



345931

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de nitroacetatos
y nitrocetonas".

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 pro-
cedimiento para la preparación de nitrocetonas y ni-
troacetatos.

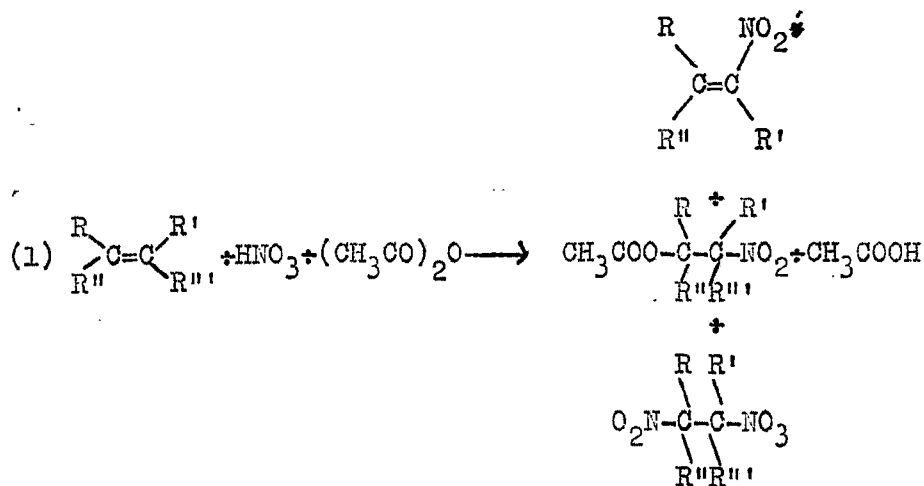
Los solicitantes han descubierto

5. en particular que su excelente procedimiento ha au-

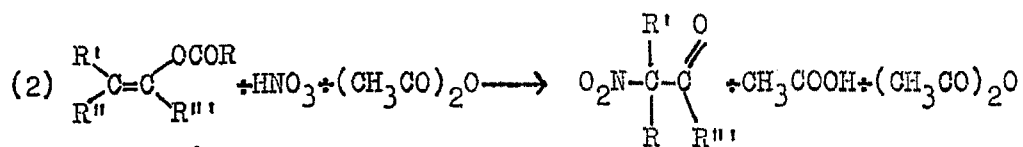
345931



mentado en más del doble el rendimiento en nitroceto-
nas obtenibles utilizando procedimientos de técnicas
anteriores a este invento. En el caso de 2-nitro-ci-
clohexanona, empleando los métodos de los solicitantes,
5. se han obtenido rendimientos del 95% de dicho -
compuesto, mientras que empleando los métodos de téc-
nicas anteriores al invento, según se expone en uno
de los ejemplos de la presente memoria descriptiva,
se obtuvo un rendimiento de tan solo el 24%. Las reac-
10. ciones generales, según este invento, se ilustran me-
diante las ecuaciones siguientes:

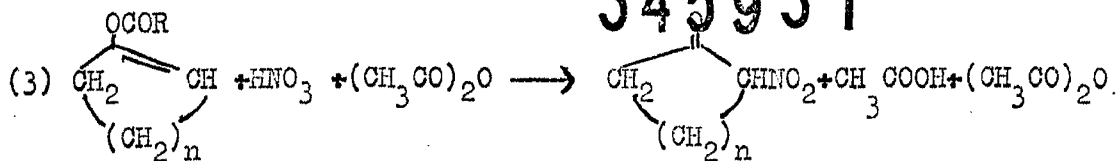


(* El producto nitro-olefina se obtiene solamente cuando R''' sea H)





