

PATENTE DE INVENCION

Case TC-6.
=====



10 OCT 1967

345930

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de alfa, omega-alcanos disustituídos".

Solicitante: THE TECHNI-CHEM COMPANY, entidad norteamericana, -
residente en 524 South Cherry Street, Wallingford,
Connecticut, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos que son difuncionales en las posiciones alfa y omega de una cadena de hidrocarburo de longitudes variables. Los
5. compuestos se preparan mediante disociación, catali-



345930

disocian para formar el ácido nitrohexanoico correspondiente, que se puede reducir a los compuestos amino y transformarse en la caprolactama correspondiente, según se describirá más adelante.

5. Según el presente invento, M puede ser sodio, potasio, litio o similares o amoníaco; RO^- puede ser un ión alcóxido derivado de un compuesto de alcóxido de metal alcalino y OH^- puede derivarse de una base de metal alcalino o agua o hidróxido de amonio. Por ejemplo, los compuestos de alcóxido de metal alcalino que resultan apropiados comprenden: metilato sódico, etilato sódico, n-propilato sódico, isopropilato sódico, n-butilato sódico, ter-butilato sódico, sec-amilato sódico y los alcóxidos correspondientes de potasio o litio y las bases apropiadas de metal alcalino pueden ser hidróxido sódico y los hidróxidos correspondientes de potasio y litio; asimismo el hidróxido de amonio análogo. Adicionalmente, el disolvente donante protónico puede ser un alcohol tal como el metanol, etanol, butanol, propanol, pentanol, dodecanol y los homólogos de los mismos y agua. Se apreciará que las soluciones de amoníaco acuoso o amina comprenden la presencia de un catión y así se asemejan hasta ese grado a los hidróxidos de metal alcalino mencionados anteriormente.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Debe notarse que la disociación y protonación del producto de disociación, representado anteriormente de una forma esquemática, pueden llevarse a cabo en una o dos etapas. Así, si la disociación se lleva a cabo en dos etapas, la primera etapa

30.

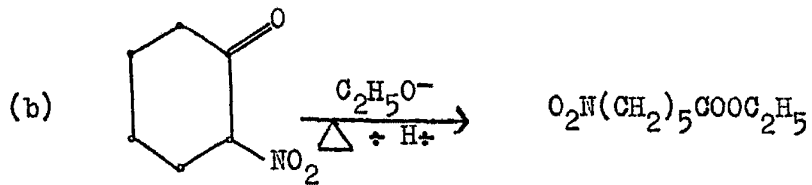
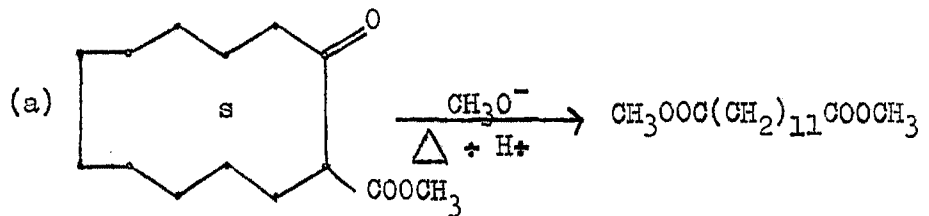


10 OCT 1967

tiene lugar en un disolvente aprótico según se define en esta solicitud, y después se puede añadir un disolvente prótico como es el agua, soluciones acuosas de amoniaco y aminos o alcohol. Por otro lado, si se lleva a cabo la disociación en un disolvente prótico, la protonación ocurrirá espontáneamente en una sola etapa. Así, en algunos casos, solo se necesita agua para disociar la cetona cíclica sustituida y protonar el producto disociado. Para muchos fines, y particularmente en el caso de la nitrociclohexanona, es preferible el empleo de hidróxido de amonio o una solución acuosa de una amina.

- 5.
- 10.

Por consiguiente, cuando X es COOCH_3 y RO^- es CH_3O^- , el producto sería un α,ω -diéster de dimetilo; o cuando X es $-\text{NO}_2$ y RO^- es $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ un éster de α,ω -nitroetilo. A continuación se representan esquemáticamente ejemplos (a) y (b):



Las materias primas arriba ilustradas en los ejemplos esquemáticos pueden obtenerse empleando los procedimientos descritos en las publicacio

345930



nes siguientes:

Materia prima, Ejemplo (a):

S.J. Rhoads et al, Tetrahedron,
Vol, 19, p. 1625, (1963)

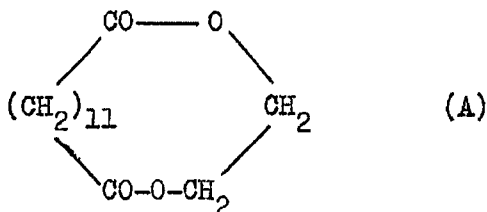
Materia prima, Ejemplo (b):

5.

