

EX-I
8374/ca



287392

287392

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SICEDISON S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Via Prin-
cipe Eugenio, 5, MILAN, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OXIMAS
DE CICLO-ALCANONA".

=====

Inventores: Giuseppe Ribaldone, Corrado
Brichta y Adriano Nenz.

Prioridades: Solicitudes de Patentes ita-
lianas nº 7150/62 de 11 de abril
de 1962 y nº 30376 (Verbal) de
28 de diciembre de 1962.

287392



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de oximas de ciclo-alcanona, y más especialmente a un procedimiento para la obtención de oximas de ciclo-alcanona por medio de la deshalogenación catalítica de oximas de 2-cloro-ciclo-alcanona con hidrógeno molecular. - - - - -

Según es sabido es posible deshalogenar oximas de 2-cloro-ciclo-alcanona bien sea por medio de hidrógeno molecular en presencia de catalizadores de hidrogenación adecuados, bien sea mediante series de reacciones que comprenden la eliminación de ácido clorhídrico por la acción de álcalis, y la subsiguiente hidrogenación de la oxima no saturada obtenida de esta manera. Sin embargo, estas reacciones no son selectivas y la hidrogenación de la oxima no saturada va acompañada simultáneamente de la hidrogenación del grupo oxima, con formación de productos de hidrogenación que ya no contienen el grupo oxima. En particular, así ocurre con la oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona, que es deshalogenada y al mismo tiempo reducida a ciclo-octilamina. - - - - -

La deshalogenación de oxima de 2-cloro-ciclo-dodecadienona es también conocida, y se logra por hidrogenación catalítica con hidrógeno molecular en presencia de catalizadores de hidrogenación. En este caso, aparte de la eliminación del átomo de halógeno, tiene lugar también la saturación de los dobles enlaces presentes en este producto. - - - - -

En una anterior solicitud de patente italiana número 23107, presentada en 22.12.1961 a nombre de la solicitante, se describe un procedimiento de deshalogenación de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona efectuada mediante hidrógeno molecu-

287392



lar en presencia de catalizadores de reducción y de sustancias capaces de eliminar el ácido clorhídrico, que se forma durante la reacción y que conduciría a una rápida contaminación del catalizador. - - - - -

5. Este procedimiento de deshalogenación se ha comprobado que es selectivo y que conduce a la obtención de oxima de ciclo-hexanona. Sin embargo, la aplicación de este método a las sales de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona requiere la previa neutralización del ácido constituyente de la sal de la oxima de 2-cloro-cicloalcanona, mediante la adición de una cantidad suplementaria de una sustancia neutralizadora.-

10. Recientemente se ha encontrado un método para la obtención, con medios simples y económicos, de oximas de diversas ciclo-alcanonas que son productos intermedios muy importantes para la síntesis de lactamas, a partir de las cuales, conforme es sabido, resulta posible obtener poliamidas de gran interés industrial, tales como películas, fibras, productos de moldeo, etc. - - - - -

15. Así, el objeto de la presente invención es proveer un procedimiento simple y económico para la obtención de oximas de ciclo-alcanona con elevado rendimiento. - - - -

20. Otro objeto es el de proveer un procedimiento para la obtención de oximas de ciclo-alcanona y sus sales de ácido fuerte, partiendo de las sales de ácido fuerte de oxima de 2-halógeno-ciclo-alcanona. - - - - -

25. Otro objeto es el de proveer un procedimiento de deshalogenación de sales de oxima de 2-halógeno-ciclo-alcanona que no exija la neutralización previa del ácido constituyente de la sal. - - - - -



Otro objeto, y no el último, es proveer un procedimiento para la obtención de oximas de ciclo-alcanona y/o sus sales de ácido fuerte por medio de la deshalogenación catalítica de las correspondientes sales de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona, particularmente las del ácido sulfúrico, tal como

5. son obtenidas de acuerdo con el procedimiento descrito en una anterior solicitud de patente española nº 285.021, presentada en 2 de Febrero de 1963 a nombre de la misma solicitante. - -

De acuerdo con la presente invención, la deshalogenación de las sales de ácido fuerte de oximas de 2-halógeno-ciclo-alcanona es efectuada mediante hidrógeno molecular, en presencia de catalizadores de hidrogenación, y de un líquido orgánico capaz de disolver la sal de oxima 2-halogenada. Operando de acuerdo con este procedimiento, el átomo de halógeno

10. en la posición alfa del grupo cetoxima es sustituido por un átomo de hidrógeno, sin que dé origen a una hidrogenación apreciable del propio grupo oxima. - - - - -