345931



- Los radicales R, R', R'' y R''' pueden ser hidrógeno o grupos sustituyentes alifáticos, aralquílicos o aromáticos tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, iso-amilo, fenilo, p-metilbencilo, o-etilbencilo y otros y n es un número de 0 a 20. En las ecuaciones (2) y (3) R puede ser cualquier radical hidrocarburo pero preferentemente es metilo, dando lugar a los subproductos indicados. En la ecuación (1) R y R' pueden ser una -
10. cadena de polimetileno o cadena ramificada como en el caso del cicloalcano. Igualmente, en la ecuación (3) la cadena de polimetileno puede ser ramificada, como ocurre con los acetatos enólicos de trimetil-ciclohexanona, según se describirá más adelante.
15. Los productos de las anteriores reacciones tienen una amplia utilidad. No menos importante es el uso descrito en la solicitud pendiente de número de serie 585.258, presentada el 10 de -
20. octubre de 1966, de la cual este caso es una continuación parcial, en la que el acetato enólico de ciclohexanona se nitra para obtener 2-nitrociclohexanona que ulteriormente se convierte en caprolactama, un monómero para la producción de nylon-6. Igualmente, mediante la nitración del acetato enólico de 3,3,5-
25. trimetilciclohexanona (esta última cetona es fácilmente obtenible mediante la reducción de isoforona producida industrialmente a partir de la acetona) se for



345931

- man dos nitrocetonas isomeras desconocidas hasta ahora, v.g., 2-nitro-3,3,5-trimetil-ciclohexanona y 2-nitro-3,5,6-trimetilciclohexanona. Estas cetonas se pueden convertir también en trimetil caprolactamas isomeras y de ellas en polímeros metilados de nylon 6. Otras nitrocetonas cíclicas pueden convertirse igualmente en los nylons, correspondientes 4, 5, 7, 8, 10, 12, etc.

10. Los acetatos enólicos acíclicos proporcionan α -nitrocetonas que pueden disociarse fácilmente en base para proporcionar nitroalcanos de gran pureza que son disolventes útiles y plastificantes y, a su vez, pueden reducirse fácilmente a las actuales y útiles aminas.

15. Los productos mezclados derivados de olefinas sustituidas simples pueden convertirse en productos de nitro-olefinas (ref. Bordwell and Garbisch, J. Am. Chem. Soc., 82, 3588, 1960) que, aparte de su utilidad inherente, pueden hidrogenarse sucesivamente para obtener los compuestos nitro saturados y las aminas correspondientes. La utilidad de estos procedimientos, particularmente en el campo de la síntesis de monómeros, es evidente.

20. Para definir las ventajas de nuestro procedimiento de una forma más explícita, consideremos el caso de las 2-nitrocicloalcanonas.

25. En las publicaciones disponibles las α -nitrocetonas son sorprendentemente escasas. Así, aún en el caso aparentemente simple de la 2-nitrociclohexanona solamente se tienen dos referencias.

- 30.



345931

- Wieland, Garbisch y Chavan (Ann., 461, 295, 1928) prepararon el compuesto con bajo rendimiento mediante - condensación, catalizada con base, de un nitrato de alquilo con ciclohexanona. Más recientemente, Griswold
5. y Starcher (J. Org. Chem., 31, 357, 1966) prepararon el compuesto con un rendimiento del 40% añadiendo acetato de ciclohexen-1-ol a una solución de nitrato de acetilo en anhídrido acético a -20°C. El nitrato de acetilo (un peligroso explosivo inestable) se prepara en una operación previa añadiendo ácido nítrico -
10. incoloro al 70% en anhídrido acético. En el trabajo de Bachman y Hokama (J. Org. Chem. 25, 178, 1970) se puede hallar alguna evidencia de la generalidad de - este tipo de nitración, pues añadían acetatos enólicos acíclicos (v.g. los acetatos enólicos de 2-butanona y propiofenona a soluciones de nitrato de acetilo en anhídrido acético para obtener α -nitrocetonas acíclicas (v.g., metil α -nitroetilcetona y α -nitropropiofenona) aunque con rendimientos muy bajos (13%
15. y 20% en los dos casos citados).

- El presente invento ofrece la ventaja de que elimina la necesidad de tener que preparar el nitrato de acetilo explosivo en cantidad antes de la etapa de nitración; no es necesario purificar
25. el ácido nítrico a un estado incoloro y se pueden emplear soluciones de ácido nítrico sensiblemente más concentradas (v.g., 90%), reduciendo así la conversión de anhídrido acético en ácido acético mediante agua a un mínimo. Además, los rendimientos del procedimiento presente son sensiblemente mejores (80-100%)
- 30.



