

284610.



284610

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "METODO PARA PREPARAR CLORHIDRATO DE 2-CLOROCICLOHEXANONOXIMA", a favor de la firma italiana SICE-DISON S.p.A., domiciliada en MILAN (Italia), Via Principe Eugenio nº 5.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la conversión de bis- $\overline{1}$ -nitroso-2-cloro-ciclohexano $\overline{7}$  en el clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima, que es un intermediario útil para la síntesis de la  $\epsilon$ -caprolactama.

5. Se sabe por la literatura que la reacción del cloruro de nitrosilo y el ciclohexeno da como producto principal el bis- $\overline{1}$ -nitroso-2-cloro-ciclohexano $\overline{7}$ , que es un sólido cristalino e incoloro. En cuanto alcanza a nuestro conocimiento, la conversión de este último compuesto en clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima no se conoce en la literatura.



284610

La reacción para convertir el bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano en 2-clorociclohexanonoxima tropieza con dificultades considerables tanto por lo que atañe a la tendencia a la descomposición del producto en las condiciones necesarias para la conversión, como por la facilidad con que el cloro reacciona con los disolventes, lo que conduce a productos indeseables.

- 5.
- Un objeto de este invento es establecer un procedimiento para la conversión fácil y segura del bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano en clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima. Hemos descubierto que la conversión del bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano en clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima se produce con un rendimiento satisfactorio por acción del ácido clorhídrico anhidro sobre una solución de bis-1-nitroso-2-clorociclohexano en un disolvente orgánico prácticamente anhidro, que sea inerte tanto respecto a los reactivos como respecto al producto de la reacción.
- 10.
- 15.

- La reacción se realiza con rendimientos particularmente satisfactorios en presencia de un ligero exceso de ácido clorhídrico capaz de precipitar en su mayor parte el producto de la reacción. El disolvente cumple una función importante en la reacción. Hemos descubierto que los disolventes más aptos para el procedimiento aquí expuesto son el sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y los disolventes pertenecientes a la clase de los éteres.
- 20.
- 25.



## 284610

- recientes a la clase de los compuestos orgánicos clorados, tales como el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). Como el producto de la reacción es prácticamente insoluble en esos disolventes, se separa con facilidad en forma sólida en
5. el curso de la reacción y tiene gran pureza.
- La temperatura de la reacción no debe ser excesivamente elevada, para evitar las descomposiciones y la formación de productos indeseables. La gama de temperatura más ventajosa es la de unos  $0^\circ\text{C}$  a unos  $80^\circ\text{C}$ , a presión
10. aproximadamente atmosférica. Las presiones superatmosféricas no se recomiendan porque conducen fácilmente a reacciones de descomposición.
- Se ha comprobado que efectuando el procedimiento alrededor de la temperatura ambiente, los rendimientos son
15. sorprendentemente elevados y llegan a ser del 90% al 100% de la teoría. El clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima es particularmente puro, por cuanto se separa de la mezcla reaccional directamente en forma de cristales de gran pureza que se presentan como agujas.
20. Actuando alrededor de  $40^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$  mientras se satura continuamente la solución con ácido clorhídrico anhidro, la rapidez de la reacción aumenta notablemente sin reducción apreciable del rendimiento; además, a dicha temperatura, la solubilidad del compuesto de partida es relativamente ma-
25. yor, por lo que pueden usarse soluciones más concentradas.



284610

EJEMPLO 1

Se disuelven en 2000 cc de tetracloruro de carbono 38,2 gr (equivalente a 0,129 moles) de bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano<sup>7</sup>. Se satura la solución a temperatura

5. ambiente con ácido clorhídrico gaseoso, anhidro, y se la deja reposar en la oscuridad a dicha temperatura. Se separan despacio cristales en forma de agujas. Al cabo de 3 días se han separado 34,9 gr de cristales, que se apartan por filtración en un medio de nitrógeno seco. Vuelve a

10. saturarse la solución con gas clorhídrico y se la deja reposar en ausencia de luz durante 5 días más, a temperatura ambiente. Se separan otros 11,4 gr de cristales. Se comprobó, como resultado de una prueba del punto de fusión (94°C), del examen del espectro infrarrojo y del análisis

15. elemental, que ambas porciones de sólido separado constaban de clorhidrato puro de 2-clorociclohexanonoxima y no necesitaban ulterior cristalización. En consecuencia, el rendimiento total resultó ser del 97% en relación al bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano<sup>7</sup>.