A.A. Griswold y P.S. Starcher,
J. Org. Chem., Vol. 31, p. 357, (1966)

10. Por estos ejemplos se puede ver -
fácilmente que el procedimiento tiene un amplio al-
cance y versatilidad. Así, en el Ejemplo (b) citado,
la reducción mediante hidrogenación catalítica u otro
procedimiento adecuado de la función nitro del produc-
to intermedio conducirá a un éster de aminoácido de
particular utilidad en la manufactura de fibra de ny-
15. lon.

20. Adicionalmente, este invento halla
una utilidad particular en la preparación de un com-
puesto intermedio que puede convertirse en ácido bra-
sílico (ácido tridecanodioico), usándose el ácido -
25. brasílico para formar un éster con etilenglicol que
encuentra empleo en las industrias de perfumería y -
cosmética. El éster formado por la reacción de ácido
brasílico con etilenglicol puede estar representado
por la fórmula (A), (veáse E. W. Spanagel y W. H. Caro-
thers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 57, página 929, (1935).



345930



10 OCT 1967

- En el pasado, una fuente natural del ácido brasílico era la cera de pinocha. Este material, al saponificarse con álcali alcohólico, produce ácido sabínico $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11} \text{COOH}$, que, mediante
5. tratamiento con HBr seguido de cianuro potásico, da ácido 11-ciano-undecanoico. A partir de éste, se obtiene mediante hidrólisis ácido brasílico (S.T. Tong, Soap, Perfumery and Cosmetics, Vol 27, página 58-61, (1954)). Este método resulta tedioso y costoso. Otro
10. procedimiento para la producción de ácido brasílico comprende el empleo de ácido erucico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$, obtenido a partir de diversas grasas y aceites vegetales. Al ser oxidado con ozono (Patente Británica 810.571), este ácido dá ácidos pelargónico y brasílico, pero el producto comercial obtenido de esta forma contiene cantidades apreciables de impurezas dando un índice de olor deficiente y, además, resulta también costoso. Otros procedimientos para
15. oxidar ácido erucico, como por ejemplo con ácido peracético seguido por ácido crómico (Patente Francesa 1.018.186) o calentando hidróxidos de metal alcalino con ácido 13,14-dihidroxibehénico (Patente Estadounidense 2.625.558), ácido 13-clorobehénico (Patente Estadounidense 2.777.865), o ácido 13,14-epoxibehénico
20. (Chem. Abstr., Vol 55, p. 25749, (1961)), dan rendimientos deficientes de ácido brasílico impuro.

Otros caminos de síntesis, basados en las reacciones de éster malónico con ácido 11-bromo-undecanoico (M.D. Potter y E. P. Taylor, J. Chem. Soc., 3513, (1951)), o de reacciones catalizadas de -

30.

345930



- radical libre de bromoacetatos o de cianoacetatos con undecilenato de metilo (Patente Británica 792.486), o de electrolísis de una mezcla de mono adipatos y monoazelatos (T. Yumoto, Chem Abstr., Vol. 50, p.16675 (1956)), o metilendi-1, 3-ciclohexanodiona mediante -
5. disociación ácida reductiva con hidrazina (H. Stetter y W. Dierechs, Chem, Ber., Vol 85 p.290, (1952), resultan también tediosos y costosos, o producen subproductos difíciles de eliminar del ácido brasílico o de sus ésteres.
- 10.

En vista de lo expuesto, un objeto de una de las modificaciones de este invento es - proporcionar un procedimiento nuevo y perfeccionado para la preparación de ácido brasílico o sus ésteres

15. con buenos rendimientos y de gran pureza, apropiados para la elaboración industrial de brasilato de etileno cíclico como un almizcle sintético de calidad fina.

Como una de las características de

20. la citada modificación de este invento, se pueden obtener brasilatos condensando ciclododecanona con un carbonato orgánico, en presencia de un metal alcalino o agente de condensación capaz de formar iones alcóxido básico en un disolvente aprótico, que puede -

25. ser un hidrocarburo aromático o alifático o un éster, especialmente un exceso de carbonato orgánico. Se pueden citar como ejemplos de disolventes apropiados el benceno, tolueno, diclorobenceno, acetato de etilo, carbonato de dietilo, etc. Posteriormente, el -

30. brasilato puede aislarse de la mezcla de reacción me



345930

diante tratamiento con un disolvente prótico, que puede ser agua, un alcohol, ácidos diluidos, cloruro amónico acuoso, etc. Ulteriormente, se puede realizar una hidrólisis del éster para obtener ácido brasílico libre.