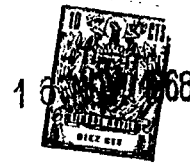
1964

345931

y la reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente.

En el caso de los alquenos sustituidos simples (al contrario que los acetatos enólicos anteriores) la mezcla del producto es más compleja. Bordwell y sus colaboradores (v.g., J. Am. Chem. Soc., 82, 3588, 1960) han estudiado hasta cierto punto la nitración de la olefina de una forma mecánica pero, al igual que en las referencias citadas anteriormente, añaden la olefina a una solución previamente preparada de nitrato de acetilo en anhídrido acético.

Según este invento, las nitrocetonas, cetonas nitrocíclicas, nitroacetatos, etc., se preparan mediante la adición directa, preferiblemente regulada, de ácido nítrico (preferiblemente concentrado) a una solución de olefina en anhídrido acético ó, además, añadiendo nitrato de acetilo a una solución de olefina en anhídrido acético. Mediante la adición de compuestos en la secuencia de etapas indicada, se obtuvieron rendimientos sensiblemente mayores comparados a los de técnicas anteriores al invento. La adición de ácido nítrico al anhídrido acético produce nitrato de acetilo que reacciona entonces con la olefina. Se verá que en este procedimiento perfeccionado, la relación molar de nitrato de acetilo a olefina no excede de 1 hasta que ha tenido lugar prácticamente toda la reacción, mientras que en los procedimientos de técnicas anteriores siempre había presente un exceso de nitrato de acetilo a lo



345931

largo de toda la reacción. Los solicitantes han demostrado que la existencia de un exceso de nitrato de acetilo durante toda la reacción produce los bajos rendimientos obtenidos con técnicas anteriores a la presente.

5. Se ha descubierto que el procedimiento de este invento, que comprende el añadir ácido nítrico a la solución de olefina en anhídrido acético se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 10° a menos de unos 60°C aproximadamente. También se ha descubierto que el procedimiento de este invento, que comprende el añadir nitrato de acetilo a una solución de olefina en anhídrido acético, se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de unos -10° a menos de 60°C aproximadamente.

Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento y sus ventajas evidentes. (Todas las temperaturas se dan en grados centígrados).

Ejemplo 1

20. Se añadió ácido nítrico (70% de concentración, 12,6 ml., 0,2 moles gota a gota a una solución bien agitada de acetato de ciclohexen-1-ol (28,0 g, 0,2 moles) en anhídrido acético (61,0 g, 0,6 moles). La temperatura de la solución se mantuvo a 18-20° mediante refrigeración en baño de hielo.
25. Cuando se acabó de añadir, se agitó la mezcla durante 15 minutos a 20° aproximadamente. La destilación a presión reducida (10-40 mm.) eliminó los materiales volátiles y permitió la recuperación de ácido acético y anhídrido acético sin reaccionar. El aceite re
- 30.

345931



sidual color amarillo pálido pesaba 28,0 g (98% de -
rendimiento en crudo) y el análisis por rayos infra-
rojos indicó que el aceite contenía un 95% aproxima-
damente de la 2-nitrociclohexanona necesaria.

5. Ejemplo 2

De nuevo se añadieron 5,0 ml de -
ácido nítrico al 90% (0,1 moles) a 18-20°C en 20 g de
anhídrido acético y después en una solución bien agi-
taada de 14,0 g de acetato de ciclohexen-1-ol (0,1 mo-
les en 21,0 g de anhídrido acético y se agitó la mez-
cla durante 15 minutos a 20°C aproximadamente. Se -
eliminaron los materiales volátiles y el disolvente,
como en el Ejemplo 1, para obtener 14,3 g de aceite
(rendimiento cuantitativo en crudo) cuyo análisis -
por rayos infrarrojos dió un 95% de 2-nitrociclohexa-
nona.

