

347639

25



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: Wilmington, Delaware, ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CLORUROS DE HIDROXAMOILO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense n° 602.125 del 16 de Diciembre 1.966.

IG.

**POOR  
QUALITY**



25

1 Este invento se refiere a la preparación de cloruros de hidroxamoilo y más particularmente se refiere a la cloración de acetaldoxima, metoxiacetaldoxima y propionaldoxima para producir el cloruro de hidroxamoilo correspondiente.

5 La preparación de cloruros de hidroxamoilo está descrita, por ejemplo, en Ber. 35, 3101 (1902) por Piloty y Steinbock, que describieron la preparación de cloruro de acetohidroxamoilo por cloración de acetaldoxima en solución acuosa diluida de HCl para producir 1,1-cloronitrosoetano, aceite azul que se dimeriza a un material sólido blanco. El dímero así preparado fue disuelto después en un disolvente orgánico, el éter dietílico, en el cual tiene lugar una transposición al cloruro de ácido hidroxámico, en un periodo de tiempo de unas 12 horas y a la temperatura ambiente.

10 Este procedimiento para la preparación del cloruro de hidroxamoilo fue mejorado por Wieland como puede verse en Ber. 40, 1676 (1907). No obstante, todos los procedimientos de la técnica anterior presentan el inconveniente de que la cloración de la oxima en solución acuosa de HCl produce una gran cantidad de cloronitrosoetano monómero y dímero, ambos insolubles en agua y deben disolverse en un disolvente orgánico para facilitar la transposición a cloruro de hidroxamoilo.



1 Hemos descubierto que por cloración de las aldo-  
ximas de fórmula  $R-C \begin{matrix} \text{=NOH} \\ \text{H} \end{matrix}$  donde R es metilo, metoxi-  
metilo o etilo, a una temperatura y concentración cui-  
5 dadosamente controladas y prescindiendo de la presencia  
de HCl durante la fase inicial de reacción, se prepara  
el cloruro de hidroxamilo deseado sin necesidad de trans  
posición en un disolvente orgánico, siendo el resultado  
un procedimiento más rápido y más económico.

10 Por lo tanto, hemos descubierto que la formación  
de los compuestos cloronitrosados monómeros y dímeros  
es favorecida por la cloración de la oxima en solucio-  
nes acuosas que contienen iones inorgánicos tales como  
hidrógeno, sodio, calcio, cloro y sulfato y también por  
15 una concentración de oxima en agua superior al 13 %. Por  
consiguiente, preparando el cloruro de hidroxamilo de-  
seado en soluciones acuosas que contengan una cantidad  
mínima de los iones inorgánicos citados y una concentra-  
ción de oxima inferior al 13 %, la producción de cloro-  
20 nitroso-derivados monómeros y dímeros puede limitarse a  
unas cantidades traza solamente.

Las aldoximas adecuadas para uso en la reacción de  
este invento son la acetaldoxima, la metoxiacetaldoxima  
y la propionaldoxima. Estas aldoximas se utilizarán en  
25 soluciones acuosas a concentraciones comprendidas entre



1 1 % y 13 %. De preferencia la concentración variará entre 10 % y 13 % por razones de economía y conveniencia.

5 En general las aldoximas reaccionarán con una cantidad estequiométrica de cloro, aunque, naturalmente, pueden variar ligeramente las cantidades de cloro utilizado del valor estequiométrico, por ejemplo en  $\pm 2$  %.

10 Como advertirán los expertos en la técnica el exceso de cloro producirá generalmente una supercloración y la producción de 1,1-dicloro-1-nitroso-derivados indeseables y análogamente un defecto de cloro producirá generalmente una subcloración y parte de la oxima quedará sin reaccionar, no beneficiando al rendimiento ninguno de estos resultados. Hacia el final de la reacción es preferible reducir la velocidad de adición de cloro para evitar una

15 gran concentración del mismo en la solución y la posibilidad de clorar el cloruro de hidroxamilo ya formado. El tiempo requerido para la introducción del cloro no es crítico pero generalmente se mantiene en un valor mínimo. Así el 75 % inicial del cloro requerido puede introducirse tan rápidamente como pueda ser absorbido y el cloro

20 restante debe introducirse a una velocidad igual a la mitad o la cuarta parte de la velocidad inicial. En la mayoría de las circunstancias es conveniente que el tiempo de adición del cloro sea lo más pequeño posible compatible con las condiciones prácticas.