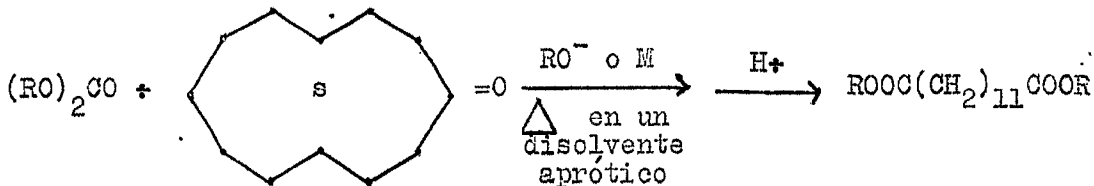
- 5.
- Las bases apropiadas para los fines de este invento son los metales alcalinos, principalmente sodio, potasio, litio y otros y los alcóxidos de los mismos. Para obtener óptimos rendimientos, estas bases se emplean preferentemente en una proporción de aproximadamente un equivalente de mol por mol de ciclododecanona aunque se pueden emplear menores cantidades. Las bases apropiadas para la formación de ión-alcóxido son, por ejemplo: sodio, potasio, litio, metilato sódico, etilato sódico, n- isopropilato sódico, n-butilato sódico, ter-butilato sódico, sec-amilato sódico, o los alcóxidos de potasio o litio correspondientes. Con fines económicos y prácticos, es preferible el empleo de etilato de sodio o sodio.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los carbonatos orgánicos que se pueden emplear para los fines de este invento son, por ejemplo, preferentemente, los carbonatos de alquilo y, mejor aún, los carbonatos de alquilo inferior, que contengan preferentemente de tres a doce átomos de carbono, como son los carbonatos de dimetilo, dietilo, diisopropilo, dibutilo, carbonato de metiletilo, carbonato de etilbutilo, carbonato de etileno cíclico, carbonato de 1, 2-propileno cíclico y los homólogos de los mismos.
- 25.
- 30.

345930



La reacción que produce directamente brasilatos por el procedimiento presente puede formularse de la manera siguiente:



5. en la que M= metal alcalino, R es un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente alquilo. El procedimiento resulta particularmente útil para diácidos de cadena lineal o diésteres que contengan nueve o más átomos de carbono, pero también se puede usar para aquellos compuestos que lleven sus

10. tituyentes ramificados.

También resultará evidente a cualquier experto en la materia que se pueden preparar otros compuestos de diéster de la misma manera indicada empleando otros homólogos de cicloalcanona que

15. tengan de 5 a 20 átomos de carbono en las mismas condiciones arriba expuestas.

Como otra característica de este invento, se proporciona un medio de producir caprolactama, Nylon 6 (M. Sittig, Caprolactama y Lactamas Superiores, Monografía de Procesos Químicos No. 21, Noyes Development Corp., Park Ridge, N.J.). Los procedimientos actuales para la producción de caprolactama se basan principalmente en la transposición de Beckmann de la oxima derivada de hidroxilamina y ciclohexanona o por reducción de nitrociclohexano. El

20.

25.



345930

- método lleva consigo alguna dificultad en lo referente a la purificación del producto y también produce cantidades muy grandes de sulfato amónico como sub-producto. Otros procedimientos, aún más costosos de realizar, implican la reacción fotoquímica de cloruro de nitrosilo y ciclohexano o la reacción de ácido peracético con ciclohexanona para obtener caprolactama que se convierte en lactama mediante amoniaco, o la reacción de ácido nitrosilsulfúrico con ácido hexahidrobenzoico.
- 5.
- 10.

- En vista de lo expuesto, el presente invento comprende, como una de sus modificaciones prácticas, un procedimiento para la producción de ácido 6-aminocaproico, sus ésteres y amidas. Estos compuestos son materias primas baratas para la producción de caprolactama. No obstante, el procedimiento para elaborar caprolactama a partir de estas materias primas no forma parte del presente invento y un procedimiento perfeccionado para dicha elaboración es el objeto de la solicitud pendiente de Sheehan, No. de Serie 642.146 presentada el 29 de mayo de 1.967 concedida el cesionario de la presente solicitud.
- 15.
- 20.

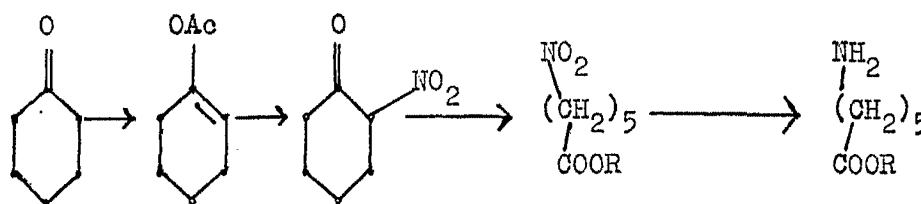
- Un objeto adicional de este invento es proporcionar un procedimiento realizable sobre homólogos superiores de ciclohexanona, de hasta C₂₀, en particular ciclooctanona, iclododecanona y ciclododecanona.
- 25.

