

AL/

220126

Caso M 9

220126 1 FEB



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

a favor de

PERFOGIT Società per Azioni - de nacionalidad italiana - do-
miciliada en MILANO (Italia) Via Omenoni, 2.

por:

" Procedimiento para preparar ciclohexanona "

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Por lo general, la ciclohexanona se prepara median-
te deshidrogenación catalítica del ciclohexanol, que se
obtiene por hidrogenación catalítica del fenol. Los rendi-
mientos en cada fase de este proceso son casi cuantitativos,
5 pero el procedimiento ha de realizarse en dos tiempos para
obtener la ciclohexanona de materias primas que técnicamen-



te no son de fácil acceso.

Sin embargo, no han faltado tentativas para simplificar el procedimiento, Entre estos ensayos, uno de los más significativos pareció ser el procedimiento de oxidación directa del ciclohexano con aire; pero tampoco este nuevo procedimiento, en sentido técnico, se ha afirmado con carácter universal, pues al oxidar con aire el ciclohexano, además de ciclohexanona, se obtiene en cantidad casi igual ciclohexanol, que se separa con gran dificultad de la cetona. Y, como ya se ha dicho antes, el ciclohexanol tiene que deshidrogenarse catalíticamente para dar ciclohexanona, Por otra parte, la ciclohexanona es atacada por el oxígeno mucho más fácilmente que el ciclohexano, y por ello en el proceso hay una cantidad cada vez mayor de productos oxidados, como ácido adípico, caprolactona, resinas y productos de oxidación de escaso peso molecular. Probablemente, la causa del mal desarrollo de las oxidaciones debe imputarse a que el ciclohexano no es capaz de formar un compuesto bastante constante y definido con el oxígeno. Tal vez en una fase intermedia se forma un peróxido o un hidroperóxido que, en las condiciones de reacción, vuelve a descomponerse en seguida y no por completo, formando sólo un producto de reacción. Es probable que los productos de oxidación obtenidos finalmente sean todos secundarios y no uniformes, porque no es posible mantener el proceso de oxidación en la dirección unilateral deseada.

Ahora bien, se ha demostrado - y en esto consiste el presente invento - que la ciclohexanona se puede obtener como producto practicamente único y con un rendimiento (referido el ciclohexano empleado) muy satisfactorio, sometiendo a oxidación, con oxígeno o con un gas que lo contenga,

11 FEB



no el ciclohexano mismo, sino un producto de sustitución apropiado. Los productos de sustitución del ciclohexano utilizables en este nuevo proceso son aquellos en que un átomo de hidrógeno del ciclohexano está sustituido por un resto orgánico saturado o no. Como ejemplo podemos mencionar el ciclohexilbenceno, en el que el átomo de hidrógeno del ciclohexano se ha sustituido por un residuo fenílico, y que resulta particularmente indicado para ejecutar el procedimiento descrito a continuación. Se ha podido observar que tales productos de sustitución del ciclohexano, a diferencia del núcleo no sustituido, pueden formar con el oxígeno siguiendo determinadas condiciones de elaboración, un producto de adición definido. Este producto es probablemente un peróxido que tratándolo con ácidos, diluidos, se desdobra, formando ciclohexanona y un alcohol.

Estos productos de adición del ciclohexano sustituido con oxígeno siguen siendo siempre compuestos muy sensibles, que se descomponen con bastante facilidad por sí mismos y sin posibilidad de intervención. Por esta propiedad suya no se pueden parangonar con los hidroperóxidos alifáticoaromáticos, tipo peróxido del cumol, conocido ya de tiempo en la bibliografía (Hock y Lang, Ber. 77, 257, 1944), y cuyo desdoblamiento con ácido da fenol y acetona.

