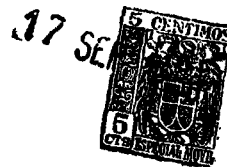


np/



Caso M224M24+H25

25 23 92

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

SNIA-VISCOA Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa
S.p.A. - de nacionalidad italiana - domiciliada en Via Cernaia,
nº 8, MILANO (Italia),

por:

"Procedimiento para la obtención de caprolactama."

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

El presente invento se refiere a la fabricación de caprolactama, importante materia prima para la preparación de polímeros sintéticos lineales.

Un objeto del invento es proporcionar un procedimiento para la obtención de caprolactama.



Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para obtener caprolactama directamente en una reacción de una sola fase.

5 Otros objetos y ventajas de este invento se apreciarán a continuación, y se verá que constituye un considerable progreso técnico frente a procedimientos conocidos de producción de caprolactama.

10 De conformidad con el invento, se prepara caprolactama en una reacción de una sola fase, nitrosando en medio ácido compuestos orgánicos que contienen en la molécula al menos un anillo de ciclohexilo (o hidroaromático) con un átomo de carbono terciario.

15 Un átomo de carbono terciario se define, según Grignard (Traité de Chimie Organique, tome I, pág. 500, ed. 1935) como un átomo de carbono ligado a un solo átomo de hidrógeno. Los compuestos empleados como iniciales en este procedimiento pueden definirse, por consiguiente, como los que corresponden a la estructura representada por la Fórmula 1 de la hoja de fórmulas anexa a esta memoria, en la cual X puede presentar:

- 20 - COOH;
- un radical alifático, incluso substituído, por ejemplo el representado por la Fórmula 2 de la hoja de fórmulas.
- (CH₂)₂OCH₃, - CH₂COOH, etc.) ;
- 25 - un radical alifático-aromático, incluso substituído, por ejemplo: -CH₂-C₆H₅, -CH₂-C₆H₄-CH₃, -CH₂C₆H₄COOH, etc.);
- un radical alifático-alicíclico, incluso substituído, por ejemplo: -CH₂-C₆H₁₁, -CH₂-CH₂-C₆H₁₁, -CH₂-CH(COOH)C₆H₁₁, etc;
- un radical carbinólico, por ejemplo: -CH(OH)-C₆H₅, -C(OH)(C₆H₁₁)₂, -CH(OH)C₆H₁₁, -CH(OH)CH₃, etc.) ;
- 30 - un radical de un cetoácido, por ejemplo: -CO.CH₂.CO.COOH,

25 23 92



-CO.CO.C₆H₅, - CO.CO.C₆H₁₁, etc.);

- un radical de una sulfona, por ejemplo: -SO₂-C₆H₁₁, -SO₂.C₆H₅,
-SO₂-CH₃, etc.);

5 - un radical de un ácido sulfinico, por ejemplo: -SO₂H,
-SO₂CH₃, etc.);

- un radical de un ácido sulfónico, por ejemplo: -SO₃H,
-SO₃C₂H₅, etc.);

- un radical acilo, por ejemplo: -CO.CH₃, -CO.C(CH₃)₃,
-CO.CF₃, etc.).

10 La nitrosación de los compuestos precitados se efectúa
en presencia de ácido sulfúrico, y mejor de ácido sulfúrico y
trióxido de azufre, o sea en presencia de ácido sulfúrico fu-
mante (oleum). En la reacción, el anillo ciclohexílico indicado
en la anterior fórmula general engendra una molécula de capro-
15 lactama. De este modo se obtiene una molécula de caprolactama
por molécula del compuesto inicial, y también otro u otros
compuestos, cuya naturaleza depende del radical indicado en la
fórmula general por X, y ligado al átomo de carbono terciario
del anillo hidroaromático.

20 Este o estos compuestos pueden ser asimismo productos
valiosos. Si el radical X indicado en la fórmula general contie-
ne otro u otros anillos ciclohexílicos, cada uno con su átomo
de carbono terciario, cada anillo engendra también una molécula
de caprolactama en la reacción. Es decir, que si el compuesto ini-
25 cial es ácido hexahidrobenczoico, se produce dióxido de carbono
además de caprolactama.

Si el compuesto de partida es diciticlohexilcetona, se
obtienen dos moles de caprolactama por cada mol de aquél, y
también dióxido de carbono.

30 Si el compuesto inicial es trimetil-acetilciclohexano,

25 23 92



se obtiene ácido trimetilacético además de caprolactama; si es ácido ciclohexansulfónico, se obtiene ácido sulfúrico además de caprolactama; y en el curso de la descripción se indicarán otros ejemplos.

5 Nitrosantes adecuados para la práctica del invento son, entre otros, los siguientes derivados del óxido nitroso:

Acido nitrosilsulfúrico; anhídrido nitrosilsulfúrico; cloruro y bromuro de nitrosilo; sales del ácido nitroso, como los nitritos de sodio, potasio o amonio; alquilnitritos de 10 la fórmula general R.O.NO (donde R es un radical alquilo), como los nitritos de etilo, amilo, propilo y butilo; anhídrido nitroso, o gases que lo contengan, y monóxido de nitrógeno. Pueden ser asimismo otros agentes nitrosantes.

15 Cuando se emplea ácido nitrosilsulfúrico, debe advertirse que, si se calienta en medio ácido, se forma siempre una cantidad de anhídrido; por eso, en la práctica, hay siempre una mezcla de ácido y anhídrido presente en la reacción. Es sumamente difícil determinar la relación entre ambos en la mezcla, y tal relación no influye en el procedimiento. Es probable que 20 se obtenga prácticamente 100% de anhídrido nitrosilsulfúrico cuando el ácido se calienta en medio ácido bastante por encima de 100°C.

El invento se lleva a cabo haciendo reaccionar el nitrosante, el ácido sulfúrico y el trióxido de azufre, si lo hay, 25 con el compuesto de partida (que contiene uno o varios anillos ciclohexílicos con un átomo de carbono terciario).

El orden en que los distintos reactivos se mezclan o se ponen en contacto no es esencial, sino que puede variar, y se elige en cada caso como parezca más conveniente.

30 Si todos los reactivos son líquidos, pueden mezclarse



5 simplemente en la sucesión que se quiera; o, si el nitrosante es gaseoso, como algunos de los precitados, el ácido sulfúrico, el trióxido de azufre, si lo hay, y el compuesto inicial se pueden mezclar, y luego se hace pasar el nitrosante gaseoso a través de la mezcla.

10 La relación molar entre el compuesto de partida y el nitrosante puede variar dentro de amplios límites, según la naturaleza de uno y otro. En la mayoría de los casos prácticos, tal relación está comprendida aproximadamente entre 10:1 y 2:5, pero estas proporciones no son limitativas.

15 Al calcular las relaciones que se indican, el nitrosante se expresa como NO. Cuando el compuesto inicial contiene más de un anillo ciclohexílico (como en el caso de la diciclohexilcetona), la relación molar se calcula, como es natural, multiplicando la cantidad de compuesto inicial por el número de anillos ciclohexílicos por molécula.

20 Con preferencia, pero no necesariamente, se emplean 2,5 moles o más de ácido sulfúrico por mol de caprolactama calculada. Cantidades muy superiores son inútiles, pero no perjudiciales, salvo por el mayor coste. En algunos casos (por ejemplo, cuando se emplea ácido nitrosilsulfúrico), el nitrosante contiene ya ácido sulfúrico, y esto debe tenerse en cuenta, porque se necesita entonces menos ácido sulfúrico complementario, o nada. Si en la reacción se producen com-
25 puestos que reaccionen con el ácido sulfúrico, tales como bases, esto requiere desde luego una adición correspondiente de ácido sulfúrico. Cuando se emplea ácido concentrado no fumante, debe tener una concentración substancialmente no inferior al 85% en peso de H_2SO_4 , es decir, debe contener no
30 más de 15 partes en peso de diluentes por 85 partes de ácido

252392

17 S



puro. Si al nitrosar se forman compuestos que no reaccionen con el ácido sulfúrico, pero lo diluyen, este diluyente debe tenerse en cuenta al computer la concentración final del ácido.

5 Las temperaturas de reacción pueden variar también dentro de amplios límites, según los reactivos usados. La temperatura puede subir hasta la de ebullición del ácido en las condiciones de reacción, pero cuando son altas, tienden a provocar la formación de productos resinosos molestos.

10 En la mayoría de los casos prácticos, las temperaturas se mantienen entre -20 y $+200^{\circ}\text{C}$. En el curso de la descripción se indicarán los límites de temperatura preferidos en casos particulares.

15 Sin embargo, por regla general, las temperaturas requeridas, por lo menos hacia el final de la reacción, tienden a aumentar primeramente a medida que disminuye la cantidad de SO_3 libre en el ácido sulfúrico fumante, y más aún, si no hay SO_3 libre, a medida que se reduce la concentración de H_2SO_4 . Con concentraciones de ácido libre no mayores de 85%
20 en peso, puede ser necesario alcanzar temperaturas no inferiores a 100°C antes de que termine la reacción.

25 En algunos casos, la nitrosación es exotérmica en tal grado, que la temperatura sube irremisiblemente y rebasa incluso 200°C . El tiempo requerido para terminar la reacción es sumamente variable; puede durar de pocas horas a varios días, pero en algunos casos resulta prácticamente instantánea.

No se necesita presión, aunque la reacción se puede llevar a efecto con presión.

30 Al poner el invento en práctica, los compuestos iniciales empleados con preferencia, porque dan los mejores resultados, y en particular elevados rendimientos, son el ácido



252392

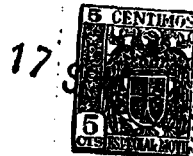
hexahidrobencico y sus derivados, y la mayoría de las cetonas. El hexahidrotolueno da rendimientos más bajos, pero a pesar de ello, es un material de partida valioso, por su bajo coste y su fácil adquisición. Cuando se emplea ácido hexahidrobencico como materia prima, la relación molar entre el mismo y el nitrosante varía normalmente entre 10:1 y 1:1, poco más o menos, pero se prefiere superior a 1:1 y comprendida entre 3:1 y 1:1 como límites. Las relaciones inferiores a 1:1, que corresponden por ello a un exceso de nitrosante, dan buenos resultados si este exceso es pequeño; si es grande, la reacción se produce, pero el rendimiento es menor.

