

3 097 88

PATENTE DE INVENCION.

P.D.File 5400-857.

Your Order No.FA/18685.

309788.



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la preparación de nitrocicloexano"

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York, EE.UU. de A.

El nitrocicloexano es un compuesto -  
intermedio importante, en la síntesis de un cier  
to número de compuestos industrialmente signifi-  
cativos, por ejemplo cicloexilamina y cicloexano  
5. na oxima. En general el nitrocicloexano es con -



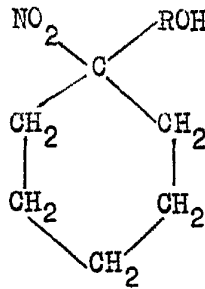
vertido a estos compuestos importantes por medio de procesos los cuales implican reducción catalítica, y de acuerdo con ellos, es usualmente ventajoso utilizar nitrocicloexano altamente purificado.

5. El nitrocicloexano se obtiene generalmente por medio de la nitratación del cicloexano, y cuando es así preparado, es altamente coloreado, estando - contaminado por un número de productos tales como po
10. linitrocicloexanos, cicloexanona, cicloexanol, cicloexil nitrate, ácido adipico, éteres cicloexil y similares así como también por el agente nitratante y - óxidos de nitrógeno. Dado que la presencia de varias de estas impurezas asociadas, aún en cantidades rela
15. tivamente mínimas, producen efectos indeseables cuando se encuentran presentes durante el proceso de obtención, es altamente deseable su retirada de una ma
20. nera eficiente y económica. Son conocidos procedimientos para su retirada muchos de los cuales sin em bargo, dejan mucho que desear, en cuanto a su efi - ciencia y practicidad, por la necesidad de la apli cación de calor y por la sensibilidad térmica explo siva de la mezcla bruta de nitrocicloexano.

La presente invención proporciona un pro cedimiento por el cual el nitrocicloexano se prepara

25. en un estado sustancialmente puro superior al de los procedimientos ya conocidos de nitratación del ciclo exano, el cual comprende la destilación, preferible mente destilación a vapor, de un (1-nitrocicloexil) alcohol, de fórmula general

3 0 9 7 8 8



5.

- en la que R representa un radical metileno (el cual es preferido) o un radical metileno sustituido por uno o dos radicales alquílicos inferiores por ejemplo radicales alquílicos conteniendo 1 a 4 átomos de carbono, y recoger el destilado. R preferiblemente contiene 1 a 3 átomos de carbono. El (1-nitrocicloexil) alcohol es disuelto en un solvente inerte apropiado, agua preferiblemente. Cuando es usada -
10. una solución acuosa, aunque el preciso pH no sea -
15. crítico, es deseable que la solución no sea muy fuertemente ácida, pues tiende a causar descomposición del (1-nitrocicloexil) alcohol a compuestos distintos que el nitrocicloexano, o debilmente alcalino, porque el nitrocicloexano en presencia de un exceso de
20. base es convertido a una de sal ácida no -volatil la cual no destila con vapor. Es por lo tanto preferido usar una solución neutra o debilmente ácida.

- Los (1-nitrocicloexil) alcoholes son com -
25. puestos conocidos. En forma preferida de la invención, el (1-nitrocicloexil) alcohol es preparado por reacción de nitrocicloexano, preferentemente el nitrocicloexano bruto es obtenido por nitratación de cicloexano, con un aldehido apropiado, en presencia de un
30. catalizador básico de manera conocida. En esta forma

3 09788



el nitrocicloexano bruto puede ser purificado en una manera superior a la de los métodos conocidos. El aldeido usado es preferiblemente el formaldeido, la reacción apropiada se efectúa a temperatura ambiente con lo que se obtiene (1-nitrocicloexil) metanol, o acetalaldeido, y entonces se obtiene (1-nitrocicloexil) etanol. El catalizador básico preferido es hidroxido de sodio pero pueden ser usados otras bases apropiadas, por ejemplo hidroxido potásico fosfato trisodico, carbonatos y bicarbonatos alcalinos, sales alcalinoterreas y bases orgánicas tales como el metilato de sodio, metilamina, piradina y piperidina.