Para preparar productos de adición del ciclohexano sustituido con oxígeno, el hidrocarburo puro, o bien diluido o emulsionado con un disolvente inerte, se trata con oxígeno o con un gas que lo contenga, con preferencia a temperatura elevada y en presencia de un catalizador. La temperatura apropiada depende de la velocidad con que se absorbe el oxígeno y de la facilidad con que se descomponga el producto de adición formado, y oscila preferiblemente



disminuye relativamente, y con un contenido de 30% de peróxido asciende sólo a 40-70% del oxígeno absorbido.

5 Para obtener la ciclohexanona, el producto de adición con oxígeno se somete a desdoblamiento con ácidos enérgicos muy diluidos (mejor ácidos minerales). Están particularmente indicados el ácido sulfúrico o el ácido toluenosulfónico, y también otros ácidos fuertes como el fosfórico, dan buenos resultados, El ácido se puede disolver directamente en el producto de reacción

10 (lo que es preferible cuando se emplea el ácido toluenosulfónico), o bien se añade en forma de solución en un disolvente miscible con el producto de reacción. Son disolventes apropiados, por ejemplo, la acetona, el ciclohexilbenceno, la ciclohexanona o el alcohol propílico.

15 La cantidad de ácido que se emplea puede variar entre límites dados, y depende también del tipo de ácido. La concentración proporcional del ácido sulfúrico en el líquido total es de 0,5 a 2%; la del ácido sulfónico conviene que sea más alta, entre 1 y 5%. El desdoblamiento se efectuará según las normas de precaución descritas, pues en caso contrario disminuyen los rendimientos. La temperatura de reacción más ventajosa se halla comprendida entre 60° y 90°, pero se puede elegir también otra más elevada; la elección depende también en

20 parte del disolvente empleado. Es necesario elevar muy rápidamente a esta temperatura la mezcla de reacción, a ser posible en el momento; si se hace poco a poco, los rendimientos son menores. Para reducir al mínimo el período de calentamiento, se puede preparar primero

25 una solución del ácido en un disolvente orgánico, calentar tal solución a unos 70°, y únicamente entonces

30

te entre 80° y 110°. Por debajo de 80°, y aun a esta temperatura, la absorción de oxígeno es muy lenta; por encima de 110° se hace ya evidente la descomposición de los productos formados. La temperatura depende también de cómo se efectue la oxidación, si con la sustancia pura o en presencia de un líquido inerte; en este último caso puede ser algo más alta.

El catalizador agregado; una importancia decisiva tienen todos los catalizadores que durante la oxidación pueden formar un óxido de metal (por ejemplo, el tetraetilplomo), dan por ello ocasión a una absorción rápida de oxígeno, pero el rendimiento en peróxido, referido al oxígeno absorbido, es realmente menor. Los mejores resultados se obtienen con catalizadores que aun después de destruidos sean inertes a los efectos de la reacción; en general, esto sólo ocurre con catalizadores puramente orgánicos. Son, indicados por ejemplo, los peróxidos orgánicos, como el peróxido de benzoilo o el peróxido del ácido oleico. Estos catalizadores se agregan al principio de la reacción, en una cantidad de 0,1 a 2%, referida al compuesto que ha de oxidarse; si la absorción de oxígeno debe cesar, se repite eventualmente la agregación en el curso de la reacción.

No es aconsejable llevar demasiado lejos la oxidación, pues al aumentar el producto de reacción puede disminuir fácilmente el rendimiento, referido a la cantidad de oxígeno absorbido. La formación de peróxido es aproximadamente cuantitativa, siempre con relación a la cantidad de oxígeno absorbido, cuando, por medio de reacción con yoduro potásico, se puede comprobar la presencia de un 15% de peróxido. Por lo general, después



1955

agregar el producto de adición con oxígeno a la solución
previamente calentada. También se puede suspender o di-
solver el ácido en la solución oxidada fría, y hacer a-
fluir ésta a otra parte de la solución o a un disolvente
5 calentado de antemano. No es posible trabajar con depósi-
tos demasiado grandes, pues los productos de adición con
oxígeno y la ciclohexanona resultante son entonces muy
sensibles a la descomposición. Es necesario proceder al
desdoblamiento con porciones pequeñas, apartar rápida-
10 te los productos de la reacción, de la zona de reacción
después de efectuado el desdoblamiento y enfriarlos.