Los mejores resultados se obtienen con relaciones molares algo superiores a la unidad.

En lugar de ácido hexahidrobencico, se pueden emplear sus derivados, como sus sales, por ejemplo, las de sodio, litio, potasio, magnesio, calcio (en general, alcalinas y alcalinotérreas); sus ésteres, por ejemplo, metílico, propílico, amílico; su cloruro, su anhídrido, su nitrilo o su amida.

Estos cuerpos reaccionan en lo esencial como el ácido, en cuanto a la formación de caprolactama, pero debe advertirse que, por ejemplo, las sales y la amida requiere cantidades mayores de ácido sulfúrico, por las razones ya expuestas. Se requieren también cantidades de ácido sulfúrico mayores que las necesarias de otro modo, con cualquier material de partida, si los nitrosantes son sales del ácido nitroso o nitritos de alquilo.

En cuanto a la temperatura de reacción, ésta puede efectuarse en principio a cualquier temperatura. Por lo regular, su ritmo es ya apreciable a unos 30°C o más. Sin embargo



252392

si la reacción se desarrolla en presencia de grandes cantidades de SO_3 libre, mucho mayores que las de los ejemplos que luego se exponen (donde la cantidad de SO_3 libre es generalmente de un 10 a 20% en peso de la mezcla de nitrosación),
5 puede llevarse a cabo a menos de 30°C , e incluso a menos de 0°C .

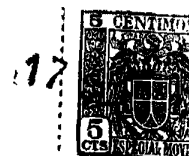
En general, es aconsejable alcanzar en el curso de la reacción temperaturas no menores de 45°C . El tiempo que tarda en consumarse la reacción depende de la temperatura, para
10 una cantidad dada de ácido sulfúrico y SO_3 , y el término de la reacción se conoce por cesar el desprendimiento de dióxido de carbono, pero puede ser conveniente mantener aún la mezcla reaccionante en condiciones de reacción durante cierto lapso (por ejemplo, de pocos minutos a una hora).

15 Como la reacción es fuertemente exotérmica, puede hacerse violenta y alcanzar temperaturas elevadas, hasta 200°C y más, y difícil de dominar, o bien se desarrolla por completo a moderada temperatura, más o menos despacio. Es decir, que las temperaturas y la duración de la reacción varían mucho, y no es posible fijar el modo de realizarla.

20 A continuación se indican dos modos típicos, pero algunos casos prácticos pueden ajustarse más o menos a uno u otro, o a ninguno de los dos.

25 Según el primer procedimiento, los reactivos se mezclan a una temperatura relativamente baja, no muy superior a 50°C . Debe tenerse en cuenta que aquí se entiende por "mezclar" la reunión de todos los reactivos, y no de parte de los mismos. Por ejemplo, el nitrosante se puede mezclar con ácido sulfúrico concentrado o fumante a elevada temperatura, enfriando después la mezcla antes de añadir ácido hexahidro-
30

252392



benzoico o un derivado de éste; en tales casos, se considerará que la mezcla se ha realizado a la temperatura a que se haya agregado el último reactivo. Después de mezclar los cuerpos reaccionantes a una temperatura relativamente baja, la mezcla se calienta ligeramente - si hace falta - a una temperatura a la cual comience la absorción de iones NO sin gran desprendimiento de CO₂, por ejemplo, de 30 a 50°C (la temperatura necesaria depende de la forma del NO en el nitrosante), y la mezcla se mantiene a esa temperatura hasta que se hayan absorbido parte de los iones NO, por ejemplo, 50%. Debe advertirse que la expresión "gran desprendimiento de CO₂" se emplea aquí porque, a bajas temperaturas, con las cuales la reacción es muy lenta, es inevitable que se desprenda CO₂, aunque tan despacio que esto no tiene importancia. En el punto mencionado, la mezcla se calienta a unos 60-70°C. Sin embargo, alcanzada una temperatura próxima a ésta, se produce una reacción violenta, acompañada de una subida repentina y considerable de temperatura, cuyo curso no siempre es posible y en ningún caso fácil regular.

La temperatura máxima alcanzada por la mezcla de reacción depende también, con cuerpos reaccionantes iguales, de muchos factores, tales como la eficacia del enfriamiento, las cantidades empleadas, y otros, cuyos efectos no pueden especificarse en general; esa temperatura se aproxima fácilmente a 150°C, y hasta puede rebasar 200°C. En las condiciones pre-citadas de operación, la reacción está prácticamente terminada cuando cesa de subir la temperatura.

El modo descrito de efectuar la reacción se presta para un posible proceso continuo.

Un segundo modo de llevar a cabo la reacción comprende,



252392

5 en cambio, la adición del nitrosante y del ácido sulfúrico o el oleum a ácido hexahidrobenczoico o un derivado suyo, mantenido a una temperatura relativamente elevada, que puede variar por ejemplo, de 45 a 100-150°C. En tal caso, la absorción de FC se produce al mismo tiempo que el desprendimiento de óxido de carbono, y también termina la reacción cuando la mezcla es total y cesa el desprendimiento de CO₂. Una variante de este método consiste en mezclar primero todos los cuerpos reaccionantes a una temperatura tan baja que no se produzca reacción apreciable, incorporar la mezcla sin reaccionar a una masa precalentada, que puede consistir, por ejemplo, en producto ya reaccionado, y seguir añadiendo la mezcla a una velocidad que depende de la regulación de la temperatura de reacción por cualquier medio de enfriamiento, como el de refrigeración externa, o efectuando la reacción en presencia de líquidos sometidos a reflujo.

10 Los procedimientos típicos aquí descritos son simplemente ilustrativos, y pueden adoptarse muchas variantes para preparar mezclas de reactivos y en cuanto a las condiciones de reacción. Cuando se emplean los métodos descritos, la reacción suele desarrollarse - una vez alcanzada la temperatura adecuada - en varias horas, entre pocas o unas decenas, pero puede ser prácticamente instantánea en algunos casos.

25 Debe advertirse que una misma temperatura puede considerarse "relativamente alta" o "relativamente baja", según los reactivos empleados, y que éstos pueden requerir temperaturas más o menos elevadas para reaccionar de un determinado modo.

30 Las proporciones son ponderales en todos los ejemplos de la presente descripción.



252392

EJEMPLO 1º

La reacción se efectúa en un matraz de 250 cc., provisto de agitador, termómetro hasta el fondo, y embudo cuentagotas. Se introducen en el matraz 22,4 g. de ácido hexahidrobenzoico ($C_7H_{12}O_2$; punto de fusión 30-31°C). Por el embudo se cargan en diez minutos, agitando, 33,6 g. de una solución de 18,23 g. de sulfato de nitrosilo (preparado de acuerdo con "Inorganic Syntheses", vol. I, pág. 55) en 15,37 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%); el goteo de la mezcla se ajusta de modo que la temperatura no ascienda a más de 25°C. La relación molar entre el ácido hexahidrobenczoico y el sulfato de nitrosilo es de 1,2:1. Mientras se enfría el matraz por fuera, y agitando, se vierten luego a gotas 20,3 g. de oleum con 60% de SO_3 , en 25 minutos, a 25°C. Se sigue agitando una hora más, y, después de retirar el refrigerante del matraz, se calienta con cuidado, primero diez horas a 30°C, y a continuación otras diez horas a 30-32°C. Pasado este lapso, no se encuentran ya iones NO en la mezcla de reacción. Otro aumento gradual de temperatura produce primero un lento desprendimiento de CO_2 , que se hace más vigoroso al seguir subiendo la temperatura.

Calentando continuamente, el contenido del matraz llega poco a poco a 50°C, y a esta temperatura se inicia una reacción violenta, que la eleva de pronto espontáneamente hasta 140°C; entonces ha terminado la reacción. La masa se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se fracciona, por ejemplo, como sigue:

Se vierte sobre hielo, se extracta con éter, y así se forman dos capas, una acuosa, y otra que se separa por decantación. La capa acuosa se neutraliza, primero aproxima-



damente, con una solución de hidróxido sódico al 40%, y luego exactamente a un pH = 7, con una solución de carbonato sódico al 10%. A continuación se agota con cloroformo, y, después de extractar y de evaporar el disolvente, se obtienen 12,5 g. de caprolactama, con punto de fusión a 63-66°C.

La otra capa se trata con una solución de carbonato sódico al 10%; se separan las dos capas etérea y acuosa resultantes, y se acidifica la segunda; así precipita ácido hexahidrobenczoico en forma oleosa. La capa etérea desecada se somete a evaporación, y deja un residuo de 0,8 g. de un producto nitrogenado de composición química no identificada. El ácido hexahidrobenczoico oleoso precipitado puede tratarse de nuevo con éter para purificarlo. Después de desecar y de evaporar el éter, quedan unos 5,4 g. de ácido hexahidrobenczoico cristalizado, que funde a 30°C.

Teniendo en cuenta la cantidad de ácido recuperado, el rendimiento en caprolactama es de 83,33% del teórico.

EJEMPLO 2º

Se emplea un equipo similar al del ejemplo 1º, pero de dimensiones menores; la capacidad del matraz es de 100 cc.

En el matraz se introducen 23,9 g. de ácido hexahidrobenczoico, y se añaden, agitando, 33,6 g. de una solución de 18,3 g. de sulfato de nitrosilo en 15,37 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%); la mezcla se carga a gotas en diez minutos, a 30-32°C. La relación entre el ácido hexahidrobenczoico y el sulfato de nitrosilo es de 1,3:1.

Luego, en un lapso de 25 minutos, a la misma temperatura, y con agitación y enfriamiento externo vigorosos (esto último, en caso necesario), se introducen a gotas 20,3 g. de ácido sulfúrico fumante con 60% de SO₃. Luego se retira el



252392

baño refrigerador, y se calienta con cuidado. A 35°C se inicia un lento desprendimiento de CO₂. La masa se agita durante 16 horas a 35°C, y luego se eleva la temperatura a 40-45°C, y se mantiene, sin dejar de agitar, otras cuatro horas. Entonces ya no se desprende más anhídrido carbónico, ni se encuentran iones no en la mezcla. Se sigue agitando durante media hora a 50°C, se deja enfriar la masa, y el producto de la reacción se trata como en el ejemplo 1º.