La masa de reacción del nitrocicloexano impuro y el aldeido puede ser usado en esta forma para la destilación de acuerdo con la invención, si es necesario después de la adición del ácido para ajustar su pH. El ácido sulfúrico es usado generalmente para esto, pero pueden ser usados otros ácidos, por ejemplo acético, fórmico, fosfórico y clorhídrico y similares. También pueden ser usados ácidos oxidantes, tales como el ácido nítrico, especialmente en estado diluído, pero no son recomendados a causa de sus tendencias oxidantes.

Si es necesario un nitrocicloexano particularmente puro, puede efectuarse una redestilación. Por ejemplo cuando es usada la destilación a vapor, lo destilado puede ponerse en una fase oleosa y una fase acuosa, y después de la separación de las dos fases, la fase oleosa se destila nuevamente. De esta

309788



forma, la pureza del nitrocicloexano obtenida, será mayor de un 99 %. Opcionalmente, posteriores cantidades de nitrocicloexano pueden ser extraídas a partir de la fase acuosa.

5. Los siguientes ejemplos ilustran la invención. En los ejemplos partes y porcentajes están dados en peso, y las temperaturas en grados centígrados.

EJEMPLO I.

10. 500 partes de nitrocicloexano bruto obtenido por medio de vapor en la fase de nitratación de cicloexano con tetraóxido de nitrógeno y contaminado con tetraóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno ácido adípico, cicloexanona, cicloexanol, polinitrocicloexanos y similares, se lavan tres veces sucesivas, cada vez con 100 partes de agua. El lavado de nitrocicloexano, contenía el 77% de nitrocicloexano que fué determinado por medio de análisis cromatográfico, o 385 partes. A éstas, fueron añadidas 30 partes al 10 % de sosa cáustica en solución acuosa y entonces se goteó cuidadosamente 314 partes de solución acuosa de formaldeído al 37 %.

25. La última adición fué efectuada en un periodo de tiempo de alrededor de una hora. La mezcla de reacción fué agitada durante la adición y mantenida de 25° a 30°. Después de ser agitada la mezcla durante una hora, se ajustó la acidez por medio de la adición de 40 partes, aproximadamente, de ácido sulfúrico diluido al 10%. La mezcla fué destilada a vapor hasta que lo destilado tornase claro. La fracción oleosa de lo destilado fue separada y redestilada para rendir -
- 30.



318 partes de nitrocicloexano, hirviendo a 75<sup>o</sup>/8mm. La fracción acuosa del vapor destilado fué extraída con benceno para proporcionar unas 14 partes adicionales de nitrocicloexano. El total recobrado fué por lo tanto de 332 partes de nitrocicloexano pura, o 83 %.

EJEMPLO II.

10. 103 partes de nitrocicloexano bruto fueron lavadas con cuatro porciones de agua destilada de 50 partes cada una y el producto lavado fué dividido en dos porciones aproximadamente iguales.

15. Una porción (46 partes), fué mezclada con dos partes de una solución acuosa de sosa caustica al 10 % y a la mezcla fueron añadidas 32 partes de solución acuosa de formaldeido al 37 %, como ha sido descrito en ejemplo I. La mezcla resultante tornó acida por medio de la adicción de 4 partes de ácido sulfúrico diluido y la masa fué destilada para rendir 24,4 partes de nitrocicloexano puro al 99,4 % teniendo un punto de ebullición de 75-76<sup>o</sup> a 8,3 mm. Hg.

20. La otra porción de nitrocicloexano lavada y tratada con formaldeido y 2 partes de solución acuosa de sosa caustica al 10% fué añadida como ha sido descrito anteriormente, pero la mezcla de reacción no fué acidificada antes de la destilación a vapor. En este ejemplo fueron obtenidas 25 partes de nitrocicloexano puro al 99,4%, teniendo un punto de ebullición de 75-76<sup>o</sup> a una presión de 8,3 mm Hg.

EJEMPLO III.

30. 200 partes de nitrocicloexano purificado (99,3 %) fueron tratadas con 8 partes de una solución

3 09788



5. acuosa de hidróxido de sodio al 10 %, y 122 partes de una solución acuosa de formaldeido al 37 % como ha sido descrito en el ejemplo I. Después de la acidificación de la mezcla de reacción con 12 partes de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 10 %, la masa fué destilada y la fracción oleosa obtenida fué redestilada. Siendo obtenida 99,8 % de nitrocicloexano.