Ejemplo 3

20. Siguiendo el procedimiento de los
ejemplos anteriores, el producto de reacción de 25 g
de acetato de cicloododecen-1-ol (0,11 moles) en 102
g de anhídrido acético (1,0 mol) y 7 ml de ácido ní-
trico al 70% (0,11 moles) era de 27,1 g de un sólido
(0,12 moles de producto teórico), p.f. 65-70°C. Des-
pués de la cristalización en metanol, el compuesto -
25. 2-nitrocicloododecanona mostraba un p.f. de 77-77,5°C
y era analíticamente puro.

Ejemplo 4

30. Empleando condiciones similares -
de reacción a las de los ejemplos anteriores se aña-
dieron 7,0 ml de ácido nítrico al 70% (0,11 moles) a

345931



- 16,2 g de acetato enólico de acetofenona (0,1 moles) en 41 g de anhídrido acético (0,4 moles). Después de agitar la mezcla durante 15 minutos a 15-25° se vertió la solución en 200 ml de hielo-agua cristalizándose un producto sólido. La filtración y desecación proporcionaron 14,8 g de sólido blanco (90% de rendimiento), p.f. 94-99°. La recristalización en benceno dió un material con un p.f. de 104-105°, que era α -nitroacetofenona pura.
- 5.
10. Ejemplo 5
Se trató una solución de 10,0 g de acetato de isopropenilo (0,1 moles) en 41,0 gms de anhídrido acético con 7,0 ml de ácido nítrico al 70% (0,11 moles) en las condiciones usuales. Después de eliminar los materiales volátiles, se obtuvieron 8,0 g de aceite que al ser analizado con rayos infrarrojos resultó ser un 90% de nitroacetona.
- 15.
20. Ejemplo 6
Se añadieron 24,8 ml de ácido nítrico al 70% (0,39 moles) a 15-20° a una solución de 24,6 gms de ciclohexeno (0,3 moles) en 180 ml de anhídrido acético. Se eliminaron los componentes volátiles al vacío y se destilaron los productos para obtener 13,7 g de 3-nitrociclohexeno (36%), 8,6 g de 2-nitrociclohexil/nitrato (15%) y 17,6 g de acetato de 2-nitrociclohexilo (31,4%). Los rendimientos correspondientes mediante el procedimiento publicado, mencionado anteriormente, son de 34%, 10% y 21%, respectivamente.
- 25.
30. Ejemplo 7



345931 16

5. Como en el Ejemplo 6, se añadieron 24,8 ml de ácido nítrico al 70% a 20,4 g de ciclopenteno (0,3 moles) en 180 ml. de anhídrido acético a 15-20°. La destilación subsiguiente proporcionó un 14% de 3-nitrociclopenteno, 12% de nitrato de 2-nitrociclopentilo y 37% de acetato de 2-nitrociclohexilo. (Bordwell y sus colaboradores comunicaron haber conseguido rendimientos del 19%, 8% y 20%, respectivamente).

Ejemplo 8

10. Empleando el mismo método y las mismas relaciones molares que en los Ejemplos 6 y 7, pero usando isobutileno como olefina, los rendimientos en producto fueron del 60% de acetato de α -nitro-t-butilo y 5,3% de nitrato de β -nitro-t-butilo.

Ejemplo 9

15. Se añadió ácido nítrico incoloro al 70% (6,4 ml., 0,1 moles) gota a gota a una solución agitada y refrigerada (15°) de 10,0 g de acetato enólico de ciclododecanona (0,045 moles) en 100 ml. de anhídrido acético. Se ajustaron las proporciones de adición y enfriamiento para mantener una temperatura de 18 - 20° en la mezcla de la reacción. Al completar la adición (ca., 15 minutos) se agitó la solución durante 15 minutos y se vertió en 100 ml de agua y hielo. Se formó un precipitado rápidamente y se filtró y desecó para obtener 7,2 g de una 2-nitrociclododecanona, p.f. 68-70°. Una muestra analítica recristalizada tenía un p.f. de 77,5-78°.