Así se obtienen 12,95 g. de caprolactama, con punto de fusión a 61-64°C; 5,15 g. de ácido hexahidrobenczoico, y 0,75 g. de un subproducto nitrogenado. Teniendo en cuenta el ácido hexahidrobenczoico recuperado, el rendimiento en caprolactama es de 78,2% del teórico.

EJEMPLO 3º

Se emplea el equipo del ejemplo 2º. En el matraz se introducen 24,9 g. de éster metílico del ácido hexahidrobenczoico (C₈H₁₄O₂; punto de fusión a 15 mm. de Hg, 67°C). En el embudo cuentagotas se vierten 37,35 g. de una solución de 18,23 g. de ácido nitrosilsulfúrico en 19,12 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%), que se deja gotear en el matraz, refrigerado por fuera, durante diez minutos, de modo que la mezcla agitada conserva una temperatura de 25°C. La relación molar entre el éster y el sulfato de nitrosilo es de 1,22:1.

A continuación, se vierten a gotas en la mezcla, sin interrumpir la agitación y el enfriamiento a la misma temperatura durante quince minutos, 17,2 g. de oleum con 60% de SO₃, y, después de retirar el baño refrigerador, calentado con cuidado, se continúa agitando 4 horas y 40 minutos más a una temperatura de 27 a 30°C, con la que se inicia un lento



252392

desprendimiento de dióxido de carbono. Se sigue agitando durante 15 horas más a 30°C, y luego 3½ horas a 35°C; a esta temperatura se hace más vivo el desprendimiento de dióxido de carbono, y se calienta luego gradualmente hasta 50°C en el transcurso de 3½ horas, al término de las cuales ha terminado el desprendimiento de anhídrido carbónico, y en la mezcla de reacción no se encuentran iones NO. Se prosigue agitando media hora más a 50°C, se deja enfriar la masa, y el producto de la reacción se vierte sobre hielo y se fracciona. Por ejemplo, se extrae con éter, y la capa etérea se separa de la acuosa. Esta última, del modo descrito en el ejemplo 1º, da 14,32 g. de caprolactama, con punto de fusión a 64-65°C, y, después de evaporar el éter, se recuperan 5,62 g. de éster del ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar. Teniendo en cuenta esta cantidad recuperada, el rendimiento en caprolactama es de 93,3% del teórico.

EJEMPLO 4º

Se calientan a 100°C durante una hora, agitando, 18,23 g. de sulfato de nitrosilo, 15,37 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%) y 17,2 g. de oleum con 60% de SO₃. Se deja enfriar la mezcla a 60°C, y se carga a gotas, empleando el equipo del ejemplo 1º, en término de quince minutos, agitando a 30-35°C, sobre 23,9 g. de ácido hexahidrobenczoico. La relación molar entre este ácido y el sulfato de nitrosilo es de 1,3:1. La temperatura se eleva a 50°C y se mantiene durante dos horas. Se inicia una viva reacción, y la temperatura asciende espontáneamente a 140°C; entonces ha terminado aquélla. La mezcla de reacción, en la que ya no se encuentran iones NO, se trata como en el ejemplo 1º. Se recuperan 4,35 g. de ácido hexahidrobenczoico, y se obtienen 14,66 g. de ca-

252392



prolactama, que, teniendo en cuenta el ácido recuperado, representen un rendimiento de 84,9% del calculado.

EJEMPLO 5º

5 Se calienta a 100°C durante una hora una mezcla de 36,46 g. de sulfato de nitrosilo, 23,54 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%) y 47,2 g. de oleum con 23% de SO₃. La mezcla se deja enfriar, y se añade a gotas, agitando, a 44 g. de ácido hexahidrobenczoico calentado a 60-65°C, en el equipo del ejemplo 2º, de manera que, al iniciarse súbitamente la
10 reacción exotérmica, la temperatura esté próxima a 55-60°C. La relación molar entre el ácido hexahidrobenczoico y el sulfato de nitrosilo es de 1,2:1. Se desprende continuamente dióxido de carbono. En una hora y 10 minutos se introduce toda la substancia; luego se sigue calentando toda la masa, sin
15 interrumpir la agitación, durante 2 horas y 40 minutos, a 60-65°C, con lo que termina el desprendimiento de CO₂, y se sigue agitando quince minutos más a 65°C.

El producto de la reacción se trata como en el ejemplo 10º.

20 Se obtienen 17 g. de ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar, y 21,45 g. de caprolactama impura, que teniendo en cuenta el ácido recuperado, corresponde a un rendimiento en lactama de 90% del teórico.

EJEMPLO 6º

25 Una mezcla de 27,34 g. de ácido nitrosilsulfúrico, 17,66 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%), y 35 g. de oleum con 60% de SO₃, se calienta durante una hora a 125-130°C, agitando.

30 En esta mezcla, enfriada, se introducen con agitación a temperatura ambiente, 67 g. de un producto de reacción

252392



5 procedente de una carga anterior, el cual contiene 10,35 g. de caprolactama y 6,4 g. de ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar. Toda la mezcla se introduce, sin dejar de agitar, en un sistema como el del ejemplo 1^a, dentro de 33 g. de ácido hexahidrobenczoico fresco, calentado a 55-60°C. La relación molar entre el ácido hexahidrobenczoico y el sulfato de nitrosilo es de 1,43:1. Se desprende anhídrido carbónico; tan pronto como cesa este desprendimiento, se sigue calentando la mezcla a 60-65°C, a fin de reavivarlo. En una hora y 15 minutos se ha introducido toda la masa. La temperatura se mantiene por sí misma a 60-63°C durante otros diez minutos. Se sigue calentando la mezcla, para que conserve durante treinta minutos más la temperatura de 60-65°C, y finalmente se eleva ésta a 70°C durante otros cinco minutos.

15 Ya no se observa desprendimiento de CO₂, no en la mezcla se encuentran más iones NO.

La mezcla de reacción, una vez enfriada, se trata como en el ejemplo 1^a. De ella se recuperan 14,8 g. de ácido hexahidrobenczoico, y se obtienen 28,5 g. de caprolactama, que funde a 60-64°C.

20 Teniendo en cuenta las cantidades de caprolactama y de ácido hexahidrobenczoico ya presentes en el material de partida, así como la cantidad de ácido recuperada, se calcula el rendimiento de caprolactama en 83,6% del teórico.

25 EJEMPLO 7^a

En un matraz de 500 cc., con agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo cuentagotas, se cargan 117 g. de ácido hexahidrobenczoico y 20 g. de ciclohexano. La masa se calienta a 78°C, y entonces se deja gotear sobre ella una mezcla de 72 g. de NO.HSO₄, 62 g. de ácido sulfúrico concen-



252392

centrado (100%) y 82,2 g. de oleum con 23% de SO_3 , previamente calentada a 130°C , agitando, y enfriada luego. La relación molar entre el ácido hexahidrobenczoico y el ácido nitrosilsulfúrico es de 1,6:1. La adición de la mezcla al ácido hexahidrobenczoico se ajusta de modo que provoque un desprendimiento continuo y regular de CO_2 , y la temperatura de reacción se mantenga por sí misma a $74-75^\circ\text{C}$. Esta adición termina en 40 minutos. La reacción permanece exotérmica durante diez minutos; luego se calienta otros diez minutos a 74°C , hasta que se desprenda todo el CO_2 .

Se deja enfriar el producto, se disuelve en agua fría, se separa el ciclohexano, y el tratamiento se efectúa como en el ejemplo 1º.

Se obtienen 45,9 g. de caprolactama, y se recuperan 57 g. de ácido hexahidrobenczoico, de ellos 49,7 g. como residuo de la evaporación del ciclohexano. Teniendo en cuenta la cantidad de ácido hexahidrobenczoico recuperada, el rendimiento en caprolactama es de 86,5% del calculado.

EJEMPLO 8º

En un matraz de 100 cc., provisto de agitador, termómetro y tubos de admisión y escape de gas, se introduce una mezcla, previamente preparada en una vasija enfriada exteriormente, y compuesta de 19,2 g. de ácido hexahidrobenczoico y 51,4 g. de oleum con 23% de SO_3 . En la mezcla, agitada sin cesar, se introduce a 40°C una corriente lenta de 4,5 g. de cloruro de nitrosilo, preparado de antemano y purificado por el método descrito en "Inorganic Syntheses", vol. I, pág. 55, y recogido por condensación. Se produce inmediatamente una reacción exotérmica, que se regula mediante refrigeración exterior intermitente, de modo que la temperatura pueda subir

17 SEP



252392

5 a 63°C en 35 minutos. Durante este lapso se observa un enérgico desprendimiento de dióxido de carbono. La mezcla se enfría de vez en cuando, a fin de que la temperatura del contenido del matraz aumente poco en los 15 minutos siguientes, sólo hasta 65°C.

Una vez alcanzada esta temperatura, termina la reacción, y la mezcla se deja enfriar espontáneamente a temperatura ordinaria, sin dejar de agitar.

10 La mezcla de reacción se trata como en el ejemplo 12. Se obtienen 8,6 g. de caprolactama (punto de fusión, 63-66°C), y se recuperan 5,34 g. de ácido hexahidrobenczoico (además de 1 g. de un producto nitrogenado). Teniendo en cuenta el ácido recuperado, el rendimiento en caprolactama se calcula en 70,3% del teórico.

15 EJEMPLO 9º

20 El N_2O_3 empleando en este ejemplo se puede preparar vertiendo a gotas una solución acuosa de $NaNO_2$ al 67% en H_2SO_4 , a una temperatura de 50°C. El N_2O_3 es arrastrado por una corriente de nitrógeno, y su cantidad se determina por el siguiente ensayo:

25 Se introduce en cinco minutos una corriente lenta de la mezcla de N_2O_3 y nitrógeno en una solución acuosa al 30% de sosa cáustica, bien enfriada. La solución formada se valora por yodometría, y así se comprueba la introducción de 0,69 g. de N_2O_3 . La corriente gaseosa, mantenida a un caudal rigurosamente constante, se introduce a 45°C, agitando, en una mezcla de 19,2 g. de ácido hexahidrobenczoico y 51,4 g. de oleum de 23%, que se prepara aplicando refrigeración exterior.

