol. de hidroxilamina.

35.

La reacción se realiza ya en general a temperatura normal con rapidez y prácticamente con rendimiento cuantitativo, desarrollándose protóxido de nitrógeno. Aun cuando la reacción se desarrolla en principio satisfactoriamente también a mayores temperaturas, por ejemplo a 50 - 60° C.,



40. conviene sin embargo trabajar a menores temperaturas, por ejemplo, desde 0 a 35° C.

Aparte de nitrociclohexano se prestan como materias primas tambien sus homólogos ; asimismo nitrociclopentano, heptano y octano, y los homólogos de los mismos. La mejor manera de obtener las oximas a partir de la mezcla de reacción, consiste en neutralizarla con álcali, respectivamente con amoniaco, al valor pH de 3 - 4. Las oximas así obtenidas resultan sin más tratamiento suficientemente puras para la mayor parte de las aplicaciones.

50. El procedimiento puede tambien realizarse de una manera continua, por ejemplo, si se hace entrar mediante bomba la solución acuosa de la sal alcalina, respectivamente amónica, de la nitrocicloalcano , juntamente con la solución acuoso-ácida hidroxilamónica, desde abajo en una torre, adicionando a la solución, que continuamente sobresale por la cabeza de dicha torre, y ajustando a un valor pH de 3 - 4 la cantidad necesaria de lejía alcalina o amoniaco. Tambien podrá adicionarse o introducirse la lejía alcalina, o el amoniaco, en la parte superior de dicha torre.

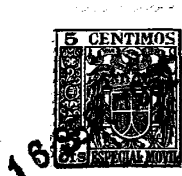
55. Las oximas que de esta manera se obtienen sencillamente representan valiosos productos intermedios para materias artificiales.

En los siguientes ejemplos se indican las partes en peso.

60. EJEMPLO 1.

550 partes de una solución acuosa de ácido mono-sulfónico de hidroxilamina, correspondiendo aproximadamente a 33 partes de hidroxilamina libre, se transforman de un modo usual en una solución de sulfato hidroxilamónico. En dicha solución se introducen, removiendola a temperatura normal,

70.



la solución acuosa de 152 partes de la sal sódica de nitro-
ciclohexano. se escapa una corriente de peróxido de nitrógeno.
Una vez terminada la reacción se neutraliza la solución mediante
75. álcali al valor pH de 3-4, precipitándose 110 partes de
ciclohexanoxima que funde a 90° C. Se separa la oxima mediante
aspiración de la solución salina, quedando suficientemente
pura para la mayoría de las aplicaciones.

EJEMPLO 2.

80. A una solución técnica de 36 partes de hidroxilamina
en 600 partes de agua, se dejan afluir, agitando, por lo pronto
25 partes de ácido sulfúrico concentrado y después, a unos 20° C.
una solución acuosa de 152 partes de nitrociclohexano sódico,
escapándose peróxido de nitrógeno. Una vez terminada la reacción,
se ajusta la mezcla de reacción a un valor pH de 3, precipitán-
85. dose 109 partes de ciclohexanoxima que se aislan en forma usual.

EJEMPLO 3.

90. 500 partes de una solución ácido monosulfónico de
hidroxilamina, preparada de sulfito amónico y nitrito amónico,
correspondiendo a 33 partes de hidroxilamina libre, se convier-
ten de modo usual en una solución de sulfato hidroxilamónico.
En esta solución se introducen, removiendo, a temperatura
normal, paulatinamente 146 partes de nitrociclohexano amónico,
escapándose una corriente de peróxido de nitrógeno. Una vez
terminada la reacción, se neutraliza mediante introducción
95. de gas amoníaco, separando después por aspiración la ciclo-
hexanoxima así precipitada. El rendimiento asciende a unas
110 partes. Del producto de filtración se obtiene por evapora-
ción el sulfato amónico.

N O T A

100. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,



así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de oximas de cetonas cicloalifáticas"; caracterizándose por lo siguiente:

105.

1ª.- Procedimiento para la obtención de oximas

110.

circulo

de cetonas cicloalifáticas, caracterizado porque se introducen las sales alcalinas o amónicas de nitrocicloalcanas, preferentemente en forma de sus soluciones acuosas, en soluciones acuoso-ácidas de la cantidad equimolecular, o bien con un pequeño exceso, de sales hidroxilamónicas, amónicas y se

115.

separan las oximas.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª,

caracterizado porque se precipitan las oximas de las soluciones ácidas así obtenidas neutralizando hasta el valor pH de 3-4.

120.

3ª.- Procedimiento para la obtención de oximas de cetonas cicloalifáticas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 de septiembre de 1952.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
"In Auflösung").

P. P. de J. GOMEZ ACEBO y MOJER