

336677

P.- 34.376

1874 S/ARV



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 10 de febrero de 1.967, con el núm..336.677

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIMA DE CICLODO-
DECANONA"

El presente invento se refiere a la preparación de oxima de ciclododecanona a partir de ciclododecanona.

Es conocido (véase memoria de patente alemana número 1.081.884) que la oxima de ciclododecanona -
5 puede ser preparada a partir de ciclododecanona mezclando una solución de ciclododecanona en un disolvente miscible en agua, tal como un alcohol, con una solución acuosa de una sal de hidroxilamina, y agitando la mezcla de reacción homogénea- si es necesario, con calen-
10



tamiento simultáneo- hasta que se haya formado la oxima de ciclododecanona, la cual - si es necesario, después de añadir agua - es separada de la mezcla de reacción en forma de un sólido. En este procedimiento conocido, no -
 5 se utiliza agente neutralizador, de manera que no se forma sal y la reacción se lleva a cabo en un medio ácido homogéneo. Sin embargo, la separación del disolvente miscible en agua desde el líquido acuoso precisa un extenso equipo técnico con el fin de evitar pérdidas.

10 Ya que a bajos valores de pH de 1 a 4, la ciclododecanona apenas reacciona con una sal de hidroxilamina disuelta en agua, y solo lo hace a una velocidad muy lenta con valores de pH de 5 a 6, se ha sugerido (véase solicitud de patente holandesa número 297.354) efectuar la
 15 reacción en dicha mezcla de reacción heterogénea a un pH de más de 6, y preferiblemente de 7 a 12, añadiendo una base, en cuyo caso se puede añadir además un disolvente inmiscible en agua que disuelva a la oxima, tal como un hidrocarburo. Sin embargo, este procedimiento conocido
 20 resulta más costoso ya que se ha de utilizar más neutralizador para obtener un pH más alto, y aumentan las pérdidas de hidroxilamina.

Se ha encontrado que si se prepara la oxima de ciclododecanona haciendo reaccionar ciclododecanona,
 25 a una temperatura de 15-120°C y en presencia de un disolvente miscible en agua, con una sal de hidroxilamina disuelta en agua, se evitan las desventajas antes mencionadas y se obtienen buenos resultados, si el pH es mantenido entre 4 y 6 por adición de una base, se utiliza un disolvente orgánico miscible en agua con un punto de ebullición
 30



ción dentro del margen de temperaturas de 60 a 120°C que origina la formación de dos fases líquidas heterogeneas en la mezcla de reacción, y la solución de oxima de ciclododecanona obtenida como fase orgánica es separada -
5 de la fase acuosa.

La reacción se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente o a una temperatura más alta que no pasa de 120°C. Ya que la oxima de ciclododecanona (punto de fusión 135°C) se descompone fácilmente, es difícil im-
10 pedir completamente que se descomponga la oxima formada, si la temperatura de reacción es mayor que 120°C.

Utilizando un disolvente con un punto de ebullición en el margen de temperaturas de 60 a 120°C, la reacción se puede llevar a cabo en una mezcla de reacción a ebullición con refrigeración a reflujo. Como resultado,
15 los reaccionantes pueden ser mezclados fácilmente, lo cual puede ser activado todavía más por agitación. Otra ventaja consiste en que los disolventes utilizados son líquidos orgánicos miscibles en agua, como resultado de
20 lo cual reacciona más fácilmente la ciclododecanona insoluble en agua. Debido a que los disolventes utilizados forman un sistema de fase líquida binaria heterogénea en la mezcla de reacción que contiene sal, se obtiene una -
25 solución de oxima en una fase orgánica, fase orgánica que es separada de la fase acuosa. La formación del sistema heterogéneo puede ser activada por adición de una sal.

Ejemplos de disolventes apropiados son dioxano, propanol, isopropanol, butanol terciario, acetonitrilo y tetrahidrofurano. La cantidad de disolvente puede variar,
30 pero debe ser suficientemente grande para formar un sis-



tema de fases líquidas heterogéneas con la mezcla de reacción. En la mayor parte de los casos, se utiliza una cantidad de disolvente de 50 a 250% en volumen con respecto a la cantidad de agua contenida en la solución de sal de hidroxilamina aplicada. Se ha encontrado que los alcanoles inferiores, metanol y etanol, no son apropiados para ser utilizados como disolvente, a causa de que no producen un sistema heterogéneo.

5
10
15
20
25
30

En muchos casos se forma en la mezcla de reacción una fase sólida que consiste en oxima de ciclododecanona. La oxima sólida puede ser separada, por ejemplo, por filtración. Preferentemente, se añade un líquido de extracción inmiscible en agua, por ejemplo un hidrocarburo tal como benceno, xileno o ciclododecano, antes de que las dos fases líquidas sean separadas entre sí. La cantidad de líquido de extracción es usualmente igual a 1-5 veces la cantidad de disolvente utilizado y preferiblemente es suficientemente grande para disolver la oxima resultante después que haya sido eliminado el disolvente. Así, se obtiene una fase orgánica que contiene la oxima formada, el disolvente y cualquier cantidad de ciclododecanona no convertida. Después que la fase orgánica ha sido separada de la fase acuosa, el disolvente puede ser recuperado por destilación de la fase mencionada en primer lugar, como resultado de la cual queda en el líquido de extracción una solución de la oxima y cualquier cantidad de ciclododecanona no convertida. Esta solución puede ser utilizada como solución de partida en la reacción de transposición, en que la oxima es convertida en laurinolacta



ma.