25

25



1 El intervalo de temperatura durante la reacción  
puede ser de 25°C a -15°C. Para obtener los mejores ren-  
dimientos es preferible operar tan cerca como sea posi-  
ble del punto de congelación de la solución. Por lo tan-  
5 to en las condiciones de operación óptimas, la tempera-  
tura será generalmente próxima a 0°C al principio de la  
reacción y próxima a -15°C al final de la misma, cuando  
la concentración de aldoxima es alrededor del 13 %. Da-  
do que las temperaturas de cloración más bajas suelen me-  
10 jorar los rendimientos, se conseguirá mejorar éstos me-  
diante la presencia de disolventes orgánicos miscibles  
con el agua que rebajen el punto de congelación de la ma-  
sa de reacción. Cualquier disolvente orgánico miscible  
con el agua que no reaccione con el cloro en las condi-  
15 ciones de reacción de este invento resultará adecuado.  
Son ejemplos de disolventes adecuados el metanol, el di-  
oxano y la dimetilformamida.

Al terminar la cloración, generalmente la mezcla  
de reacción se mantendrá agitando durante un corto pe-  
20 riodo de tiempo hasta que haya desaparecido en gran par-  
te un débil color azul que pudiera encontrarse presente.  
Normalmente este tiempo agitando será inferior a 30 mi-  
nutos y muy raras veces pasará de 1 hora. La mezcla de  
reacción es entonces adecuada para cualquier aplicación  
25 a que se desee someterla. Los productos de cloruro de



1 hidroxamilo de este invento son adecuados para reaccio  
nar directamente con una mercaptida sódica para producir  
un éster tiolhidroxámico, que a su vez se convierte fá-  
cilmente en un carbamato de tiolhidroxamato como se des  
5 ccribe en la solicitud copendiente número 361.277 presen  
tada el 20 de Abril de 1964 en Estados Unidos.

En la realización más preferida del procedimiento  
de este invento, una solución al 13 % de acetaldoxima  
en agua se enfría a  $-2^{\circ}\text{C}$ , a cuya temperatura comienza  
10 la solidificación de la aldoxima por congelación. Enton  
ces se introduce cloro y a medida que progresa la clora  
ción se reduce gradualmente la temperatura de la solu  
ción, sin que se produzca congelación, hasta una tempera  
tura de  $-15^{\circ}\text{C}$  al final del periodo de cloración. La so  
15 lución inicialmente incolora de acetaldoxima en agua ad  
quirirá durante la cloración un ligero color verde azu  
lado que se intensificará hacia el final de la cloración.  
Las trazas de cloronitrosoetano dímico sólido que se for  
ma al principio de la cloración se disuelven de nuevo an  
20 tes de que aquélla termine. Para completar la transposi  
ción de las pequeñas cantidades de cloronitrosoetano mo  
nómero, el producto de reacción se mantiene durante 30 mi  
nutos aproximadamente a una temperatura comprendida entre  
 $-10^{\circ}\text{C}$  y  $0^{\circ}\text{C}$ . Al terminar este periodo de reposo la colora  
25 ción verde azulada de la solución ha desaparecido casi



1 por completo y el cloruro de hidroxamilo puede ser extraído y aislado o empleado directamente en la solución acuosa.

5 Los siguientes ejemplos ilustran con más detalle la invención. En estos ejemplos las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

#### EJEMPLO 1

10 Se disuelven 29,5 partes de acetaldoxima en 200 partes de agua y la solución se enfría a  $-2^{\circ}\text{C}$ . A lo largo de un periodo de 25 minutos se introducen en la solución 30 partes de cloro, con buena agitación. Durante la adición de cloro se reduce gradualmente la temperatura de la solución hasta  $-10^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se añaden en 10 minutos 5,5 g de cloro. La solución azul resultante se agita ligeramente con enfriamiento durante 30 minutos, durante cuyo tiempo el color azul desaparece de la masa de reacción casi por completo.

15 La extracción repetida con cloruro de metileno del producto de reacción acuoso, seguido de secado de los extractos combinados con  $\text{CaCl}_2$  y evaporación del cloruro de metileno a una temperatura inferior a  $25^{\circ}\text{C}$  produce cloruro de acetohidroxamilo con un rendimiento del 90 %.

#### EJEMPLOS 2-5

25 La siguiente serie de reacciones muestra el efecto de la temperatura de cloración sobre el rendimiento.



1 Los rendimientos se miden convirtiendo el cloruro de  
acetohidroxamilo en el tioéster del ácido hidroxá-  
mico, que se aísla y se pesa.