- Se ha averiguado que en el caso de la caprolactama, se puede convertir ciclohexanona en
- 30.

345930



- el éster enol correspondiente, en este caso el acetato, bien mediante la reacción con acetato de isopropenilo (fácilmente obtenible a partir de ceteno y acetona) o directamente con ceteno. Una solución de
5. este acetato enólico en anhídrido acético al tratarlo con ácido nítrico proporciona 2-nitrociclohexanona que no necesita aislarse. Si se aísla la nitroacetona por destilación, puede presentarse algo de isomerización (v.g., al isómero aci-nitro), pero esto
10. no evita la ulterior disociación aunque pueda afectar al régimen de disociación. El tratamiento con una cantidad equivalente o catalítica de una base como es un hidróxido de metal alcalino, mencionado anteriormente, (preferiblemente NaOH) o alcóxido, de metal
15. alcalino, o agua en un disolvente polar que proporcione cationes H^+ como son el alcohol o el agua, produce disociación.



+ base

+ disolvente (Cationes H^+)

- del sistema cíclico al nitro ácido o éster, acíclicos, que se puedan hidrogenar catalíticamente al
20. aminoácido o éster correspondientes para obtener prolactama. Esto se halla representado en la fórmula anterior. Otro derivado disponible comercialmente de ciclohexanona que se puede adaptar para este

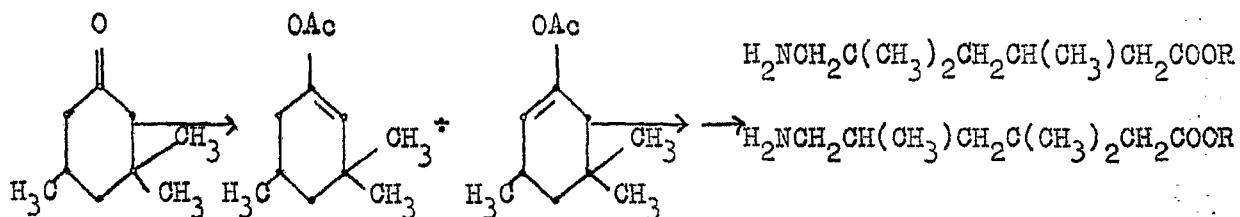
345930



1100 350

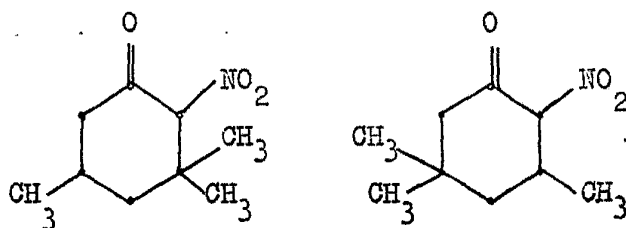
procedimiento es la isoforona, que se produce de una forma barata mediante condensación catalizada con base de acetona. La isoforona puede hidrogenarse catalíticamente a 3,3,5-trimetilciclohexanona. Como es

- 5. lógico, cuando esta cetona se convierte en el éster enólico, se forman dos isómeros según se ha indicado. La nitración, disociación y reducción ulteriores,



conduce a los dos productos osómeros de ácido trimetil-6-amino caproico o éster o amida (dependiendo de la naturaleza de R, que se determina, según se explicó anteriormente, mediante el agente de disociación). Las dos nitrocetonas isómeras intermedias comprendidas en esta secuencia son nuevos compuestos y se formulan a continuación de una forma esquemática.

- 15.



El procedimiento es aplicable a las cetonas cíclicas en general, pero es especialmente útil para cetonas que contengan 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 átomos de carbono. Para preparar otros compues-

- 20. tos nitro según este invento, la base puede ser un



345930

hidróxido de metal alcalino, hidróxido de amonio, al
cóxido de metal alcalino (produciendo éste el nitro
éster correspondiente) o agua.

- Los ácidos nitro alcánicos disocia-
5. dos, después de su reducción al compuesto amino y for-
mación en lactamas, son útiles para la producción de
polímeros tales como el polímero de nylon 6 metilado
o, en el caso de algunas otras nitroacetonas cíclicas
disociadas, nylons 4, 5, 7, 8, 10, 12, etc.
10. Se pueden usar otros caminos que
conduzcan a las 2-nitroacetonas intermedias, conden-
sando por ejemplo un nitrato de alquilo con una ceto-
na cíclica en presencia de una base como es un alcó-
xido de metal alcalino.
15. Para ilustrar este invento con ma-
yor amplitud exponemos a continuación los ejemplos -
siguientes. Todas las temperaturas se dan en grados
centígrados.
- EJEMPLO 1
20. Se añadió una solución de 109 g -
de dodecanona (0,6 moles) en 100 ml de carbona-
to de dietilo a temperatura ambiente a una solución
de 59,4 g de etilato sódico (0,9 moles) en 700 ml. -
de carbonato de dietilo. Se calentó la mezcla a una
25. temperatura entre 50 y 160°C, preferiblemente 130°C,
agitando la mezcla bajo reflujo por espacio de 15 ho-
ras. La mayor parte del carbonato de dietilo en ex-
ceso se eliminó por destilación bajo presión reduci-
da (10-25 mm). La mezcla residual se virtió sobre -
30. 100 ml de agua y hielo, se mezcló con 100 ml de ácido

