

209894

- PATENTE DE INVENCION -



22 JUN

O.Z.16.961.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de oximas"

SOLICITANTES: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK, Aktiengesellschaft
entidad alemana, domiciliada en Ludwigshafen
a.Rhein, Alemania.

Hemos descubierto que se obtienen oximas con buenos rendimientos, si se ponen en reacción nitro-compuestos primarios o secundarios, alifáticos o cicloalifáticos, en forma de sus sales o de las aci-formas libres y en medio ácido, con ácido hiposulfuroso, respectivamente con sus sales.

5. Nitrocompuestos adecuados son especialmente los nitro-hidrocarburos, por ejemplo, nitroetano, nitrociclohexano nitrociclooctano, nitrociclohexanos metilados, los nitropropanos, butanos o hexanos isómeros. Se utilizan adecuadamente en forma de sus sales alcalinas, alcalino-térreas o

10.



amónicas. El ácido hipo-sulfuroso se emplea adecuadamente en forma de sus sales alcalinas o amónicas.

Se procede, por ejemplo, en la forma de introducir y remover soluciones acuosas de cantidades aproximadamente

15. equivalentes de las sales de los nitrocompuestos y del ácido hiposulfuroso, previa mezcla o bien por separado, pero simultáneamente, en ácidos diluidos. Se prestan en concepto de ácidos, por ejemplo, ácido sulfúrico o clorhídrico. Si se desea, se puede emplear conjuntamente también agentes disolventes o de dispersión orgánicos indiferentes.
- 20.

En general, se produce ya la reacción muy rápidamente, a temperatura normal. Por tanto, se puede muy fácilmente realizar el procedimiento en forma continua, efectuando la confluencia de las sales de nitrocompuestos y del ácido hiposulfuroso, por ejemplo, en un tubo mezclador, con exceso de ácido. Caso de ser preciso, se podrá también trabajar con refrigeración o a temperatura aumentada.

- 25.

En todo caso ha de ser ácida la mezcla de reacción y en este caso el exacto valor de pH no juega ningún papel importante. Por eso, o bien se dispone un exceso de ácido, o se tiene cuidado, mediante adición ocasional o continua, que la mezcla de reacción esté siempre ácida. En el siguiente ejemplo, las partes citadas se refieren a partes en peso.

EJEMPLO 1.

35. A una solución de 64'5 partes de nitrociclohexano en 235 partes de lejía de sosa cáustica acuosa al 9%, se agrega una solución de 105 partes de hiposulfito de sosa en 300 partes de agua. Se hace afluir la mezcla, removiendo bien a 20° C., en 900 partes de ácido sulfúrico 2 veces normal. Desde antes
- 40 de terminar la adición empieza a cristalizar ciclohexanonoxima.



Se neutraliza con solución de carbonato sódico la mezcla de reacción penetrada de cristales y luego se aspira la oxima. De las lejías madres se obtiene, mediante extracción, por ejemplo con éter, más oxima. El rendimiento global asciende a 34 partes, correspondientes a unos 60% del rendimiento teórico.

EJEMPLO 2.

A una solución de 71'5 partes de 1-metilo-3-nitrociclohexano en 235 partes de lejía de sosa cáustica al 9%, se adiciona una solución neutra de 105 partes de hiposulfito de sosa en 300 partes de agua. La mezcla se deja afluir, agitando fuertemente, a 20° C. en 900 partes de ácido sulfúrico 2 veces normal. A continuación se neutraliza la mezcla de reacción con carbonato sódico y se extrae con éter; el extracto etérico se extrae con ácido clorhídrico 2 veces normal, se neutraliza el ácido y se extrae nuevamente con éter. Mediante evaporación del éter se obtiene la 1 metilociclohexanonoxima que hierve a 115° C. a una presión de 15 mm.

EJEMPLO 3.

A una solución de 57'5 partes de nitrociclopentano en 235 partes de lejía de sosa cáustica al 9%, se agrega una solución neutra de 105 partes de hiposulfito de sosa en 300 partes de agua. Agitando bien, se deja afluir la mezcla a unos 20° C. en 900 partes de ácido sulfúrico 2 veces normal. A continuación se neutraliza la mezcla de reacción con carbonato sódico y se extrae con éter. El extracto etérico se extrae con ácido clorhídrico dos veces normal, se neutraliza el ácido y se extrae nuevamente con éter. Mediante evaporación del éter se obtiene la ciclopentanoxima que funde a 56 - 57° C.



75. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 2 de julio de 1952, nº B 21024 IVc/12 o , acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que
80. conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España "Procedimiento para la obtención de oximas"; caracterizándose por lo siguiente:
85. 1º.- Procedimiento para la obtención de oximas, caracterizado porque se ponen en reacción nitro-compuestos primarios o secundarios, alifáticos o cicloalifáticos, en forma de sus sales o de las aci-formas libres y en medio ácido, con ácido hiposulfuroso, respectivamente con sus
90. sales.
- 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean adecuadamente en concepto de nitro-compuestos los nitro-hidrocarburos , en forma de sus sales alcalinas, alcalino-térreas o amónicas.
95. 3º.- Procedimiento para la obtención de oximas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUN. 1953

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
Aktiengesellschaft.

P.P. de J. GOMEZ AZEBO y MOJES