Ejemplo 10

30. Regulando la temperatura como en

345931₁₆



- el ejemplo 9; se añadieron 9,5 ml de ácido nítrico in coloro (0,15 moles) a una solución de 10,5 g del acetato enólico de ciclohexanona (0,075 moles) en 100 ml de anhídrido acético. Después de terminar la adición, se agitó la mezcla durante 5 minutos y se vertió después en 100 ml. de agua y hielo. Se añadió cloruro de sodio para saturar la solución que se extrajo después con un disolvente orgánico, como es el éter dietílico. Se separó la otra capa, se desecó mediante sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó para obtener un aceite contaminado de ácido acético. Se eliminó el ácido bajo vacío mediante hidróxido de sodio y se cristalizó el aceite resultante en metanol para obtener 6,0 g de 2-nitrociclohexanona, p.f. 35-38°.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 11

- Se preparó una solución que contenía 0,14 moles de nitrato de acetilo añadiendo 9,0 ml. de ácido nítrico al 70% a 40 ml de anhídrido acético mientras se mantenía la temperatura de la reacción entre 15-20°. Después se añadió esta solución gota a gota a una mezcla agitada y refrigerada que contenía 25,0 g de acetato enólico de ciclododecanona (0,11 moles) y 60 ml. de anhídrido acético mantenido a 15-20°. Al completar la adición (ca., 40 minutos) se agitó la solución durante 20 minutos y se eliminaron los productos volátiles primero a 50°/10-15 mm, después a 50°/1-0,5 mm. El residuo sólido resultante se extrajo con éter de petróleo a 30-60° y se filtró para obtener 19,0 g de 2-nitrociclododecanona, -
- 20.
- 25.
- 30.

345931



p.f. 73-77^o. Se evaporó el filtrado de éter de petróleo y se obtuvieron 5,2 g de un aceite que demostró, ante un análisis cromatográfico de gas, ser en su mayor parte cicloododecanona. Este resultado constituye un rendimiento cuantitativo a una conversión del 76%.

Ejemplo 12

Se disolvieron 182 partes (1 mol) de los isómeros mezclados, acetatos enólicos de 3,3,5-trimetil y 3,5,5-trimetilciclohexanona (nomenclatura alternativa - 1-acetoxi-3,3,5-trimetilciclohexeno y 1-acetoxi-3,5,5-trimetilciclohexeno) en 300 ml. de anhídrido acético y después se trataron gota a gota con ácido nítrico concentrado (63,5 ml. 70%, 1,0 mol) mientras se mantenía la mezcla de la reacción a 15-20^o. Cuando se terminó la adición (45 minutos), se agitó la mezcla durante 30 minutos y se eliminaron los componentes volátiles a presión reducida (25 mm. - 1,0 mm a temperatura ambiente). El residuo color amarillo oro representaba una cantidad esencialmente cuantitativa de isómeros mezclados, hasta ahora desconocidos, de 2-nitro-3,3,5-trimetilciclohexanona y 2-nitro-3,5,5-trimetilciclohexanona.

Ejemplo 13

Se disolvieron 126 partes de acetato enólico de ciclopentanona (1, mol) en 300 ml de anhídrido acético y se mantuvo la mezcla a 15-20^o - mientras se añadían 63,5 ml de ácido nítrico al 70% (1 mol). Después de acabada la adición (60 minutos) se agitó la mezcla durante una hora y se eliminaron

345931



los volátiles a presión reducida para dejar un aceite color naranja - 119 partes (92% de la teoría) de 2-nitrociclohexanona.

Ejemplo 14

5. Técnica Anterior al Invento

- Se preparó nitrato de acetilo (0,23 moles) añadiendo 14,5 ml. de ácido nítrico al 70% a 320 ml de anhídrido acético mientras se mantenía la temperatura de reacción a 18-20°. Entonces se enfrió la solución a -20° y se añadieron 21 g (0,15 moles) de acetato enólico de ciclohexanona tan rápidamente como fué posible. Se notó un ligero aumento de temperatura (5°) y se agitó la mezcla de la reacción y se mantuvo de -10° a -8° por espacio de 15 minutos -
10. antes de verterla en 500 ml. de agua y hielo. Después de agitar la mezcla durante 1 hora, se añadieron 600 ml de cloruro sódico saturado y se extrajo la solución resultante con tres partes de 100 ml de éter diétilico. Se lavó el éter de ácido acético y después se desecó mediante sulfato de magnesio. La evaporación dió 10,5 g de un aceite que contenía 2-nitrociclohexanona que después se cristalizó en metanol a -60°. El rendimiento resultante fué de 8,0 g, 24%, p.f. 34-37°.
- 15.
- 20.