345930



clorhídrico concentrado (1 mol) y el producto éster se extrajo con éter dietílico o cualquier disolvente orgánico. La destilación de este diéster crudo dió brasilato dietílico de gran pureza, con un punto de ebullición de 140° a 1,0 mm y un rendimiento del -

5. 85%.

El diéster crudo puede convertirse casi cuantitativamente en ácido brasílico mediante hidrólisis. Así, el tratamiento del producto éster crudo citado con 100 g de hidróxido sódico (2,5 moles) en 1500 ml de agua y 500 ml de etanol mediante reflujo por espacio de 3 horas, seguido de la eliminación del alcohol por destilación, dió una mezcla heterogénea al enfriarse. Se separó la capa superior semisólida de ciclododecanona sin reaccionar y se aciduló la capa acuosa con 250 ml. de ácido clorhídrico concentrado para obtener ácido brasílico cristalino con un rendimiento de más del 90%.

10.

15.

El ácido brasílico pudo convertirse en brasilato de etileno ciclico calentando 30 g - del ácido (0,123 moles) con 8,4 g de etilenglicol - (0,135 moles) durante 12 horas a 170° y después durante 1 hora a 200° - 250° a presión reducida (1-10 mm) para eliminar el exceso de glicol. Al enfriarse se obtuvieron 33,2 g de brasilato de polietileno. Se despolimerizó el polímero (10 g) calentandolo en presencia de un catalizador a 270° en vacío (1,0 mm) durante seis horas de forma que se destilara el brasilato de etileno monómero tan pronto como se formara.

20.

25.

30. Mediante redestilación a presión reducida se obtuvo

345930



brasilato de etileno cíclico puro, p.e. 130-7-0 mm en forma de líquido color blanco de agua de gran pureza y elevado índice de olor apropiado para su empleo en perfumería.

5.

EJEMPLO 2

Se añadió una solución de 109 g de ciclo-dodecanona (0,6 moles) en 100 ml de carbonato de dimetilo a temperatura ambiente a una solución de 54 g de metilato sódico (0,9 moles) en 750 ml. de carbonato de dimetilo y se agitó la mezcla y calentó a 100° bajo reflujo por espacio de 20 horas. Se destiló el exceso de carbonato de dimetilo a temperatura ambiente bajo presión reducida (10 a 30 mm). El residuo se virtió en 100 ml de agua y hielo, se añadieron 100 ml de ácido clorhídrico concentrado y se extrajo el producto con dos partes de 200 ml. de éter dietílico. La destilación del extracto propocionó brasilato de dimetilo, p.e. 138°/0,6 mm con un rendimiento del 88%.

20.

EJEMPLO 3

Se trató una solución de 13,2 g de ciclo-dodecanona (0,1 moles) en 100 ml. de carbonato de dietilo a 100° con 2,3 g de trozos de metal de sodio (0,1 átomos-gramo) y se agitó la mezcla y calentó bajo reflujo a 130° durante 4 horas. Se eliminó el exceso de carbonato de dietilo a presión reducida y se virtió el residuo en 100 ml. de agua y hielo, se neutralizó con ácido clorhídrico y se extrajo con éter al igual que antes. El análisis cromatográfico de gas de la solución del extracto indicó un rendimiento del 87% en brasilato de dietilo.

30.

345930



EJEMPLO 4

5. Se calentó a 100° una solución de 18,2 g de ciclododecanona (0,1 moles) en 100 ml de carbonato de diisopropilo y se añadieron 0,7 g de alambre de litio. Después de hervir a 160° durante 4 horas, se eliminó el exceso de carbonato de la forma descrita y se virtió el residuo en 100 ml de agua y hielo, se neutralizó y se extrajo. La destilación del extracto de éter proporcionó un 85% de brasilato de diisopropilo.

EJEMPLO 5

15. Se calentó una solución de 15,4 g de ciclododecanona (0,1 moles) en 100 ml. de carbonato de dietilo a 100° y se trató con 2,3 g de trozos de metal de sodio. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, se obtuvo un rendimiento del 85% en undecanodiato de dietilo, p.e. 154°/8,0 mm.