La reacción puede ser formulado esquemáticamente como sigue: - - - - -



en donde n representa un número elegido de 3 a 10. - - - - -

El procedimiento de acuerdo con la invención es aplicable a sales de las oximas de cetonas ciclo-alifáticas que contienen un átomo de halógeno en la posición alfa respecto

25. al grupo cetoxima; las mismas pueden contener, en el anillo ciclo-alifático, substituyentes que sean estables bajo las



2873 y2

condiciones de reacción adoptadas para la deshalogenación, por ejemplo, grupos alquilo, tales como metilo, etilo, etc. o grupos alcoxicos, tales como metoxil, etoxil, etc. - -

5. Son ejemplos de las sales que pueden ser deshalogenadas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, las sales de oxima de 2-cloro-ciclo-pentanona, de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona, de oxima de 2-cloro-ciclo-octanona, de oxima de 2-cloro-ciclo-dodecanona, etc. con ácidos fuertes y sus productos de sustitución. - - - - -

10. Los ácidos fuertes correspondientes a las sales de oximas de 2-cloro-ciclo-alcanona pueden ser ácidos minerales tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácidos fosfóricos, etc., o ácidos orgánicos fuertes tales como ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, etc. - - - - -

15. En lugar de efectuar la reacción de deshalogenación sobre sales de oximas de 2-cloro-ciclo-alcanona preparadas aparte, es posible efectuar la deshalogenación sobre sales de oximas de 2-cloro-ciclo-alcanona preparadas mezclando oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona con una cantidad de ácido fuerte suficiente por lo menos para constituir la sal de dicha oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona. - - - - -

20. El procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso cuando se aplica a sales de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona que, de acuerdo con la anterior solicitud de patente española nº 285.021 presentada en 2 de Febrero de 1963 a nombre de la misma solicitante, pueden ser obtenidas por la acción de ácido nitrosilsulfúrico sobre ciclo-olefinas, en presencia de ácido clorhídrico anhidro. - - - - -

25. 30.



287392

La reacción de deshalogenación puede ser aplicada, por lo tanto, tanto a sales neutras que contengan un equivalente de ácido por mol de oxima como a sales ácidas de ácidos polibásicos que contengan más de un equivalente de ácido por mol de oxima; además, puede ser también aplicada a todas las sales citadas en presencia de un exceso de ácido fuerte. También se ha observado que incluso un gran exceso de ácido fuerte no perjudica el buen desarrollo de la reacción de deshalogenación. - - - - -

5. 10. Los solventes usados para la ejecución de la presente invención son los que sean capaces de disolver las sales de oxima de ciclo-hexanona; se ha comprobado que son solventes apropiados los de tipo polar, como, por ejemplo, ácidos carboxílicos, alcoholes, cloruro de metileno, otros solventes halogenados, ésteres y éteres, etc. - - - - -

Los solventes preferidos son los que permiten que la reacción pueda efectuarse en una fase homogénea. - - - - -

15. 20. Deben preferirse concentraciones de la sal de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona en el solvente de aproximadamente 25-50%; no obstante, concentraciones mayores o menores que estos valores no conducen a desventaja alguna en la reacción.

25. Los catalizadores más apropiados para la ejecución de la presente invención, son los metales del grupo VIII del sistema periódico. Se ha comprobado que el paladio es un catalizador apropiado y selectivo, tanto en forma de aleación, de óxido o de sal, como, preferentemente, en estado disperso sobre diversos soportes, por ejemplo, carbón activado o sulfato de bario. - - - - -

La reacción puede ser efectuada sustancialmente a



287392

presión atmosférica, pero también son utilizables presiones superiores a la atmosférica. - - - - -

5. La temperatura más apropiada para la ejecución de la reacción, es la temperatura ambiente, pero pueden ser usadas temperaturas mayores o menores, como, por ejemplo, temperaturas entre 0°C y 70°C, según el solvente utilizado. - - -

10. Para la ejecución de la presente invención el procedimiento general consiste en introducir hidrógeno en la mezcla de reacción compuesta del solvente, de la sal de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona (o bien, en vez de esta última, de una mezcla de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona y ácido fuerte en proporciones estequiométricas) o eventualmente de un exceso de ácido fuerte, en presencia del catalizador de hidrogenación. La cantidad de hidrógeno es la correspondiente a la cantidad necesaria para la realización completa de la reacción de deshalogenación. - - - - -

20. Durante el curso de la reacción se forma ácido clorhídrico, el cual eventualmente, pero no necesariamente, puede ser eliminado de la mezcla de reacción mediante cualquiera de las técnicas operativas conocidas. - - - - -