30 La reacción exotérmica, que se inicia inmediatamente, se regula por refrigeración exterior de modo que la temperatura



252392

no suba en 25 minutos a más de 55°C. En este punto se inter-
rumpe la introducción de gas, y el N_2O_3 contenido en la ma-
za de reacción - a base del ensayo precitado - se aproxima
entonces a 3,5 gramos. Se suspende la refrigeración, y la
5 mezcla se calienta intermitentemente con cuidado, para que
la temperatura ascienda a 63°C durante 30 minutos. Interrum-
pido el calor, la temperatura sube un poco más, hasta 65°C.
Así se termina la reacción, y el desprendimiento de anhídri-
do carbónico, enérgico durante la misma, se atenúa hasta
10 desvanecerse totalmente. Se sigue agitando hasta que la masa
esté a temperatura ambiente, y luego se vierte aquélla sobre
hielo.

La mezcla de reacción se trata como en el ejemplo 12.
Se obtienen 6,65 g. de caprolactama (punto de fusión, 60-65°C
15 C), y se recuperan 7,6 g. de ácido hexahidrobenczoico (además
de 0,6 g. de productos nitrogenados). Teniendo en cuenta el
ácido recuperado, el rendimiento en caprolactama se calcula
en 64,1% del teórico.

EJEMPLO 10.

20 En un matraz provisto de agitador, termómetro y tubo
de introducción de gas, se prepara una mezcla de 19,2 g. de
ácido hexahidrobenczoico y 58,8 g. de oleum de 23%, enfriando
el recipiente por fuera. Se conecta el sistema con un aparato
productor de nitrito de etilo, que se prepara de acuerdo con
25 Org.Synth., col., vol. II, 204-205, vertiendo una solución
hidroalcohólica de ácido sulfúrico al 17,6% en un exceso de
nitrito sódico al 24,8%.

El aparato se lava primero con una corriente de nitri-
to de etilo, hasta eliminar por completo el aire, y luego se
30 conecta con el matraz de reacción, en el que se introducen



25 2392

despacio 5,25 g. de C_2H_5ONO , obtenido añadiendo 20 cc. de la solución de H_2SO_4 a la solución de $NaNO_2$.

5 Se produce inmediatamente una reacción exotérmica, y la temperatura de la mezcla se eleva a $62^{\circ}C$ durante un periodo de 25 minutos. Se continúa agitando 25 minutos más, durante los cuales se deja enfriar espontáneamente la mezcla a temperatura ambiente, y el desprendimiento de dióxido de carbono, vivo al principio, se atenúa hasta desaparecer del todo. La mezcla se trata luego según se ha descrito en el ejemplo 1^o. Se obtienen 2,5 g. de caprolactama (punto de fusión, $60-65^{\circ}C$), y se recuperan 10,3 g. de ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar. (Parte de este ácido se ha recuperado del éter en forma de hexahidrobenczoato de etilo.)

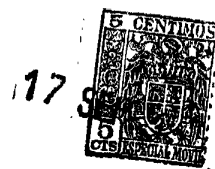
15 Teniendo en cuenta la cantidad de ácido hexahidrobenczoico recuperada, el rendimiento en caprolactama se calcula en 31,8% del teórico.

EJEMPLO 11

20 Se mezclan 40,4 g. de ácido hexahidrobenczoico, agitando, con 36,4 g. de ácido sulfúrico al 95% (o sea con ácido que contenga 95% de H_2SO_4), y a esta mezcla, calentada a $120^{\circ}C$ y agitada, se añade a gotas, sin cesar de agitar, otra de 36,6 g. de ácido nitrosilsulfúrico y 34 g. de ácido sulfúrico de la misma concentración ya indicada.

25 Después de añadir aproximadamente $1/4$ de la mezcla nitrosílica, la temperatura sube hasta $127-130^{\circ}C$, pues la reacción es exotérmica. La temperatura se mantiene a este nivel ajustando bien la introducción de la mezcla nitrosílica, y, si hace falta, calentando o enfriando la masa desde fuera, según convenga. De la masa se desprende continuamente dióxido de carbono durante toda la reacción.

30



252392

El producto de la reacción se enfría agitando, se vierte luego sobre hielo, y se trata como en el ejemplo 1º. Se obtienen 11,2 g. de caprolactama, y se recuperan 20,9 g. de ácido hexahidrobenczoico.

5 Teniendo en cuenta el ácido recuperado, el rendimiento en caprolactama se calcula en 65% del teórico.

EJEMPLO 12.

10 Se adopta para este experimento el aparato del ejemplo 1º. El matraz se carga con 55,2 g. de oleum de 23%. Se añaden gradualmente 16,0 g. de sal sódica del ácido hexahidrobenczoico, agitando continuamente y enfriando para mantener la temperatura entre 20 y 30°C.

15 La masa de reacción se calienta a 65°C, y se inicia despacio la adición de 20,5 g. de una solución de 11,0 g. de ácido nitrosilsulfúrico en 9,5 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%). Se produce una reacción exotérmica, y, al añadir a gotas el sulfato de nitrosilo, la temperatura sube hasta 75°C. Al principio de la reacción exotérmica, y durante toda ella, se desprende enérgicamente CO₂. Terminada la adición, la masa de reacción se mantiene a 75°C durante cinco minutos, y se vierte luego sobre hielo; a continuación se trata como en el ejemplo 1º.

20 Se obtienen 7,71 g. de caprolactama, con indicios de subproductos, y se recuperan 3,4 g. de ácido hexahidrobenczoico. Teniendo en cuenta esta recuperación, el rendimiento en caprolactama es de 85,2% del teórico.

25 Si se procede de igual modo con 17,6 g. de sal potásica del ácido hexahidrobenczoico, se obtienen 7,1 g. de caprolactama.

30 Con 3,8 g. de ácido hexahidrobenczoico se recuperan

252392

17



indicios de subproductos. El rendimiento en caprolactama, teniendo en cuenta el ácido hexahidrobenczoico recuperado, es de 82,0% del teórico.

EJEMPLO 13.

5 Se mezclan en veinte minutos, agitando y calentando ligeramente por fuera, 91,9 g. de ácido hexahidrobenczoico y una mezcla de 18,2 g. de sulfato de nitrosilo y 15,6 g. de ácido sulfúrico al 100%, de modo que la temperatura de la masa se mantenga a 30-35°C. A la mezcla se agregan 21,9 g. de oleum con 60% de SO₂ durante 20 minutos, agitando y manteniendo la temperatura a 30-35°C por medio de refrigeración exterior. La relación molar entre el ácido hexahidrobenczoico y el sulfato de nitrosilo es de 5:1. La masa se calienta de modo que su temperatura suba poco a poco y alcance 110°C durante una hora.

15 En este lapso se observa un desprendimiento continuo de dióxido de carbono. Se deja enfriar la masa, agitando, hasta temperatura ambiente, y se trata luego como en el ejemplo 1^o.

20 Se obtienen 3,0 g. de caprolactama (punto de fusión, 60-62°C), y se recuperan 86,2 g. de ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar.

Teniendo en cuenta la materia prima recuperada, el rendimiento en caprolactama se calcula en 59,4% del teórico.

25 Cuando se utilizan cetonas, éstas corresponden a la estructura general representada por la Fórmula 3 de la hoja de fórmulas, donde Y designa un radical aromático, alifático, alicíclico o mixto. La reacción nitrosante se efectúa por encima de -20°C; en presencia de oleum, mejor entre -15 y 30 +45°C, y con ácido sulfúrico concentrado, a temperaturas más



altas, hasta de 150°C. Los productos de reacción obtenidos además de cetona sin reaccionar y caprolactano, dependen del carácter del radical Y, así como de las condiciones de reacción; son ejemplos los ácidos benzoico, nitrobenzoico y naftoico sulfonado. El margen preferido de relaciones molares entre la cetona y el nitrosante viene a ser igual que en el caso del ácido hexahidrobencico.

EJEMPLO 14.

Durante una hora se añaden gradualmente 15 g. de ciclohexilfenilcetona, con punto de fusión a 55°C, a 42,6 g. de oleum con 25% de SO₂, agitando y enfriando de modo que la temperatura no exceda de 30-35°C. Luego se añaden poco a poco a la mezcla 3,7 g. de nitrito sódico seco, agitando también continuamente, en término de una hora, manteniendo la temperatura a unos 38-40°C. Una vez disuelto todo, la solución se vierte sobre hielo. La mezcla así obtenida se extrae tres veces con porciones de unos 50 cc. de éter. Reuniendo los extractos etéreos separados del agua, se obtienen una solución etérea y otra acuosa.

Extractando la solución etérea con 75 cc. de solución de carbonato sódico al 10%, y acidificando con clorhídrico la solución acuosa que contiene el carbonato, se obtienen 5,65 g. de ácido benzoico impuro, que, por recristalización y desecación, dan 5,1 g. de ácido benzoico puro, que funde a 120-122°C. El éter remanente se deseca y se evapora; así se obtiene un residuo de 7,5 g. de material, que - después de eliminar las impurezas oleosas formadas - dan 6,5 g. de ciclohexil-fenil-cetona sin reaccionar, con punto de fusión a 50-55°C. La solución acuosa primitiva resultante de separar los extractos etéreos mencionados, se neutraliza por completo añadiendo primero 58 cc. de una solución de hidróxido sódico

252392

17 S



al 40%, y luego una gotitas de solución de carbonato sódico al 10%; después se extracta seis veces con unos 20 cc. de cloroformo cada vez. De los extractos cloroformícos reunidos y lesecados - previa eliminación del disolvente - se obtienen
5 4,7 g. de caprolactama, con punto de fusión a 65-69°C. Teniendo en cuenta la cetona recuperada, el rendimiento en lactama es de 87,3% del teórico, y el de ácido benzoico, de 88%.

Si la reacción se conduce según queda reseñado, empleando
10 15 g. de ciclohexil-fenilcetona y 3,7 g. de nitrito sódico, pero sólo 18,6 g. de oleum (con 23% de SO₃), la cantidad de agua separada durante toda la reacción:



15 corresponde a la de SO₃ presenta en la mezcla, de modo que no hay SO₃ libre.

A una temperatura máxima de 50°C, se obtienen 5,87 g. de ácido benzoico y 4,65 g. de caprolactama en este caso, y se recuperan 3,9 g. de cetona sin reaccionar.