EJEMPLO 6

20. Se añadió una solución de 15,4 g de ciclododecanona (0,1 moles) en 25 ml de carbonato de dimetilo a temperatura ambiente a una solución de 9,0 g de metilato sódico (0,15 moles) en 150 ml de carbonato de dimetilo y se agitó y calentó la mezcla a 100° bajo reflujo durante veinte horas. Siguiendo el procedimiento de preparación del Ejemplo 2, se obtuvo un rendimiento del 83%, en undecanodiato de dimetilo, p.e. 140°/8,0 mm.

EJEMPLO 7

30. Se añadió una solución de 1,0 g de 2-nitrociclododecanona (4,8 m.moles) en 10 ml de me-



345930

tanol a una solución agitada de 0,5 g de metóxido de sodio (7,2 m.moles) en 20 ml. de metanol y se calentó la solución bajo reflujo a 65°. Al cabo de tres horas se enfrió la mezcla y se virtió en agua que -
5: contenía suficiente ácido acético para neutralizar la base. Se extrajo la mezcla con éter (tres partes de 15 ml.) y después se filtró y evaporó para obtener 1,0 g de un aceite que mostraba un espectro infrarrojo consistente con el que se esperaba para el 12-nitrododecanoato de metilo. Se obtuvo una prueba adicional de la estructura del producto mediante procedimientos normales que comprendían la reducción del grupo nitro a amina mediante hidrogenación sobre óxido de platino e hidrólisis del grupo éster a ácido mediante ácido clorhídrico, que condujo al aislamiento del conocido hidrocloreuro del ácido 12-aminododecanoico, p.f. 165° - 166°.

EJEMPLO 8

Se añadió una solución de 4,8 g -
20: de 2-nitrociclohexanona (33,6 m.moles) en 25 ml. de metanol a una solución de 2,5 g de metal de sodio (0,1 átomos-gramo) en 100 ml de metanol y se agitó la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se calentó bajo reflujo a 65° durante una
25: hora. Se enfrió y neutralizó la mezcla de la reacción a un pH=3,5 añadiendo una solución de 4,2 g de cloruro de hidrógeno anhidro (0,115 moles) en 40 ml de metanol. El cloruro de sodio precipitado se filtró y el filtrado se evaporó hasta sequedad y se extrajo con éter (tres partes de 15 ml.). Se desecó -
30:

345930



el extracto de éter mediante sulfato de magnesio y se evaporó para obtener un rendimiento cuantitativo en 6-nitrohexanoato de metilo.

EJEMPLO 9

5. Regulando la temperatura entre 15 y 20°, se añadieron 5 ml. de ácido nítrico incoloro (0,08 moles) a una solución de 5,0 g del acetato enólico de ciclooctanona (0,03 moles) en 50 ml de anhídrido acético. Después de terminar la adición, se agitó la mezcla durante 5 minutos y después se vertió en 100 ml. de agua y hielo. El aceite que se separó después de la hidrolisis completa del anhídrido acético en exceso se extrajo con éter dietílico. Se lavó el éter con agua y después se saturó en agua con cloruro de sodio y se extrajo con éter. Los extractos de éter se combinaron y desecaron mediante sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron para obtener un aceite color naranja. Se desecó el aceite durante varias horas mediante hidróxido de sodio a 1 mm de presión en cuyo momento el aceite pesaba 4,0 g. - El análisis de infrarrojos indicó que este aceite era una mezcla de la esperada 2-nitrociclooctanona y el producto disociado, el nitroácido acíclico. El tratamiento de este aceite en 20 ml. de metanol con una solución de metóxido de sodio (0,07 moles) en 65 ml. de metanol a temperatura ambiente y durante 70 minutos a 70° dió, en la elaboración subsiguiente, un aceite que por análisis de infrarrojos demostró ser una mezcla del nitroéster acíclico formado por disociación de la nitrocetona original y el nitroácido an

345930



teriormente identificado.

EJEMPLO 10

La adición de 14,4 g de 2-nitrociclohexanona (0,1 moles) a una solución de 4 g de hidróxido de sodio (0,1 moles) o cantidad equivalente de otro hidróxido de metal alcalino en 100 ml. de agua, seguido de calentamiento bajo reflujo durante 1 hora a 100° y la eliminación de agua a presión reducida, produjo un rendimiento cuantitativo en 6-nitrohexanoato sódico (u otra sal de metal alcalino).

EJEMPLO 11

Se añadió ácido nítrico concentrado (70%, 12,7 ml., 0,2 moles) gota a gota a una solución agitada y refrigerada (15°) de 28,0 g (0,2 moles) de acetato enólico de ciclohexanona en 57 ml. de anhídrido acético. Se ajustaron las relaciones de adición y enfriamiento para mantener una temperatura de 15° - 20° en la mezcla de la reacción. Al finalizar se la adición (30 min.) se agitó la solución durante 15 minutos más. Se eliminaron los volátiles a 10-15 mm y el residuo amarillo se sometió a destilación bajo vacío a 0,3 mm. La fracción que destiló a 74° - 76° pesaba 24, 2 gms (rendimiento 84,6%) y demostró ser una mezcla de las formas nitro y nitroácido de 2-nitrociclohexanona.