25. El procedimiento de la presente invención puede también ser efectuado de manera continua, haciendo pasar, por ejemplo, una corriente de hidrógeno y una solución que contenga la sal de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona sobre un lecho fijo de catalizador. - - - - -

La oxima de ciclo-alcanona obtenida puede ser separada de la mezcla de reacción en forma de la sal de ácido fuerte usado durante la deshalogenación o como solución de oxima de ciclo-alcanona en el ácido fuerte. Esto se efectúa



287392

añadiendo a la mezcla de reacción un líquido que sea miscible con el solvente de reacción pero que no disuelva la sal de oxima de ciclo-alcanona o la solución de ésta en el ácido fuerte. Se ha comprobado que el éter de petróleo y el ciclohexeno son líquidos apropiados para este fin. - - - - -

5.

La oxima de ciclo-alcanona puede también ser separada por eliminación del solvente, por ejemplo, por destilación al vacío, neutralización del ácido con solución alcalina y extracción de la oxima de ciclo-alcanona con solventes apropiados. - - - - -

10.

Se ha comprobado que en algunos casos la simple dilución de la mezcla de reacción con agua es suficiente para provocar la precipitación de la oxima de ciclo-alcanona. - - -

15.

Los siguientes ejemplos, que tienen la finalidad de ilustrar con mayor detalle el concepto inventivo de la presente invención, dan algunos métodos operativos que son susceptibles de gran número de variantes sin separarse de la idea inventiva de la presente invención. - - - - -

Ejemplo 1

20.

Una solución de 6,5 g de oxima de 2-cloro-ciclo-pentanona y 2 g de ácido clorhídrico anhidro en 100 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1 g de un catalizador consistente en 10% Pd soportado en carbón. Una vez

25.

terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, se filtró la solución para separar el catalizador y se evaporó al vacío a 15 mm Hg, en un baño a una temperatura de 30-35°C. El residuo aceitoso fué neutralizado a 0°C con una solución saturada de carbonato sódico

287332



- y luego extraída repetidamente con cloroformo. Después de secar los extractos de cloroformo con sulfato sódico anhidro y de vaporación, se obtuvieron 4,5 g de residuo líquido que, destilados al vacío, dieron 3,7 g de oxima de ciclo-pentanona, de un punto de ebullición de 75°C/8 mm Hg, y un punto de fusión de 53-55°C. El espectro infrarrojo del producto era idéntico al de la oxima pura de ciclo-pentanona. El rendimiento del producto destilado fué 76,8% del valor teórico.-
- 5.

Ejemplo 2

10. Una solución de 17,2 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona en 172 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1,72 g de un catalizador de 10% Pd soportado en carbón activado. Una vez terminada la absorción del hidrógeno necesario para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador y se evaporó al vacío a 15 mm Hg, en un baño a 30-35°C. El residuo aceitoso fué neutralizado a 0°C con solución saturada de carbonato sódico y extraída repetidamente con cloroformo. Después de secar los extractos de cloroformo en sulfato sódico anhidro y de evaporación, se obtuvieron 6,7 g de un residuo (punto de fusión 84-86°C) consistente en oxima de ciclo-hexanona (rendimiento 84,5%). Tras cristalización a partir de éter de petróleo, la sustancia fundió a 88-89°C aún mezclada con una muestra de oxima pura de ciclo-hexanona. El espectro infrarrojo del producto resultante se comprobó que era idéntico al de la oxima pura de ciclo-hexanona. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 3

30. Una solución de 29,4 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona en 100 ml de ácido acético glacial



287392

- fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 2,94 g de un catalizador de 10% Pd soportado en carbón activado. Una vez terminada la absorción del hidrógeno necesario para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador y se agitó con 250 ml de éter de petróleo. La capa aceitosa resultante fué lavada con un poco de éter de petróleo y las últimas trazas de ácido acético y de éter de petróleo fueron eliminadas por evaporación a 25-30°C con un vacío de 2 mm. Se obtuvieron 26,5 g de un producto aceitoso denso que fué tratado a 0°C con solución saturada de carbonato sódico, hasta que quedó neutra. Después de extracción repetida con cloroformo, de secado sobre sulfato sódico anhidro y de eliminación del solvente por evaporación, se obtuvo un residuo cristalino de oxima de ciclo-hexanona, con un peso de 11,6 g y un punto de fusión de 87°C (rendimiento 85,9%). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4

- Una solución de 17,2 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona en 100 ml de etanol absoluto fué halogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 0,3 g de cloruro paladioso. Se continuó por el método de extracción descrito en el ejemplo 3, y se obtuvieron 6,2 g de oxima de ciclo-hexanona de punto de fusión 87-89°C (rendimiento 85,8%). - - - - -
- 20.