20 Teniendo en cuenta la cetona recuperada, el rendimiento en ácido benzoico es de 81,5% del teórico, y de 69,8% el de caprolactama.

EJEMPLO 15.

25 Se añaden 10 g. de ciclohexil-fenilcetona a 28 g. de oleum con 23% de SO₃, en el curso de una hora y agitando, mientras se mantiene la temperatura a 30-35°C por refrigeración.

30 Se introduce en la solución, durante dos horas y media, monóxido de nitrógeno, NO, sin dessecar, manteniendo la temperatura alrededor de 0°C por enfriamiento. El aumento de peso de la solución es de 1,6 gramos.



El producto así obtenido se deja a temperatura ambiente una noche, y se vierte luego sobre agua de hielo.

El tratamiento ulterior del producto de la reacción es el mismo descrito en el ejemplo 14. De este modo se recuperan 4,5 g. de material de partida, y además, 3 g. de ácido benzoico (punto de fusión, 121-123°C) y 2,75 g. de caprolactama (punto de fusión, 66-68°C). Los rendimientos, teniendo en cuenta la materia prima recuperada, son de 83,4% del teórico en caprolactama, y 84% en ácido benzoico.

EJEMPLO 16.

Se describe primero la preparación de la solución de sulfato de nitrosilo empleada como nitrosante en este ejemplo.

En un matraz de 250 cc., colocado en una mezcla refrigerante y provisto de agitador, termómetro, embudo de llave y tubo de entrada de gas, se introducen unos 90 g. de ácido nítrico al 100% y 4 g. de una solución de sulfato de nitrosilo al 50% en oleum con 23% de SO₃, obtenida de una tanda precedente. La mezcla se agita hasta que alcance una temperatura de -5°C, y se burbujea a través de ella dióxido de azufre a una velocidad que no haga subir la temperatura a más de 0°C. Absorbidos 45 g. (alrededor de 50% en peso de la cantidad teóricamente necesaria), la masa comienza a espesarse y a depositar cristales. Se añaden entonces otros 18,7 g. de oleum con 23% de SO₃, y se sigue burbujeando dióxido de azufre, hasta introducir 80 g. del mismo en total. La masa se diluye más con 25,3 g. de oleum con 23% de SO₃, y se burbujea más dióxido de azufre, hasta que se absorba un total de 85,2 g. del mismo, lo que corresponde a un 93,5% de la cantidad teórica. Después de otra adición de 10,5 g. de oleum con 60% de SO₃, no se absorbe ya más dióxido de azufre. La

25 23 92



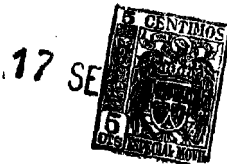
masa es ahora en parte sólida y cristalina. Se diluye con 21 g. de oleum con 23% de SO_3 , y se calienta durante una hora a 40°C en un baño de agua, con lo que se obtienen 250 g. de una solución de sulfato de nitrosilo en oleum, que contiene
5 alrededor de 65% de sulfato de nitrosilo y 2,7% de ácido nítrico libre. Ambos contenidos se determinan mediante volumetría con KMnO_4 10n, y evaluando el nitrógeno total según Devarda. En este caso, la diferencia entre las dos determinaciones es 2,7%, que corresponde al ácido nítrico libre presente en la mezcla.
10

A 18,8 g. de oleum con 23% de SO_3 se añaden ahora en 30 minutos 20 g. de ciclohexil-fenilcetona, manteniendo la temperatura a $15-17^\circ\text{C}$. En la mezcla, enfriada a 0°C , se introducen en burbujas 20,8 g. de una solución de sulfato de nitrosilo en oleum, con 13,5 g. de sulfato de nitrosilo y 2,7%
15 de ácido nítrico libre, preparada como queda expuesto, la introducción dura tres horas, agitando, y se regula de modo que la temperatura no rebase 5°C . La mezcla se agita tres horas a la misma temperatura, y luego se aumenta ésta gradual y continuamente, agitando, por espacio de diez horas,
20 hasta 40°C ; por último, se sigue agitando 30 minutos a 40°C .

El producto de la reacción se trata como en el ejemplo 14, para separar los componentes. Se obtienen 2,5 g. de cetona sin reaccionar, 10,5 g. de ácido benzoico (punto de fusión, $120-121^\circ\text{C}$), y 9,5 g. de caprolactama. Teniendo en cuenta la cetona recuperada, el rendimiento en caprolactama es
25 de 90,5% del teórico, y de 92,5% el de ácido benzoico.

EJEMPLO 17.

Se prepara una solución de sulfato de nitrosilo en oleum, del modo descrito en el ejemplo 16, a partir de 22,1 g.
30



252392

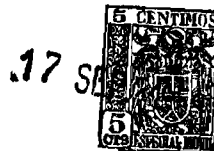
de ácido nítrico al 100%, 12 g. de oleum con 23% de SO_3 , y 10,2 g. de dióxido de azufre. Esta cantidad de SO_2 reacciona sólo con un 45,5% del ácido nítrico presente, para formar sulfato de nitrosilo, de manera que la mezcla sigue conteniendo ácido nítrico libre.

Se añaden 10 g. de ciclohexil-fenilcetona, agitando, a 28 g. de oleum con 23% de SO_3 , de modo que la temperatura no rebase 10-15°C. La solución se enfría a -5°C, y se agregan en tres horas 14,8 g. de la solución de sulfato de nitrosilo, evitando que la temperatura suba por encima de -3°C. La masa se agita a esta temperatura durante una hora; se deja que la mezcla pase poco a poco a temperatura ambiente en el transcurso de dos horas, y luego, en una hora, se calienta con cuidado hasta 35°C, para verterla finalmente sobre hielo.

Tratando el producto de la reacción como en el ejemplo 14, se obtienen 1,5 g. de cetona impura sin reaccionar, 5,1 g. de ácido metanitrobenzoico (punto de fusión, 135-137°C), y 3,9 g. de caprolactama (punto de fusión, 64-68°C). La presencia de ácido nitrobenzoico se debe a que la solución de sulfato de nitrosilo en oleum contiene ácido nítrico libre. Como en este caso se han recuperado 1,5 g. de cetona impura, nitrada en parte, los rendimientos sólo pueden calcularse aproximados. Los 1,5 g. de cetona impura corresponden a 1 g. de cetona pura, poco más o menos.

EJEMPLO 18.

Se prepara ciclohexil-naftilcetona por el método conocido (Friedel-Crafts), a partir de naftaleno, cloruro de hexahidrobenceno y 1,1 moles de tricloruro de aluminio por cada mol del segundo, en nitrobenzono como disolvente. El producto terminado hierve a 177,5-178°C y 0,1 mm. de Hg, y



252392

contiene, según el análisis, 92,5% de cetona. Se añaden a gotas en quince minutos 8 g. de este producto en 10 cc. (= 19,5 g.) de oleum (con 23% de SO_3), y el conjunto se agita y se enfría a $-5^{\circ}C$. Mientras se mantiene la mezcla a $0^{\circ}C$, por refrigeración externa, se introducen en treinta minutos 5,6 g. de una mezcla que contiene 3,8 g. de sulfato de nitrosilo (96% del total, calculado por análisis del grupo cetónico) y 2,7 g. de oleum con 23% de SO_3 . La masa de reacción se mantiene luego a $+5^{\circ}C$ durante cinco horas y 15 minutos. Se deja subir la temperatura a la del ambiente ($20-25^{\circ}C$) en término de cuatro horas, y se eleva después en 45 minutos a $30^{\circ}C$, por calentamiento externo, manteniéndola así una hora y 10 minutos. Luego se vierte la masa sobre hielo. Para eliminar de ella las impurezas, la masa se extrae cuatro veces con porciones de 50 cc. de éter; al evaporarse el éter, deja un residuo de 0,4 gramo. En los líquidos ácidos queda ácido naftoico sulfonado, muy soluble en agua. Los líquidos ácidos se ajustan a un $pH = 7,5$ con $NaOH$ al 40%, manteniendo la temperatura a $30-35^{\circ}C$ durante la neutralización, y se extraen repetidamente con cloroformo. Después de evaporado el disolvente, se obtienen 3,4 g. de caprolactama impura, que funde a $63-69^{\circ}C$. El rendimiento, referido a la cetona empleada, es de 82,4% del teórico.

EJEMPLO 19.

Como vasija de reacción se utiliza un matraz de 100 cc., con agitador, embudo cuentagotas, termómetro hasta el fondo, y tubos de admisión y salida de gases. El condensador de reflujo se refrigera con solución salada a -17° hasta $-18^{\circ}C$, y se aísla con asbesto. El matraz contiene 15,4 g. de ciclohexil-fenilcetona, y en el embudo hay una mezcla de



9,35 g. de sulfato de nitrosilo purificado (preparado según Inorg. Synth., vol I, pág. 55), 10,85 g. de ácido sulfúrico al 100%, y 7,56 g. de oleum al 60%. La relación molar entre la cetona y el sulfato de nitrosilo es de 1,11:1.

5 Se introducen en el matraz, agitando continuamente, 6 g. de cloruro de etilo líquido. El contenido del matraz alcanza en pocos minutos, con el líquido refrigerante en corriente opuesta, la temperatura de +12°C. Por refrigeración externa, esta temperatura se hace descender de nuevo a +2°C, y luego se añade a gotas la mezcla nitrosílica del embudo al
10 contenido del matraz, sin dejar de agitar, de modo que la temperatura, que sube inmediatamente por efecto de la reacción exotérmica, no pase de 10°C; esto tarda 25 minutos.

Una vez suspendida la refrigeración externa, se descarga del matraz una pequeña cantidad de cloruro de etilo gaseoso, hasta alcanzar una temperatura entre 20 y 30°C, que
15 se mantiene durante una hora y 50 minutos añadiendo o descargando cloruro de etilo. Al hacerlo de nuevo, la temperatura sube a 35°C, y se mantiene así por igual método otras dos horas y 50 minutos, hasta que termina la reacción. La
20 solución límpida resultante (44 g.) de color amarillo pálido, se vierte en dos veces su peso de hielo, como en el ejemplo 1ª. Después de extracción con éter y separación de las dos capas, se obtienen de la capa acuosa, extractando con cloroformo y evaporando, 3,6 g. de caprolactama de color claro,
25 con punto de fusión a 67-68°C. Del extracto etéreo, después de tratarlo con una solución de carbonato al 10% y de acidificar esta última, se obtienen 9,3 g. de ácido benzoico (p.fus. 117-120°C), y del mismo éter, después de desecar y evaporar, 0,7 g. más de residuo, que contiene 0,58 de sustancia sin reaccionar.
30

25 23 92

17 5



Teniendo en cuenta esta substancia recuperada, los rendimientos en caprolactama y en ácido benzoico son de 96,6% y 96,7% de los calculados, respectivamente.