5 En todas las reacciones se disuelven 29,5 partes  
de acetaldoxima en 200 partes de agua y se clora a la  
temperatura indicada con 30 partes de cloro a lo lar-  
go de un periodo de 30 minutos, seguido de cloración  
con 5,5 partes de cloro en 10 minutos. La masa de reac-  
ción se mantiene a la temperatura de cloración y se agi-  
10 ta durante 30 minutos, después de lo cual se enfría a  
-10°C. A continuación se añaden sobre la solución en-  
friada 230 partes de cloruro de metileno, seguido de  
48 partes de metilmercaptano que se disuelve en el me-  
dio de reacción de dos fases. Entonces se añaden a la  
15 masa de reacción aproximadamente 80 partes de solución  
de hidróxido sódico al 50 % mientras se enfría a una  
temperatura comprendida entre -10°C y 0°C, con buena  
agitación, de forma que se obtenga un pH de 7,5. Des-  
pués la masa de reacción se agita durante 15 minutos  
20 mientras sube la temperatura. Entonces se separa la ca-  
pa inferior y la capa superior se extrae dos veces con  
cloruro de metileno. Los extractos se combinan y se se-  
can por evaporación del disolvente y se recupera el és-  
ter del ácido tiolacetohidroxámico.

25



25 NOV. 1957

Ej. n <sup>o</sup>	Temperatura de cloración, °C	Partes de éster tiolhidroxámico	Rendimiento de éster tiolhidroxámico
1	2	20	37,6
	3	10	39,5
	4	0	42,5
5	5	-2 a -10	43,8

#### EJEMPLO 6

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara una solución de 37 partes de propionaldoxima en 333 partes de agua y se clora con 35,5 partes de cloro, a una temperatura inmediatamente superior al punto de congelación de la masa de reacción. Una vez terminada la adición de cloro la masa de reacción se mantiene a la temperatura de reacción agitando durante 30 minutos, después de lo cual se extrae con cloruro de metileno, se guido de secado y evaporación del disolvente como en el Ejemplo 1. El producto, cloruro de propionhidroxamilo, se obtiene con buen rendimiento.

#### EJEMPLO 7

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara una solución de 45 partes de metoxiacetaldoxima en 405 partes de agua y se clora con 35,5 partes de cloro inmediatamente por encima del punto de congelación de la masa de reacción. Una vez completada la adición de cloro, la masa de reacción se mantiene durante 30 minutos, con agitación, a la temperatura de reacción, después de

25



1 lo cual se extrae con cloruro de metileno, seguido de  
secado y evaporación del disolvente como en el Ejem-  
plo 1. El producto, cloruro de metoxiacetohidroxamilo,  
se obtiene con buen rendimiento.

5 En resúmen, la Patente de Invención que se soli-  
cita, recaerá sobre las siguientes:

---

10

15

20

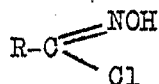
25

---



REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en el procedimiento de preparación de cloruros de hidroxamilo de fórmula



5 donde R es metilo, etilo o metoximetilo, por reacción de una solución acuosa de la aldoxima correspondiente con cloro, caracterizadas dichas mejoras porque consisten en llevar a cabo la reacción a una temperatura comprendida entre 25°C y -15°C, estando presente  
10 dicha aldoxima en solución en una cantidad comprendida entre 1 % y 13 % en peso.

2. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque la aldoxima reaccionante es acetaldoxima.

3. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque la concentración de aldoxima en agua está  
15 comprendida entre 10 % y 13 % en peso.

4. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque la reacción va seguida de un periodo de retención comprendido entre 1 y 30 minutos, a la temperatura de reacción.  
20

5. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque la temperatura de reacción se mantiene entre 0°C y -15°C.

6. Mejoras según la Reivindicación 5, caracterizadas porque la reacción se inicia a una temperatura com  
25



1       preendida entre 0°C y -2°C y durante la reacción se re-  
duce la temperatura de forma que se mantenga por enci-  
ma del punto de congelación de la masa reaccionante y  
por debajo de -2°C.

5               7. Mejoras según la Reivindicación 5, caracte-  
rizadas porque la concentración de aldoxima en agua es-  
tá comprendida entre 10 % y 13 % en peso y la reacción  
va seguida de un periodo de retención a la temperatura  
de reacción comprendido entre 1 y 30 minutos.

10              8. Mejoras según la Reivindicación 7, caracte-  
rizadas porque la aldoxima reaccionante es acetaldoxima.

15              9. Mejoras según la Reivindicación 7, caracte-  
rizadas porque la reacción se inicia a una temperatura  
comprendida entre 0°C y -2°C y durante la reacción se re-  
duce la temperatura de tal forma que se mantenga por en-  
cima del punto de congelación de la masa reaccionante y  
por debajo de -2°C.

10             10. Mejoras según la Reivindicación 9, caracte-  
rizadas porque la aldoxima reaccionante es acetaldoxima.

20             11. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-  
cita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO DE PRE-  
PARACION DE CLORUROS DE HIDROXAMOLLO".

25

25



1 : Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente Memoria descriptiva que consta de trece pá-  
ginas mecanografiadas.

5

Madrid, 25 Noviembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25