Ejemplo 5

- Una solución de 10,33 g de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona y 6,86 g de ácido sulfúrico 100% en 172 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1,72 g de
- 25.



287392

catalizador de 10% Pd soportado en carbón. - - - - -

Se continuó la extracción por el método descrito en el ejemplo 3, y se obtuvieron 5,5 g de oxima de ciclo-hexanona de punto de fusión 87-88°C (rendimiento 77%). - - - - -

5. Ejemplo 6

Una solución de 17,2 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona en 100 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada en un autoclave con agitador a 35-40°C, con una presión inicial de 40 atm. de hidrógeno, en presencia de 1,72 g de un catalizador compuesto de 10% Pd soportado en carbón activado. Después que la presión se redujo en el valor correspondiente a la cantidad de hidrógeno necesario para la reacción, se descargó la solución del autoclave y de la misma se extrajo la oxima de ciclo-hexanona de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 3, obteniéndose 6.0 g de oxima de ciclo-hexanona de punto de fusión 86-88°C (rendimiento 75,8).-

Ejemplo 7

Una solución de 12,9 g de cloruro de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona (con un contenido de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona igual a 77,5%) en 170 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 3,44 g de catalizador de 5% Pd soportado en sulfato de bario. Se continuó por el método descrito en el ejemplo 3, y se obtuvieron 6,4 g de oxima de ciclo-hexanona de punto de fusión 87-88°C (rendimiento 84%). - - - - -

Ejemplo 8

Una solución de 7 g de cloruro de oxima de 2-cloro-ciclo-hexanona (con un contenido de oxima de 2-cloro-ciclo-he-



287392

- xanona igual a 77,5%) en 55 ml de etanol absoluto fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 0,93 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón activado. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, la solución, filtrada para dejarla libre de catalizador, fué evaporada completamente al vacío y el residuo cristalino fué neutralizado a 0°C con solución saturada de carbonato sódico. Después de extracción repetida con éter etílico, de secado de los extractos de éter sobre sulfato sódico anhidro y de evaporación,
5. se obtuvo un residuo cristalino de oxima de ciclo-hexanona, con un peso de 3,45 g y punto de fusión 86-88°C (rendimiento 83%). - - - - -
- 10.

Ejemplo 9

15. Una solución de 14,4 g de oxima de 2-cloro-ciclo-octanona y 8,7 g de ácido sulfúrico 100% en 60 ml de alcohol etílico fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1,44 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesario para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador, y se vaporó el solvente al vacío. - - - - -
- 20.

- El residuo aceitoso fué neutralizado a 0°C con una solución saturada de carbonato sódico y extraído repetidamente con cloroformo. Después de secar los extractos de cloroformo en sulfato sódico anhidro y de evaporación, se obtuvo un residuo que pesaba 11,2 g, el cual, tras destilación, dió 9,51 g de oxima de ciclo-octanona de punto de ebullición 126°C/10 mm Hg y punto de fusión 42°C. El espectro
- 25.



287392

infrarrojo del producto obtenido era idéntico al de la oxima pura de ciclo-octanona. Rendimiento en producto destilado: 82,1% del valor teórico. - - - - -

Ejemplo 10

5. Una solución de 13,5 g de oxima de 2-cloro-ciclo-octanona y 2,73 g de ácido clorhídrico anhidro en 80 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y presión atmosférica, en presencia de 1,89 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón activado. - - - - -
10. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, se eliminó el catalizador de la solución por filtración y se evaporó el solvente al vacío. El residuo resultante fué tratado tal como se describe en el ejemplo 9, y se obtuvieron 8,8 g de oxima pura de ciclo-octanona de punto de fusión 41-42°C. El rendimiento de producto destilado fué de 81% del valor teórico. - - - - -
- 15.

Ejemplo 11

- Una solución de 20 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-octanona en 75 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1,8 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador y luego fué tratada, con agitación, con 250 ml de éter de petróleo. La capa aceitosa resultante fué lavada con un poco de éter de petróleo y tratada a 0°C con solución saturada de carbonato sódico, hasta dejarla neutra. Después de repetidas extracciones con cloroformo, de secado en sulfato sódico anhidro y de evaporación
- 20.
- 25.