EJEMPLO 20.

5 Se emplea el mismo aparato del ejemplo 19, pero con un matraz de 250 cc. Este contiene 30,8 g. de ciclohexilfenilcetona, y el embudo cuentagotas, una mezcla de 18,7 g. de sulfato de nitrosilo, 21,7 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%) y 15,12 g. de oleum al 60%. La relación molar
10 entre la cetona y el sulfato de nitrosilo es de 1,11:1.

Se introduce primero en el matraz, agitando, diclorotetrafluoroetano líquido (Frecón 114), que hierve a 3,5°C, y se mezcla con la cetona para formar una fase líquida homogénea. Después de introducir 11 g. de diclorotetrafluoroetano,
15 el contenido del frasco alcanza una temperatura de +3°C. La mezcla nitrosílica se añade entonces a gotas durante 20 minutos, y la temperatura sube hasta +10°C. Se descarga del aparato una pequeña cantidad de diclorotetrafluoroetano gaseoso, a fin de establecer una temperatura de +15°C, que se
20 mantiene por espacio de dos horas y 20 minutos añadiendo o descargando esa substancia. Del mismo modo se eleva la temperatura a 25°C, y luego, durante una hora, a 35°C, a la cual termina la reacción en otras cuatro horas y 40 minutos.

Tratando el producto de la reacción, diáfano y amarillento, como en el ejemplo 19, se recuperan 1,48 g. de cetona sin reaccionar, y se obtienen 16,35 g. de una cetona casi blanca (p.fus. 66,5-67°C), además de 18,8 g. de ácido benzoico. Teniendo en cuenta la materia prima recuperada, esto corresponde a un rendimiento de 95,6% en caprolactama,
25 y de 99,1% en ácido benzoico, referido al teórico.
30



252392

EJEMPLO 21-

El aparato empleado en el ejemplo 19 se conecta a un generador de vacío regulado por un estabilizador de presión. El embudo cuentagotas termina en un tubo capilar.

5 Después de introducidos los cuerpos reaccionantes en el aparato, en las cantidades que indica el ejemplo 19, y de añadir a la cetona del matraz 15 g. de ciclohexano (p.eb. a 760 mm. de Hg = 81°C), se ajusta la presión a 45-47 mm. de Hg, a la cual el ciclohexano hierve a +10°C. Se agita la mezcla homogénea, que, enfriada por el ciclohexano al condensarse, alcanza en pocos minutos la temperatura de +10°C. Se añade a gotas la mezcla nitrosílica al contenido del frasco, por el tubo capilar del embudo cuentagotas, a fin de mantener constantes la temperatura y la presión. Se lleva el refrigerador con agua corriente, se eleva la presión a 110-120 mm. de Hg (p.eb. del ciclohexano, 25-30°C), y se mantiene constante por espacio de dos horas, sin dejar de agitar.

10

15

Después se eleva la presión en el aparato a 180-185 mm. de Hg (p.eb. del ciclohexano, 40°C), mientras que la temperatura del agua de refrigeración se ajusta a +30°C; la mezcla se agita durante cuatro horas en estas condiciones, y termina entonces la reacción. La mezcla de reacción, diáfana y de color pálido, se trata como en el ejemplo 19, y da los mismos rendimientos en ácido benzoico y en caprolactama muy pura (p.fus. 66-66,5°C).

20

25

EJEMPLO 22.

Se emplea el aparato del ejemplo 20, con condensador de reflujo algo más largo de lo usual (1 m.). El matraz contiene 30 g. de ciclohexil-fenilcetona, y se introduce en el mismo una mezcla de 18,3 g. de sulfato de nitrosilo purificado

30

17 SEP



252392

5 (exento de ácido nítrico y de óxidos de nitrógeno), 16,5 g. de ácido sulfúrico concentrado y 19,8 g. de oleum al 23%. La relación molar entre la cetona y el sulfato de nitrosilo es de 1,1:1. Se introduce dióxido de azufre en el matraz, refrigerado exteriormente, hasta que se condensen 10 cc. = 14 g. del mismo, y a continuación se añade a gotas en veinte minutos la mezcla nitrosílica, agitando sin cesar, al contenido del matraz, de modo que la temperatura quede entre +6 y +10°C, y se interrumpe entonces la refrigeración externa.

10 Descargando con cuidado SO₂ gaseoso, se eleva la temperatura a 25°C durante una hora; luego, por el mismo método, se pasa de 25° a 30°C en media hora, y de 30° a 35-40°C en otra media hora, finalmente. La mezcla de reacción, que es transparente y de color tenue, se vierte agitando en 100 g. de hielo bien machacado, y se trata según se describe en el ejemplo 19.

15 Se recuperan 2 g. de cetona sin reaccionar, y se obtienen 17,4 g. de ácido benzoico (p.fus. 121-122°C), además de 16,2 g. de caprolactama amarilla, de suerte que, teniendo en cuenta la cetona recuperada, el rendimiento es de 96% en ácido benzoico, y de 96% en la lactama, referido al teórico.

20 EJEMPLO 23.

El aparato empleado es el del ejemplo 22. El matraz contiene 16,0 g. de ciclohexil-paratoluilcetona, cuya fórmula (J. Am. Chem. Soc., 1950, 72:1655) es la representada en la Fórmula 4.

25 En el embudo cuenta gotas se introducen 9,12 g. de sulfato de nitrosilo, disueltos en una mezcla de 9,9 g. de oleum de 23% y 8,28 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%).
30 La relación molar entre la cetona y el sulfato de nitrosilo

252392



era de 1,11:1.

En el matraz, refrigerado por fuera, se condensan 10 a 12 g. de SO₂ (= 8 cc.). La mezcla se agita, y la composición nitrosilica se introduce en término de 15 minutos, mientras se mantiene la temperatura entre -4 y +5°C. Después de interrumpir la refrigeración externa, se eleva la temperatura en 45 minutos de 5°C a 25°C, mientras se descarga con cuidado gas; luego se mantiene la temperatura a unos 25-30°C durante dos horas y 30 minutos, y finalmente se eleva por espacio de una hora a 35°C; la reacción termina entonces elevando la temperatura del contenido del matraz a 40°C durante dos horas y media.

Con la técnica del ejemplo 19, se recupera 1,0 g. de cetona sin reaccionar, y se obtienen 9,7 g. de ácido paratoluico (p.fus. 175-178°C; en la bibliografía se indican 179-180°C) y 8,2 g. de caprolactama ligeramente amarilla (p.fus. 66,5-67°C). Teniendo en cuenta la substancia inicial recuperada, el rendimiento en lactama se calcula en 97,2%, y el de ácido toluico, en 96,5% del teórico.

EJEMPLO 24.

Se condensan cloruro de hexahidrobenczoilo y cumeno, por el conocido procedimiento con cloruro de aluminio, se utiliza la fracción del producto de condensación que destila a 123°C y 0,2 mm. de Hg. La fórmula de estructura de la cetona formada no puede definirse con precisión, porque probablemente está constituida por una mezcla de isómeros. Una posible fórmula estructural es la designada como Fórmula 5.

Se carga el matraz con 20,4 g. del producto de condensación, y en el embudo cuantagotas se vierte una solución de 9,12 g. de sulfato de nitroilo purificado en una mezcla de 8,82 g. de ácido sulfúrico concentrado y 9,9 g. de oleum de 23%.

252392



5 En un matraz refrigerado exteriormente se condensan 3 cc. (= 4,2 g.) de dióxido de azufre, y luego se hace descender la temperatura del contenido del matraz a +5°C; a continuación se añade a gotas la mezcla nitrosilica, durante una hora y 40 minutos, con lo que la temperatura se eleva a +11°C.

10 Se interrumpe la refrigeración externa, y se hace subir la temperatura del modo descrito a 35° en una hora y media, y después a 38°C en otras dos horas. La mezcla de reacción, tratada como en el ejemplo 19, da 8,5 g. de caprolactama de color pálido (p.fus. 66-67°C), 2,3 g. de material de partida sin reaccionar, y 12,3 g. de un ácido monocarboxílico impuro, del que, destilando a 120-125°C y 0,2 mm. de Hg, se obtienen 8,2 g. de un ácido monocarboxílico más puro, 15 que funde a 63-67°C y tiene un número de ácido de 310,8 (el del ácido cumínico es de 341,5). Suponiendo que la sustancia inicial - que corresponde a la fórmula bruta de la cetona $C_{16}H_{22}O$ - tenga un peso molecular de 230, el rendimiento en caprolactama, teniendo en cuenta la cantidad recuperada, 20 se calcula en 95,6% del teórico.

EJEMPLO 25.

25 Se condensan cloruro de hexahidrobenczoilo y metadileno del modo usual con cloruro de aluminio, y se emplea la fracción del producto de condensación que destila a 128-129°C y 0,3 mm. de Hg.

Tampoco en este caso es posible precisar la fórmula estructural de la cetona. Se presume que sea la designada como Fórmula 6.

30 En el matraz, cargado con 18,5 g. de condensado, se condensan 6 g. de dióxido de azufre, del modo ya descrito,



25 2392

5 y se introduce en término de 15 minutos una mezcla de 8,72 g. de sulfato de nitrosilo purificado, 10,13 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%), y 7,07 g. de oleum de 60%. La temperatura se eleva, como antes se ha expuesto, a 30°C en dos horas y 30 minutos, y a 38°C en otras cuatro horas y media.

10 La mezcla de reacción, tratada como en el ejemplo 19, da 7,1 g. de caprolactama (p.fus.66-66,5°C), 3,5 g. de material de partida sin reaccionar, y 9,5 g. de un ácido monocarboxílico, que, a juzgar por su punto de fusión, 118-119°C y su número de ácido, 373,00, es probablemente ácido 2,6-dimetilbenzoico (el cual tiene un número de ácido de 373,33, y funde a 116°C; v. Beilstein X, 531).