284610

EJEMPLO 2

- Una solución que contiene 18,0 gr (0,061 moles) de bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano<sub>7</sub> en 1000 gr de sulfuro de carbono se satura con ácido clorhídrico gaseoso, anhidro, y se deja en reposo a 25°C en la oscuridad. Al cabo de 2 días se vuelve a saturar la solución con ácido clorhídrico y después de 6 días los cristales que se han separado se apartan por filtración en un medio de nitrógeno anhidro. Se obtienen 17,8 gramos de sólido cristalino. Evaporado el disolvente contenido en el filtrado, este deja un residuo del que se separan 2,4 gr de un sólido cristalino. Se obtienen en total 20,2 gr de sólido. Después de una comprobación semejante a la del Ejemplo 1, se halló que el sólido estaba constituido por clorhidrato de 2-clorociclohexanoxima. Rendimiento, 90% en relación al bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano<sub>7</sub>.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3

- Una solución que contiene 15,2 gr (0,051 moles) de bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano<sub>7</sub> en 1000 cc de tetracloruro de carbono se satura con ácido clorhídrico anhidro y se deja en reposo durante 3 días a temperatura ambiente. Al final de este período, se separan 10,0 gr de un produc-
- 20.



284610

- to cristalino en forma de agujas. Se vuelve a saturar la solución con ácido clorhídrico y al cabo de 4 días se separan 7,7 gr de un sólido cristalino que tiene decididamente forma de agujas. Se comprobó que las dos porciones
5. de sólido precipitado consistían en clorhidrato de 2-cloro-ciclohexanonoxima fundamentalmente puro. Rendimiento total, 93% en relación al bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano7.

E J E M P L O 4

10. Se disuelven a 50°C en 100 cc de tetracloruro de carbono 8,0 gr (0,027 moles) de bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano7. La solución, que es perfectamente límpida, se deposita en un matraz provisto de refrigerador de reflujo y de tubo de burbujeo inmerso en la solución.
15. Mientras se mantiene la temperatura a 50°C, se pasa por el tubo una ligera corriente de ácido clorhídrico anhidro y se la hace burbujear a través de la solución durante 8 horas, al final de cuyo tiempo se interrumpe el suministro de ácido. Luego se enfria la solución hasta temperatura ambiente, con lo que se obtiene un voluminoso precipitado blanco de clorhidrato de 2-cloro-ciclohexanonoxima.
20. El precipitado se recupera por filtración en una corriente de nitrógeno que contiene alrededor de 10% en volumen de ácido



- 7 -

284610

clorhídrico anhidro. Se obtienen 9,5 gr (0,051 moles) de clorhidrato puro al 99%; rendimiento, 94,5%.

E J E M P L O 5

El esquema general es el que se ha descrito

5. en el Ejemplo 4. Se emplean 9,25 gr (0,0625 moles) de bis- $\sphericalangle$ 1-nitroso-2-cloro-ciclohexano $\sphericalangle$  disueltos a 50°C en 100 cc de tetracloruro de carbono. Se hace burbujear ácido clorhídrico anhidro durante 4 horas a 50°C, y se obtienen 10,7 gr (0,0535 moles) de clorhidrato de 2-cloro-ciclohexanonoxima, con una pureza del 92%. Rendimiento, 86%.
- 10.

= . =



284610

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 1192/62 del 19 de Enero de 1962.

5. 1. Método para preparar clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima, caracterizado por el hecho de que se convierte el bis-1-nitroso-2-cloro-ciclohexano en clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima haciendo reaccionar el primero con ácido clorhídrico anhidro en un disolvente prácticamente anhidro que es inerte tanto respecto a los reactivos como respecto al producto de la reacción.
10. 2. Método conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el disolvente es el tetracloruro de carbono.
15. 3. Método conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el disolvente es el sulfuro de carbono.
4. Método para preparar clorhidrato de 2-clorociclohexanonoxima.



284610

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación reglamentaria.

5. Barcelona, para Madrid a 18 de Enero de 1963

SICEDISON S.p.A.

p.a.

JAIME ISERN

R. D.