Se deberá tener en cuenta que la presente solicitud no está encaminada a ningún método particular de preparación de nitroacetonas cíclicas. Un procedimiento perfeccionado para la preparación de esas cetonas se describe y reivindica en -

345930



10 OCT. 1967

- la solicitud pendiente de Sheehan y Veilluro, No. de Serie 613.726, presentada el 3 de febrero de 1.967 y concedida al cesionario de la presente solicitud. Se introduce este ejemplo porque la mezcla particular de
5. nitroacetonas y nitroácidas no se describe específicamente en la descripción.

EJEMPLO 12

- Se calentó una mezcla de 2-nitrociclohexanona, preparada como en el Ejemplo 11 (14,4
10. g , 0,1 moles) y 100 ml. de agua y se disolvió lentamente la nitroacetona sólida. Al cabo de tener la solución bajo reflujo durante 2 horas (100°) se enfrió y entonces se separó una capa inferior esencialmente cuantitativa de ácido 6-nitrohexanoico.

15. Debe entenderse que la temperatura del calor aplicado durante el reflujo puede variar entre 25° y unos 200°, dependiendo de la temperatura necesaria para cada caso en particular.

EJEMPLO 13

20. Se agitaron 143 partes de 2-nitrociclohexanona con 500 partes de agua a 50° y se añadieron 500 partes de hidróxido de amonio 2N a la misma temperatura por espacio de 60 minutos. Entonces se aciduló la mezcla de la reacción y se extrajo con
25. 2 porciones de 500 partes de benceno, seguido de la separación de las capas y evaporación del benceno. - Se obtuvo un rendimiento esencialmente cuantitativo en ácido 6-nitrocaproico. Se verá que el régimen de adición fué tal que la reacción al ácido prosiguió -
30. prácticamente hasta completarse.

345930



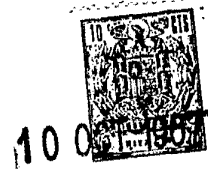
EJEMPLO 14

- Se cambió el experimento del Ejemplo 13 añadiendo el hidróxido de amonio más rápidamente, durante 8 minutos aproximadamente. Al enfriar
5. se la mezcla de la reacción, se precipitó una fracción cristalina de 6-nitrocaproamida, filtrándose y secándose y dando un rendimiento de aproximadamente el 28%. La acidulación y extracción con benceno del
10. filtrado, según se describe en el Ejemplo 13, dió por resultado la producción de ácido 6-nitrocaproico con un rendimiento del 55%. El filtrado acuoso contenía también algo de 6-nitrocaproamida, que no es en modo alguno totalmente insoluble en el medio acuoso frío. La amida adicional se recuperó de la capa
15. acuosa por medios tradicionales.

EJEMPLO 15

- Se enfriaron 500 partes de hidróxido de amonio 3N a 10° y se añadieron gradualmente 214 partes de 2-nitrociclohexanona por espacio de
20. unos 30 minutos. La reacción era exotérmica y la mezcla de la reacción final alcanzó una temperatura de aproximadamente 60°, estando determinada la temperatura exacta como es lógico por el tamaño del lote. Entonces se enfrió esta mezcla de reacción y se
25. separó una fracción cristalina de 6-nitrocaproamida y se recuperó mediante filtración y desecación. El rendimiento fué de aproximadamente un 47%. La acidulación y extracción con benceno del filtrado, según se describe en el ejemplo anterior, dió por resultado la
30. recuperación de ácido 6-nitrocaproico con un rendi-

345930



miento del 38%. La 6-nitrocaproamida adicional que se hallaba todavía en la solución en la fase acuosa refrigerada se recuperó entonces según se describe en el ejemplo 14.

5:

EJEMPLO 16

Se repitió el procedimiento del - Ejemplo 13 pero en lugar de introducir la nitrociclohexanona en agua y emplear hidróxido de amonio, éste se sustituyó por un disolvente orgánico inerte, tetrahidrofurano, y se añadió la cantidad equivalente de amoniaco. El resultado fué un elevado rendimiento de 6-nitrocaproamida, prácticamente sin contaminación de ningún ácido 6-nitrocaproico. Naturalmente, el compuesto se recuperó mediante la evaporación del tetrahidrofurano.

15.

Si se desea reducir los compuestos nitrocaproicos a los compuestos amino correspondientes, no es necesario separar el ácido 6-nitrocaproico y la 6-nitrocaproamida en forma pura. Pueden reducirse como mezclas y si el medio de la reacción no se acidula, como es lógico el ácido 6-nitrocaproico se hallará presente en la forma de su sal de amonio.