25. 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 -
30. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -



345931

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, 3 de Febrero de 1.967 y 15 de Agosto de 1.957, bajo los números Ser. nos. 585.258, 613.726 y 664.232, 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 NITROACETATOS Y NITROCETONAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la preparación de nitroacetatos y nitrocetonas, caracterizado porque comprende añadir ácido nítrico a una solución de un compuesto elegido de la clase consistente en - alqueno de cadena lineal y un alqueno cíclico en anhídrido acético, en una proporción tal que el nitrato de acetilo formado durante esta reacción quede en defecto, hasta que prácticamente se haya convertido todo el alqueno de la solución en el compuesto deseado.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar nitrato de acetilo con acetato de ciclohexeno-1-ol, en una proporción tal que el nitrato de acetilo esté en defecto en la mezcla de la reacción hasta que practicamente todo el acetato de ciclohexeno-1-ol se ha convertido en 2-nitrociclohexanona.

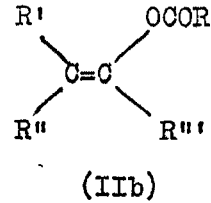
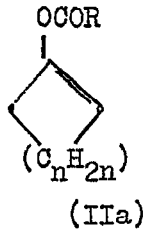
3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción tie-



345931

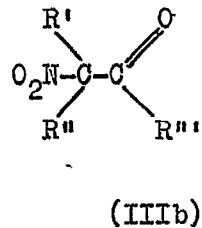
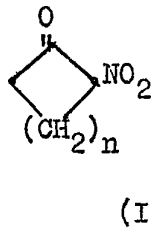
ne lugar en anhídrido acético.

- 4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar nitrato de acetilo con un alcanato enólico de una cetona de fórmula IIa ó IIb,
- 5.



- en las que n es un entero del 0 al 20 y R, R', R'' y R''' se eligen de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alqueno cíclico, aromático y aralquilo, respectivamente, siendo tal la proporción molar de nitrato de acetilo al alcanato enólico de una cetona de fórmula (IIa) ó (IIb), que permanezca inferior a 1 prácticamente durante toda la reacción.
- 10.

- 5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar nitrato de acetilo con un alcanato enólico de una cetona de fórmula IIIa ó IIIb
- 15.



en la que n es un entero del 0 al 20 y R, R', R'' y R''' se eligen de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alqueno cíclico, aromático y aralquilo, res

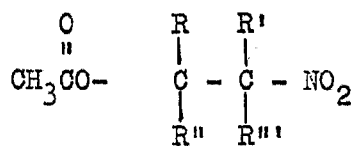
345931

16 NOV 1968



pectivamente, con nitrato de acetilo, en una proporción tal que la relación de nitrato de acetilo a alcanato enólico de una cetona de fórmula IIIa ó IIIb sea menor que 1 durante prácticamente toda la reacción.

- 5. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque R es metilo.
- 10. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque el nitrato de acetilo se prepara añadiendo ácido nítrico a la solución de un compuesto elegido de la clase consistente en la fórmula IIa y fórmula IIb en anhídrido acético.
- 15. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque n es 1 porque R es metilo.
- 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque n es 7 y porque R es metilo.
- 20. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque la concentración del ácido nítrico es más del 70%.
- 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende añadir ácido nítrico a una solución en anhídrido acético de un compuesto de fórmula,





345931

en la que R, R', R'' y R''' se eligen de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alqueno cíclico, aromático y aralquilo.

- 12^a.- Procedimiento para la preparación de nitroacetatos y nitrocetonas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

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

Madrid,

16 NOV. 1968

THE TECHNICAL-CHEM COMPANY,

CONSEJO REGIO Y MODELO
c.p. Firmado: R. Hernández Ruiz