287392

5. del solvente, se obtuvo un residuo que pesaba 9,07 g, el cual, destilado a presión reducida, dió 8,46 g de oxima de ciclo-octanona con un punto de ebullición 125-126°C/10 mm Hg, y con un punto de fusión de 40-42°C. El rendimiento de producto destilado fué 82% del valor teórico. - - - - -

Ejemplo 12.

10. Una solución de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-octanona en 75 ml de cloruro de metileno fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador y se evaporó al vacío. El residuo resultante fué neutralizado con solución saturada de carbonato sódico

15. y extraída con éter. Después de secado sobre sulfato sódico anhidro y de evaporación de los extractos con éter se obtuvo un residuo aceitoso que pesaba 9,3 g, el cual, una vez destilado al vacío, dió 7,68 g (rendimiento = 77,2% del valor teórico) de oxima pura de ciclo-octanona de punto de fusión

20. 41-42°C. - - - - -

Ejemplo 13

25. Una solución de 23,6 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-octanona en 60 g de alcohol etílico fué hidrogenada en un autoclave a temperatura ambiente y a 10 atm. de presión, en presencia de 1,2 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador y se evaporó el solvente al vacío. El residuo fué neutralizado a 0°C con una solución con-



287392

centrada de amoníaco y, después de extracción con éter etílico, de secado en sulfato sódico anhidro y de evaporación, dió un residuo aceitoso que pesaba 11,3 g, el cual, después de destilación, dió 9,2 g de oxima de ciclo-octanona, de punto de ebullición 124-126°C/10 mm Hg y punto de fusión 41-42°C. El rendimiento de producto destilado fué de 76% del valor teórico. - - - - -

5.

Ejemplo 14

Una solución de 20 g de sulfato de oxima de 2-cloro-ciclo-dodecanona en 100 ml de ácido acético glacial fué hidrogenada a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de 1 g de catalizador de 10% Pd soportado en carbón. Una vez terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción, se filtró la solución para dejarla libre de catalizador y se la diluyó con agua. se obtuvo un precipitado de 9,67 g de oxima técnica de ciclo-dodecanona, de un punto de fusión 120°C, la cual, cristalizada a partir de petróleo ligero, dió oxima pura de ciclo-dodecanona de un punto de fusión 133-134°C. - - - - -

15.

El espectro infrarrojo del producto obtenido coincidió con el de la oxima pura de ciclo-dodecanona. Rendimiento = 80,8% del valor teórico. - - - - -

20.

Habiendo efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que el objeto de la presente invención es el que se define en los términos de la primera de las reivindicaciones que siguen, ya sea considerada aisladamente, ya sea considerada en combinación con una o varias de las reivindicaciones restantes. - - - - -

25.

N O T A

30.

Se declaran de novedad y propiedad para España,



287392

sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

- 5. 1.- Procedimiento para la obtención de oximas de ciclo-alcanona, caracterizado por comprender la deshalogenación de una oxima de 2-halógeno-ciclo-alcanona, elegida entre las oximas de 2-halógeno-ciclo-alcanona libres y las sales de ácido fuerte de oximas de 2-halógeno-ciclo-alcanona, disueltas en solventes orgánicos en presencia de los usuales catalizadores de hidrogenación, utilizando hidrógeno molecular y por lo menos un equivalente de ácido fuerte por mol de oxima de 2-halógeno-ciclo-alcanona libre empleada. - - -
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por comprender la descloración de sulfatos de oxima de 2-cloro-ciclo-alcanona disueltos en solventes orgánicos, en presencia de los usuales catalizadores de hidrogenación, mediante hidrógeno molecular. - - - - -
- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la descloración es efectuada por adición de ácidos fuertes. - - - - -
- 20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3 caracterizado porque los ácidos fuertes utilizados son elegidos dentro del grupo integrado por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácidos sulfónicos. - - - - -
- 25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido sulfónico es elegido entre el ácido bencenosulfónico y el ácido paratoluenosulfónico. - - - - -
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado porque dicho ácido fuerte es el ácido de



287392

la sal de oxima de halógeno-ciclo-alcanona de partida. - - -

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los solventes orgánicos utilizados son elegidos entre ácidos carboxílicos, alcoholes, solventes halogenados, ésteres y éteres. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el solvente orgánico es ácido acético.-

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el solvente orgánico utilizado es alcohol etílico. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el solvente orgánico utilizado es cloruro de metileno. - - - - -

15. 11.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OXIMAS DE CICLO-ALCANONA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA. 10 ABR 1963

P.A.
[Handwritten signature]
M. CUNAL SÍDOL