EJEMPLO IV.

10. Parte A: Para una mezcla conteniendo 200 partes de nitrocicloexano puro y 8 partes de solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%, 122 partes de una solución acuosa de formaldeido al 37 % fueron añadidas gota a gota cuidadosamente, mientras la mezcla se mantenía entre 25 a 30°C. Después de esto, la masa fué vigorosamente agitada durante 3 horas y fueron añadidas 12 partes de una solución de acuosa de ácido sulfurico al 10 %.

20. La mezcla acidificada permitió ser separada en dos fases. La fase oleosa fué disuelta en 260 partes de benceno, aproximadamente. La solución de benceno fué lavada con dos porciones de agua, cada una de 100 partes, de una solución acuosa de bisulfato de sodio al 10 %, y finalmente otra vez con dos, siendo de 100 partes cada una, porciones de agua.

25. La solución lavada fué destilada para sacar benceno y agua y el residuo fué destilado en vacio, rindiendo 205 partes de (1-nitrocicloexil) metanol, P.E. 134° a una presión de 8 mm Hg.

30. Parte B: Una mezcla de 50 partes de (1-nitrocicloexil) metanol, obtenida como ha sido descrito en

309788

24



la parte A, y 200 partes de agua, fué destilada con vapor hasta que fueron recogidas 350 partes de lo destilado (no más aceite). El destilado acuoso fué extraído con éter y secado sobre sulfato sódico anhidro. El éter fué evaporado del extracto y el residuo destilado en vacío rindió nitrocicloexano puro, P.E. 75° a presión 8 mm Hg.

Parte C: El procedimiento de la parte B fué repetido usando 300 partes de agua, siendo la mezcla acidificada con 10 partes de ácido sulfúrico acuoso anteriormente a la destilación, 200 partes fueron recogidas de lo destilado antes de la extracción de nitrocicloexano.

Parte D: El procedimiento de la Parte B fué repetido excepto en lo anterior a la fase de la mezcla de la destilación poniendose alcalino con 10 partes de una solución acuosa de hidróxido de sódio al 15 %. De lo destilado fueron obtenidas por medio de la extracción con éter, 200 partes de nitrocicloexano.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. con fecha 24 de Febrero de 1.964 bajo el número 347.052 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y

309788'

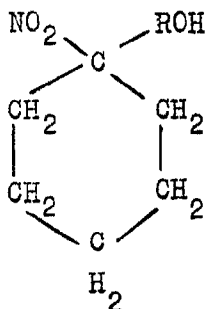


siendo lo que constituye la esencia del referido inven-  
to y por lo que se solicita Patente de invención por  
20 años, en España "Procedimiento para la preparación  
de nitrocicloexano", caracterizándose por lo siguien-

5. te:

1ª.- "Procedimiento para la preparación de  
nitrocicloexano", caracterizado porque se destila un  
compuesto de fórmula general,

10.



15.

en la que R representa un radical metileno o un radical  
metileno sustituido por de una o dos radicales alquí-  
cos inferiores, recogiendo lo destilado.

20.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 1ª, caracterizado porque se destila con vapor  
una solución acuosa, de dicho compuesto.

25.

3ª.- Procedimiento de acuerdo a la reivindi-  
cación 2ª, caracterizado porque se efectua la destila-  
ción a vapor de una solución acuosa neutra o debilmente  
ácida de dicho compuesto.

30.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2ª ó 3ª, caracterizado porque el destilado es  
dispuesto en una capa oleosa y una capa acuosa, y des-  
pués de la separación de estas dos capas, la capa oleo-  
sa es destilada y la capa acuosa es extraida con un -

3 09788

24



solvente para el nitrociclohexano.

5.  
5ª.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por - que se destila el compuesto preparado por medio de la reacción de nitrociclohexano impuro con formaldeído o acetaldeído en presencia de un catalizador básico.

6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado en el que el nitrociclohexano impuro se obtiene mediante nitración de ciclohexano.

10.  
7ª.- "Procedimiento para la preparación de - nitrociclohexano"; tal y como queda substancialmente - descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 FEB. 1935

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

