

16058

20



300818

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida

en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-CLOROAZACICLO-2.3.-alqueno-

1.CARBOCLORUROS

La presente invención se refiere a la preparación de 2.cloro-azaciclo-2.3-alqueno-1-carbocloruros. Se sabe que es posible preparar estos compuestos a partir de ω -lactamas en que el átomo de hidrógeno ligado al nitrógeno no está substituído, por conversión con ayuda de fosgeno (patente española 252.067).

Se ha encontrado ahora que también es posible obtener los compuestos arriba mencionados en escala industrial con un rendimiento elevado, por conversión de octoximas cíclicas por medio de fosgeno, de manera que por mol de óxima están disponibles siempre más de dos moles de fosgeno. La conversión de acuerdo con la invención puede

realizarse también a partir de un hidrohalegenuro de la cetóxima
cíclica.

20 AGN



Preferentemente se realiza la reacción en un disolvente polar que no reaccione con fosgeno. Disolventes polares apropiados son por ejemplo nitrometano, nitrociclohexano, clorobenceno, clorofor-
5 mo, acetonitrilo y benzonitrilo. La cantidad de disolvente puede ser variada dentro de amplios límites.

Se puede obtener el exceso de fosgeno requerido para un buen desarrollo de la reacción, partiendo de fosgeno o de una solu-
10 ción de fosgeno, dosificándose luego sobre este fosgeno o solución de fosgeno la óxima o el hidrohalegenuro en estado disuelto o no. También se puede mantener el exceso de fosgeno durante la reacción por aportación de fosgeno. De preferencia se mantiene una relación molecular de 4 - 8 entre el fosgeno y la materia a convertir.

La temperatura de reacción puede variar dentro de límites relativamente amplios. Sin embargo, se prefiere aplicar al princi-
15 pio una temperatura bastante moderada, por ejemplo 30° - 45 °C, para terminar la reacción a una temperatura más elevada, por ejemplo 70° - 100°.

La invención se explicará a continuación con ayuda de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Sobre una solución de 100 g (1 mol) de fosgeno en 200 mililitros de nitrometano se añaden, a lo largo de un período de 15 minutos, con refrigeración simultánea, una solución de 22,6 g (0,2 mol)
25 de ciclohexanon-óxima en 100 mililitros de nitrometano. Luego se

300818



20 A

5 mantiene la mezcla de reacción a una temperatura de 35 - 40 °C durante 45 minutos, inicialmente por refrigeración y luego por calefacción, después de lo cual la temperatura es aumentada gradualmente a 90° durante una hora y mantenida a este valor durante otra hora, introduciéndose al mismo tiempo fosgeno a la velocidad de masa de 60 g por hora.

10 Terminada la reacción, se eliminan el exceso de fosgeno y el nitrometano, por destilación bajo presión normal, destilándose el producto de reacción a 2 mm de mercurio. Se obtienen 31 g de 2-cloroazaciclo-2.3-hepteno-1-carbocloruro a 103 °C ($n_D^{20} = 1,5220$), lo que se traduce en un rendimiento de 80 %, respecto a la ciclohexanon oxima.

Ejemplo 2

15 De la misma manera como descrita en el ejemplo 1, se convierte hidrocioruro de ciclohexanon-oxima, con ayuda de fosgeno, en acetónitrilo como disolvente. Se obtiene 2-cloroazaciclo-2.3-hepteno-1-carbocloruro con un rendimiento de 76 %.

Ejemplo 3

20 Sobre una solución de 150 g (1,5 mol) de fosgeno en 200 mililitros de acetonitrilo se dosifica, a una temperatura de 10 - 15 °C, una solución de 25,4 g (0,2 mol) de cicloheptanon-óxima. Luego se calienta gradualmente la mezcla de reacción a 75 - 80 °C en cuatro horas. Después se elimina el disolvente por destilación a presión normal, bajo introducción simultánea de fosgeno.

Se obtienen 34,5 g de 2-cloroazaciclo-2.3-octeno-1-carbocloruro (punto de ebullición 113 - 114 °C a 1 mm de mercurio; $n_D^{20} = 1,5208$).

25 El rendimiento es de 82,9 % respecto a la cicloheptanon-óxima.

300818