20.

EJEMPLO 17

25.

Se añadieron 143 partes de 2-nitrociclohexanona a 500 partes de etilamina acuosa al 70% por espacio de una hora. Se verificó una reacción exotérmica produciendo un reflujo regular de solución de etilamina. Se eliminaron mediante destilación el exceso de etilamina y agua para obtener un rendimiento

30.

345930

10 OCT. 1961



to esencialmente cuantitativo (185 partes) de N-etil-6-nitrocaproamida.

EJEMPLO 18

Se disolvieron 182 partes de los isómeros mezclados, acetato enólico de 3,3,5-trimetil y 3,5,5-trimetilciclohexanona (1 mol) en 300 ml. de anhídrido acético y se trataron después gota a gota con ácido nítrico concentrado (63,5 ml. 70%, 1,0 mol) mientras se mantenía la mezcla de reacción a 15 -20°. Cuando se terminó de añadir (45 minutos), se agitó la mezcla por espacio de 30 minutos, y se eliminaron los componentes volátiles a presión reducida (25 mm - 1,0 mm a temperatura ambiente). El residuo color amarillo dorado representaba un rendimiento esencialmente cuantitativo de isómeros mezclados, desconocidos hasta el momento, pero descritos en nuestra solicitud pendiente como 2-nitro-3,3,5-trimetil-ciclohexanona y 2-nitro-3,5,5-trimetilciclohexanona. Cuando los isómeros mezclados se agitaron en 500 ml. de agua y 500 ml. de amoniaco acuoso 2N añadidos a 40-50°, las nitroacetonas se disolvieron lentamente. Después de 1 hora para la total reacción, se neutralizó la mezcla con ácido clorhídrico concentrado y se extrajo con tres partes de 500 ml. de benceno y se evaporaron los extractos para obtener 190 partes de los isómeros mezclados de ácido 6-nitro-3,5,5-trimetilcaproico y 6-nitro-3,3,5-trimetilcaproico.

EJEMPLO 19

Se agitaron 129 partes de 2-nitrociclopentanona (1 mol) en 500 partes de agua y se

345930



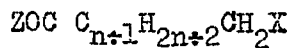
añadieron 500 ml. de amoniaco acuoso 2N por espacio de una hora a 50°. Se aciduló la mezcla, se extrajo con 3x500 ml. de benceno y se evaporó el benceno para obtener 140 partes de ácido 5-nitrovalérico.

5.

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 unas solicitudes de patentes presentadas en norteamérica con fechas 10 de octubre de 1.966, 2 de febrero de 1.967, 29 de mayo de 1.967 y 15 de agosto de 1.967, bajo los números Ser. Nos. 585.258, 613.448, 642.145 y 664.231, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALFA--OMEGA--ALCANOS DISUSTITUIDOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la preparación de alfa, omega-alcanos disustituídos, con cadenas rectas o ramificadas de fórmula general,



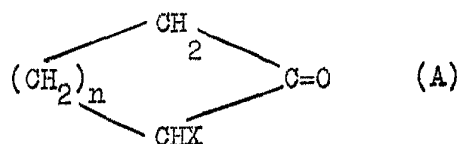
en la que X es un grupo electronegativo elegido de -

345030-



1967

- la clase consistente en -NO_2 $\text{-C-OR}'$, en el que R' es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, n es un número entero comprendido entre 2 y 17 cuando X es nitro y/o un número entero comprendido entre 7 y 17 cuando X es COOR' , y Z es -OH , $\text{-OR}'$, -NH_2 , $\text{-NHR}'$, o $\text{NR}'\text{R}''$, en las que R' tiene el significado ya indicado y R'' es R' o un radical hidrocarburo diferente, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (A).



10. ó sus homólogos con un agente elegido de la clase consistente en agua, amoníaco acuoso, amina acuosa, iones RO^- , iones OH^- y metal alcalino y, cuando es necesario, con un disolvente protónico que proporcionen cationes H^+ , donde R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y X y n tienen los significados arriba indicados.
- 15.

- 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación, 1, caracterizado porque el disolvente protónico se elige de la clase consistente en alcohol inferior, agua e hidróxido de amonio.
- 20.

- 3^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción del compuesto de fórmula (A) y el agente se lleva a cabo primeramente en un disolvente aprótico y después se añade el disolvente protónico al producto de la -
- 25.



345930

reacción del compuesto (A) y el agente.

4ª.- Procedimiento para la preparación de alfa, omega-alcanos disustituídos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente -

5ª. Memoria.

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

Madrid, 10 OCT. 1967

THE TECHNICAL-CHEM COMPANY,

L. GOMEZ ACEBO Y MODET
e. n. Firmado: F. Hernández Rola