15 atribuyendo a la sustancia inicial un peso molecular de 216 - que corresponde a la fórmula empírica $C_{15}H_{20}O$ -, el rendimiento en caprolactama, después de deducir la cantidad recuperada, se calcula en 90,5% del teórico.

EJEMPLO 26.

20 Un matraz de 100 cc., con agitador, termómetro y tubos de admisión y salida de gases, se carga con 18,8 g. (0,1 mol) de ciclohexil-fenilcetona disueltos en 34,2 g. de oleum de 23%. La solución, que se mantiene en agitación constante, se enfría al principio por fuera hasta +8°C, y se introduce una corriente de cloruro de nitrosilo seco (preparada, por ejemplo, según se describe en Inorg.Synth., IV, 48) en la solución enfriada, por espacio de unos cinco minutos, hasta que el peso del matraz aumente en 5,8 gramos. Inmediatamente se inicia una reacción exotérmica. La temperatura de la mezcla de reacción se regula mediante refrigeración externa, de modo que ascienda de 10 a 30°C en 75 minutos. Luego se vuelve a elevar a 35°C, y se mantiene así 45 minutos; de este modo termina la reacción. Después de interrumpir la refrige-

25

30



25 2392

ración, el contenido del matraz se calienta de nuevo a 33°C durante 15 minutos, se deja enfriar a temperatura ambiente, se vierte en el doble de su peso de hielo, y se trata como en el ejemplo 19.

5 Se recuperan 7,9 g. de cetona sin reaccionar, y se obtienen 5,6 g. de caprolactama (p.fus. 61-67°C) y 5,8 g. de ácido benzoico. Teniendo en cuenta la cetona recuperada, el rendimiento en caprolactama se estima en 85,5%, y el de ácido benzoico en 82% del teórico.

10 EJEMPLO 27.

Se emplea el aparato del ejemplo 26. El matraz contiene 18,8 g. de ciclohexil-fenilcetona (0,1 mol) disueltos en 34,2 g. de oleum de 23%. En la mezcla, que se mantiene agitada y se enfría a +8°C por refrigeración externa, se introduce en 50 minutos una mezcla gaseosa, compuesta principalmente de trióxido de nitrógeno, N_2O_3 (preparado con $NaNO_2$ y H_2SO_4), empleando como vehículo una corriente de nitrógeno, hasta que el peso de la masa de reacción aumente a 2,5 g. (83,3% del calculado).

20 La reacción exotérmica que se inicia rápidamente se mantiene regulada agitando continuamente y enfriando la mezcla, de modo que en una hora y 45 minutos alcance una temperatura de 30°C. En otros 45 minutos, se eleva poco a poco hasta 35°, y después se completa la reacción. Se interrumpe la refrigeración, y la mezcla se calienta por fuera hasta 25 38°C, temperatura que se mantiene por espacio de 15 minutos. Se deja enfriar la masa a temperatura ambiente, se vierte sobre hielo, y se trata como en el ejemplo 19.

30 Se obtienen 7,2 g. de caprolactama (p.fus. 62-65°C), 7,75 g. de ácido benzoico (p.fus. 120-122°C), y 4,3 g. de



25 2392

substancia inicial sin reaccionar.

Teniendo en cuenta la cetona recuperada, el rendimiento se calcula en 85,5% de caprolactama y 85,2% de ácido benzoico, referido al teórico.

5

EJEMPLO 28.

En un lapso de una hora, agitando y enfriando la masa a 8-10°C, se introducen 5,2 g. de nitrito de etilo (preparado según Org. Synth., 1, 22), equivalentes a un 70% de la cantidad de $C_2H_5O.NO$ teóricamente necesaria, en 13,8 g. de ciclohexil-fenilcetona (0,1 mol) disueltos en 39,2 g. de oleum de 23%.

10

La reacción exotérmica que se desarrolla inmediatamente se regula mediante un baño de refrigeración, para que la temperatura de la mezcla de reacción ascienda en una hora y 15 minutos a 30°C.

15

En otros 20 minutos se eleva la temperatura a 35°C, después de lo cual termina la reacción. La mezcla resultante se vuelve a calentar veinte minutos a 38°C, se deja enfriar espontáneamente a temperatura ordinaria, se vierte sobre hielo, y se trata como en el ejemplo 19.

20

Se obtienen 6,1 g. de caprolactama (p.fus. 60-64°C) y 6,5 g. de ácido benzoico, y se recuperan 6,5 g. de materia prima.

25

Teniendo en cuenta la cantidad recuperada de ciclohexil-fenilcetona, se calcula el rendimiento en 82,5% de caprolactama y 81,4% de ácido benzoico, referido al teórico.

EJEMPLO 29.

Se disuelven agitando 11,3 g. de ciclohexil-fenilcetona en 13,7 g. de ácido sulfúrico al 95%.

30

Una mezcla de 6,35 g. de ácido nitrosilsulfúrico y

252392



6 g. de ácido sulfúrico al 95% se añade despacio, a gotas, a la solución calentada a 100°C. Relación molar entre la cetona y el ácido nitrosilsulfúrico, 1,2:1.

5 Se inicia inmediatamente una reacción exotérmica, y la temperatura asciende a 115°C. Tan pronto como se alcanza esta temperatura, se regula la introducción del compuesto nitrosílico de modo que la temperatura de la mezcla se mantenga próxima a 115°C; en veinte minutos se ha añadido todo el compuesto.

10 La mezcla de reacción se deja enfriar, agitando, se vierte sobre hielo, y se trata como en el ejemplo 19.

15 Los productos obtenidos son 5,8 g. de ácido benzoico, 4,7 g. de caprolactama y 1,5 g. de cetona sin reaccionar. Teniendo en cuenta la cetona recuperada, se calcula el rendimiento en 91,2% de ácido benzoico y 79,8% de caprolactama, referido al teórico.

Otros ejemplos con distintos compuestos iniciales son los siguientes:

EJEMPLO 30.

20 Se introducen 18,25 g. de hexahidrotolueno (p.eb. 101°C) en un matraz redondo de 100 cc., provisto de termómetro hasta el fondo y de embudo cuentagotas. El matraz se calienta a 30°C, y se cargan a gotas 18,23 g. de ácido nitrosilsulfúrico purificado y 18,02 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%), agitando, en término de cinco minutos. La relación molecular entre el hexahidrotolueno y el ácido nitrosilsulfúrico es de 1,3:1. Se enfría el matraz con agua de hielo, y se introducen en el mismo 18 g. de oleum de 60% en seis minutos, de modo que la temperatura no rebase 30°C. Se suspende la refrigeración, y el contenido del matraz se mantiene

30

252392



5 a 35°C calentando y agitando sin cesar durante cinco horas y 30 minutos, después de lo cual no se encuentran ya iones de NO (reacción con una solución de KI) en la mezcla reaccionante. En hora y media se eleva la temperatura poco a poco hasta 50°C, y se mantiene invariable media hora más. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se vierte sobre hielo, y se trata como en el ejemplo 1º.

10 Se obtienen 4,3 g. de caprolactama cristalizada pura, y se recuperan 4,9 g. de hexahidrotolueno. El rendimiento en caprolactama, teniendo en cuenta la cantidad recuperada, se calcula en 27,9% del teórico.

EJEMPLO 31.

15 Del modo descrito en el ejemplo 30, y con el mismo aparato, 18,6 g. (0,1 mol) de dicitclohexilcarbinol disueltos en 15 g. de ácido sulfúrico concentrado se nitrosan por medio de una mezcla de 21,4 g. (0,192 mol) de ácido nitrosilsulfúrico purificado, 26 g. de ácido sulfúrico al 100%, y 25 g. de oleum de 60%. Relación molecular entre el carbinol y el ácido nitrosilsulfúrico, 1,04:2. La temperatura final de la mezcla de reacción, después de introducir la mezcla nitrosante, es de 65°C.

25 Se vierte la mezcla de reacción sobre hielo, y después se separan cantidades considerables de un producto resinoso no identificado. La masa se agita con éter, sin separar en seguida una de otra las capas; la mezcla entera se filtra, a fin de separarla de la resina no disuelta. El tratamiento ulterior es como en el ejemplo precedente. Después de neutralizar los líquidos, se obtienen de ellos, extractando con cloroformo y evaporando, 3,09 g. de caprolactama muy impura, y, por evaporación del éter, 1,7 g. de carbinol sin reaccionar.

30



252392

El rendimiento en caprolactama bruta, calculado por los dos grupos ciclohexílicos contenidos en el dicitclohexilcarbinol, y teniendo en cuenta la substancia inicial recuperada, es de 15% en peso del teórico.

5 EJEMPLO 32.

El compuesto inicial empleado es triciclohexilcarbinol, 11,12 g. del cual (0,04 mol), disueltos del modo antes descrito en 12 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%), se nitrosan a una temperatura máxima de 70°C con una mezcla de 10 14,84 g. (0,117 mol) de ácido nitrosilsulfúrico purificado, 15 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%) y 16 g. de oleum de 60%. Relación molecular entre el carbinol y el ácido nitrosilsulfúrico, 1,025:3.

De la mezcla de reacción se recuperan, como en el 15 ejemplo 30, sólo pequeñas cantidades del carbinol introducido, y 6,24 g. de caprolactama cruda. El rendimiento en caprolactama, calculado a base de los tres grupos ciclohexílicos del triciclohexilcarbinal, corresponde a 46% del teórico.

EJEMPLO 33.

20 El aparato empleado es como el del ejemplo 30, pero por el condensador de reflujo circula, en lugar de agua de refrigeración, una mezcla salina a -17 hasta -18°C. En el matraz hay 33,6 g. (0,2 mol) de trimetilacetil-ciclohexano (omega, omega', omega"-trimetil-hexahidro-acetofenona), a 25 los que se añaden 10 g. de cloruro de etilo líquido. El contenido del matraz, agitado continuamente, alcanza en pocos minutos, al someterse a reflujo el cloruro de etilo, una temperatura de +12°C. Enfriando desde fuera, la temperatura del contenido se reduce de nuevo a +7°C, y se introduce la mezcla 30 nitrosante contenida en el embudo cuentagotas, consistente en

25 2392

17

SEP



22,85 g. de ácido nitrosilsulfúrico purificado, 25 g. de ácido sulfúrico concentrado, y 25 g. de oleum de 60% (relación molecular entre la cetona y el ácido nitrosilsulfúrico, 1,11:1), mientras que la temperatura del contenido del matraz no sobrepasa +10°C.