La fase acuosa remanente consiste principalmente en una solución de sal, que puede contener hidroxilamina no convertida. Esta solución acuosa puede ser utilizada de nuevo- si es necesario, después de añadir una base o sal de hidroxilamina.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento, el pH es mantenido entre 4 y 6 por adición de una base, como resultado de lo cual se forma una sal en la mezcla de reacción. De esta manera, se impide un fuerte aumento en la acidez de las mezclas de reacción (pH por debajo de 4), que inhibiría o haría imposible la formación del sistema de fases líquidas binarias heterogéneas. No se requieren valores de pH superiores a 6, que necesitan grandes cantidades de una base. La base puede ser añadida introduciéndola en la mezcla de reacción, por ejemplo en la forma de amoníaco gaseoso. También es posible disolver amoníaco en agua o en una solución acuosa de una sal de amonio, y añadirla en la forma de una solución, utilizando, como sal de amonio, bisulfato de amonio, sulfato de amonio, cloruro de amonio o en general una sal de amonio, de amoníaco y un ácido mineral. La sal de hidroxilamina utilizada es una sal de un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

Es posible también utilizar como base, uno de los hidróxidos de los metales alcalinos o de los metales alcalino-térreos comunmente utilizados, y como sales, las sales solubles en agua de estos metales.

El pH puede ser puesto además entre 4 y 6 añ-



5 diendo una base a una solución de sal de hidroxilamina, antes de que se haga que esta solución participe en la reacción, como resultado de lo cual se forma una sal en la solución y se requiere menos base para mantener el pH en dicho valor durante la reacción.

10 Ejemplo 1.- Una solución caliente (temperatura 50°C) de 91 g de ciclododecanona ($\frac{1}{2}$ mol) en 120 ml de isopropanol es mezclada, en uno de los dos recipientes de reacción que tienen una capacidad de un litro y están provistos con un agitador y un refrigerador a reflujo, con 0,15 moles de hidroxilamina contenidos en la forma de un sulfato, en 380 ml de una solución acuosa - de sulfato de amonio al 40% en peso, caliente (temperatura 50°C).

15 La mezcla de reacción es calentada, con agitación simultánea a 80-82°C, temperatura a la cual se continúa la agitación durante media hora, mientras que el pH es mantenido en 4,5 por la introducción de amoníaco gaseoso. Subsiguientemente, la mezcla de reacción caliente es separada en una fase orgánica y en una solución - salina acuosa.

25 La fase orgánica, en la que 0,35 moles de ciclododecanona y 0,15 moles de oxima de ciclododecanona están disueltos en isopropanol, es transferida a un segundo recipiente de reacción, en el cual es mezclada con medio mol de hidroxilamina, contenida, en la forma de un sulfato, en 350 ml de una solución acuosa de sulfato de amonio al 36% en peso, caliente (temperatura 50°C), cuyo pH ha sido puesto en 4,5 con ayuda de amoníaco gaseoso. Esta mezcla de reacción es calentada, con agitación



5 simultánea, a 80-82°C, temperatura a se conti-
 núa la agitación durante una hora, mientras que el pH
 es mantenido en 4,5 por introducción de amoníaco gaseo-
 so. Como resultado, se forman cristales de oxima de ci-
 clododecanona en la mezcla de reacción.

10 Seguidamente, se añaden 250 ml de xileno ca-
 liente (temperatura 80°C), como resultado de lo cual
 se disuelve la oxima sólida. La fase acuosa, que con-
 tiene 0,15 moles de hidroxilamina y aproximadamente 40%
 en peso de sulfato de amonio, es separada de la fase -
 orgánica y devuelta al primer recipiente de reacción.

15 Después de ser separada, la fase orgánica es
 destilada, como resultado de lo cual se recupera el iso-
 propanol (punto de ebullición 82°C), y queda detrás una
 solución de 96,5 g de oxima de ciclododecanona en xile-
 no. Rendimiento 98%.

20 Ejemplo 2.- Una solución de 60 g de ciclodo-
 decanona (0,33 moles) en 100 ml de tetrahidrofurano es
 mezclada, en un recipiente de reacción que tiene una -
 capacidad de un litro y está provisto con un agitador
 y un refrigerante de reflujo, con 0,2 moles de hidroxi-
 lamina contenidos, en la forma de un sulfato, en 220
 ml de una solución acuosa de sulfato de amonio al 35%
 en peso, cuyo pH ha sido puesto en 4,5 con ayuda de -
 25 amoníaco.

30 La mezcla de reacción es calentada, con agi-
 tación simultánea, a 60°C, temperatura a la cual se
 continúa la agitación durante una hora, mientras que
 el pH es mantenido entre 5 y 6 por introducción de amo-
 niaco gaseoso. Después de esto, la fase orgánica, que

338877



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

5

1.- Procedimiento para la preparación de oxima de ciclododecanona haciendo reaccionar ciclododecanona, a una temperatura de 15-120°C y en presencia de un disolvente miscible en agua, con una sal de hidroxilamina disuelta en agua, procedimiento que está caracterizado porque el pH es mantenido entre 4 y 6 por adición de una base, se utiliza un disolvente orgánico miscible en agua con un punto de ebullición en el margen de temperaturas de 60 a 120°C que origina la formación de dos fases líquidas heterogeneas en la mezcla de reacción, y la solución de oxima de ciclododecanona obtenida como fase orgánica es separada de la fase acuosa.

10

15

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se añade un líquido de extracción inmisible en agua, en el cual se puede disolver la oxima, antes de que las dos fases líquidas sean separadas entre sí.

20

3.- Procedimiento para la preparación de oxima de ciclododecanona.

336677



Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid. 16 MAR 1967

P.A.

Elzabete
[Handwritten signature]

558677

PBG.

13.3.67