5

Después de retirar el refrigerante externo, se deja escapar un poco de cloruro de etilo gaseoso, hasta establecer una temperatura de 25°C, que se mantiene durante dos horas añadiendo o retirando cloruro de etilo, según convenga. La temperatura se regula de igual modo por espacio de dos horas y media más, para que permanezca constante a unos 35°C. Luego, la mezcla de reacción se vierte sobre hielo, se extracta con éter, y se separan las dos capas. La capa acuosa se neutraliza, se extracta con cloroformo, y se evapora este último, dejando 16 g. de caprolactama impura,

10

15

La capa etérea se agita con una solución de carbonato sódico al 10%, y se separan las dos capas. Evaporando el éter de la capa etérea, se obtienen 2,7 g. de cetona sin reaccionar. Los líquidos que contienen el carbonato sódico se acidifican (pH = 1), se enfrían bien en agua de hielo, y se extractan con éter; evaporando éste, deja ácido trimetilacético (p.fus. 35,5°C). Después de deducir la sustancia inicial recuperada, el rendimiento en caprolactama es de 7% del teórico.

20

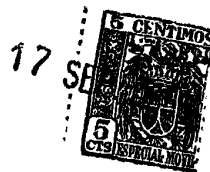
25

EJEMPLO 34.

La sustancia inicial empleada es omega, omega', omega"-trifluoroacetil-ciclohexano, representada por la Fórmula 7.

30

Se introducen en el matraz 18 g. (0,1 mol) de la cetona. La mezcla nitrosante consiste en 11,35 g. de ácido



25 2392

5 nitrosilsulfúrico purificado, 12 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%) y 12 g. de oleum de 60% (relación molecular entre la cetona y el ácido nitrosilsulfúrico, 1,12:1). Por lo demás, la operación se efectúa como en el ejemplo 33, en presencia de cloruro de etilo y a 35°C. A continuación, la mezcla se vierte sobre hielo, se extracta con éter, se separan las capas, se neutraliza la capa acuosa, y se extracta con cloroformo; éste se evapora, y deja 8,33 g. de caprolactama, o sea 73,7% del rendimiento calculado.

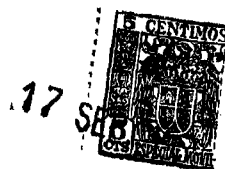
10 EJEMPLO 35.

15 En el aparato descrito en el ejemplo 33, con una mezcla de 20,31 g. de ácido nitrosilsulfúrico purificado, 18,3 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%) y 22,35 g. de oleum de 23%, en presencia de 5-6 cc. de dióxido de azufre, se nitrosan en 40 minutos, agitando, a una temperatura de +8 a +10°, 19,4 g. (0,1 mol) de dicitclohexilcetona (p.ob. a 14,5 mm. de Hg, 143-144,5°C), obtenida mediante deshidrogenación de dicitclohexilcarbinol con cromito de cobre como catalizador (relación molecular entre la cetona y el ácido nitrosilsulfúrico, 1,25:2).

20 La temperatura se ajusta descargando o añadiendo dióxido de azufre de modo que, a causa de la reacción exotérmica, ascienda en los 50 minutos siguientes de 10°C a 30°C, y en otros 20 minutos, de 30°C a 40°C. Calentando con cuidado, la temperatura de la mezcla se eleva luego en 35 minutos de 40° a 60°C, en la que se mantiene 55 minutos más.

25 La mezcla se enfría, se vierte sobre hielo, y se trata según se ha descrito en el ejemplo 30.

30 Se recuperan 4,3 g. de cetona, y se obtienen 16,17 g. de caprolactama. El rendimiento en lactama, calculado por los



252392

dos grupos ciclohexílicos de la cetona, y teniendo en cuenta la substancia inicial recuperada, corresponde a 91,9% del teórico.

EJEMPLO 36.

5 El ácido ciclohexansulfónico utilizado en este ejemplo se ha obtenido del siguiente modo:

Se sulfocloro ciclohexano con dióxido de azufre y cloro, por el método de Reed. El cloruro de ciclohexansulfónico así obtenido se saponifica con sosa cáustica, y del producto de saponificación se retiran los iones Na con ayuda de ácido clorhídrico gaseoso. Evaporando el disolvente, se obtiene un ácido ciclohexansulfónico crudo con 70,2% de ácido, determinado por volumetría y calculado como ácido ciclohexansulfónico puro.

15 A 14,4 g. de este ácido ciclohexansulfónico crudo, calentado a 35°C, se añade en 15 minutos y agitando una solución de 7,88 g. de ácido nitrosulfúrico en 6,32 g. de ácido sulfúrico concentrado (100%). Mientras se mantiene constante la temperatura por refrigeración externa, se añaden a gotas en 15 minutos a la mezcla así formada 9,4 g. de oleum de 60%, y luego se suspende la refrigeración, y se eleva la temperatura a 55°C calentando; esta temperatura se mantiene durante una hora y 15 minutos. En otros 15 minutos, se alcanzan 90°C, y se mantienen por espacio de otros 30 minutos. La mezcla se enfría, se vierte sobre hielo, y se extracta con éter, a fin de separar la mayor parte de los productos oleosos secundarios. Se neutraliza la fase acuosa, y se agita con cloroformo; la evaporación de la solución clorofórmica deja 0,95 g. de caprolactama, que referidos al ácido ciclohexansulfónico
25 absolutamente puro contenido en el material de partida, corresponden a 13,6% del rendimiento teórico.
30



D

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

5 1.- Procedimiento para la obtención de caprolactama, caracterizado por partir de un compuesto orgánico que contiene por lo menos un anillo ciclohexílico con un átomo de carbono terciario y tratar este compuesto con un nitrosante en presencia de ácido sulfúrico.

10 2.- Procedimiento para la obtención de caprolactama, caracterizado por partir de un compuesto orgánico de la estructura representada por la Fórmula 1 de la hoja de fórmulas y tratar este compuesto con un nitrosante en presencia de ácido sulfúrico; representando X en dicha fórmula, uno de los siguientes radicales: alifático, alifático-aromático o alifático-alicíclico, incluso substituídos; carbonílicos; 15 radicales de cetoácidos, sulfonas, ácidos sulfínicos, ácidos sulfónicos y otros ácidos orgánicos.

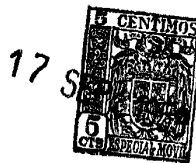
20 3.- Procedimiento para la obtención de caprolactama, caracterizado porque se trata ácido tetrahidrobencóico o un derivado del mismo con un nitrosante, en presencia de ácido sulfúrico.

25 4.- Procedimiento para la obtención de caprolactama, caracterizado por partir de una cetona de la estructura representada por la Fórmula 3, donde Y es un radical aromático, alifático, alicíclico o mixto, y tratar dicha cetona con un nitrosante en presencia de ácido sulfúrico.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto orgánico es hexahidrotolueno.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el nitrosante es un derivado de ácido nitroso, elegido con preferencia entre los siguientes

252392



ácido nitrosilsulfúrico, anhídrido nitrosilsulfúrico, cloruro o bromuro de nitrosilo, sales del ácido nitroso, nitratos de alquilo, anhídrido nitroso y monóxido de nitrógeno.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la nitrosación se efectúa en presencia de ácido sulfúrico y de trióxido de azufre libre.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar entre el compuesto orgánico inicial y el nitrosante oscilar entre 10:1 y 2:5.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las temperaturas de reacción se comprenden entre -20 y $+200^{\circ}\text{C}$.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la relación molar entre el ácido hexahidrobenczoico y el nitrosante varía de 10:1 a 1:1, y oscila con preferencia entre 3:1 y 1:1.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el derivado del ácido hexahidrobenczoico empleado como compuesto inicial se elige entre sus sales, sus ésteres, su cloruro, su anhídrido, su nitrilo y su amida.

12.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que se nitrosa a temperaturas superiores a unos 30°C , y con preferencia a 45°C por lo menos.

25 13.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la reacción se continúa hasta que termina el desprendimiento de dióxido de carbono.

30 14.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la cetona es ciclohexil-fenil-cetona, ciclohexil-naftilcetona o dicitlohexilcetona.

252392



15.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se nitrosa en presencia de ácido sulfúrico y de dióxido de azufre libre, a una temperatura por encima de -20°C , comprendida con preferencia entre -15°C y $+45^{\circ}\text{C}$.

5

16.- Procedimiento para la obtención de caprolactama.

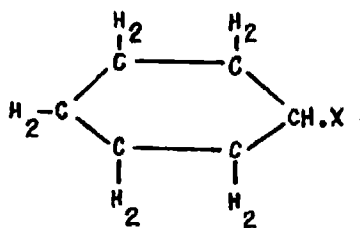
Esta memoria consta de cuarenta y seis páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 17 SEP. 1959

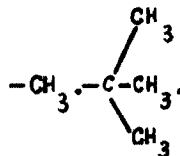


M-22-24-25

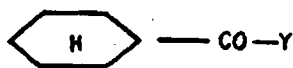
FORMULA 1



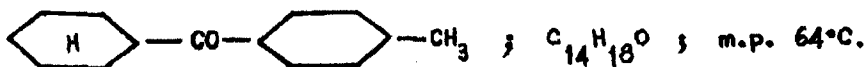
FORMULA 2



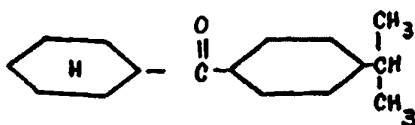
FORMULA 3



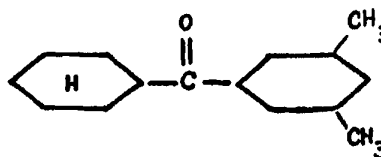
FORMULA 4



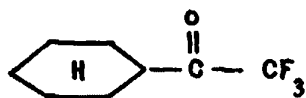
FORMULA 5



FORMULA 6



FORMULA 7



Y.H.
 JOSÉ M. ...
 P.P.