Por consiguiente, conviene efectuar el desdobra-
miento de modo continuo, incorporando sin cesar la peque-
ña cantidad de ácido y el producto de la oxidación a un
15 recipiente de reacción relativamente pequeño, y dejar
que vayan saliendo a medida que reaccionan.

Durante el desdoblamiento se desprende bastante
calor, que se advierte ya cuando el contenido en peróxi-
do de la solución reaccionante llega a un 10%. Es sufi-
20 ciente elevar primero la solución del ácido a la tempe-
ratura de reacción, y agregar luego sin interrupción el
peróxido no calentado. El desdoblamiento se desarrolla
exotérmicamente, de modo que la temperatura de reacción
se mantiene constantemente igual.

Además de ciclohexanona, en la descomposición
se obtiene en cantidad molecular casi igual un alcohol
que, partiendo, como en nuestro ejemplo, de ciclohexil-
benceno, es el fenol. Como éste es de por sí una subs-
25 tancia valiosa, el empleo del ciclohexilbenceno en es-
te procedimiento se considera particularmente ventajoso.
30 No obstante, están indicados otros compuestos, entre

220126 71 FEB 1950



ellos, por ejemplo, el dicitclohexilo, el dicitclohexilben-
ceno o el hexametileno isopropílico.

5 La solución reaccionante, después del desdoble-
amiento, se trata conforme a métodos conocidos. Por ejem-
plo, se puede neutralizar el ácido incorporado, añadien-
do bicarbonato; a continuación, destilar la ciclohexano-
na obtenida y el alcohol (en nuestro ejemplo, el fenol),
junto con una parte del material de partida, y luego rec-
tificar de nuevo el destilado, para separar del mismo
10 los tres componentes. También se puede extraer el fenol
con una substancia alcalina, como hidróxido sódico o hi-
dróxido cálcico, en solución acuosa o en suspensión, y
destilar después la ciclohexanona.

15 El producto de partida no modificado se devuelve
al proceso de oxidación.

Los rendimientos en peróxido, referidos al oxí-
geno absorbido, ascienden hasta 90-98%; el rendimiento
en ciclohexanona, con relación al peróxido, llega a 80-
95%.

20 EJEMPLO 12.

En un matracito redondo de agitación se ponen 100
gramos de ciclohexilbenceno, y se une a un gasómetro de
oxígeno. Luego se sustituye el agua por oxígeno, se ini-
cia el calentamiento, y se agita. El matracito se expone
25 a los rayos de una lámpara de mercurio. El oxígeno comien-
za a absorberse a unos 80°, y aumenta a 100°; cuando a
90-100° se han absorbido 1820 c.c. de oxígeno, se inte-
rrumpe el experimento y se halla analíticamente el con-
tenido en peróxido del producto, para lo cual se disuel-
ve alrededor de 0,5 g. en ácido acético gracial, se agre-
ga yoduro potásico, y a los quince minutos se valora con
30



tiosulfato el yodo liberado.

El producto así obtenido contiene 12,6% de peróxido, lo que equivale a un rendimiento aproximado de 90%, calculado sobre el oxígeno absorbido.

5 Para desdoblar el peróxido se introducen 500 g. de ciclohexilbenceno, obtenido del modo descrito, con un contenido en peróxido de 13,8%. En un matraz abierto de base redonda, provisto de agitador mecánico, se ponen unos 70 g. de dicho producto, y se calienta a 70°. Luego se aparta el generador de calor, se añaden 10 g. de ácido paratoluenosulfónico, y se hace afluir, agitando siempre, el resto del producto que contiene peróxido, a fin de mantener la temperatura de la masa sobre 70-80°. La reacción que sobreviene inmediatamente es exotérmica, y por eso no hace falta aportar calor exterior. El proceso dura en total unos quince minutos.

10

15

Después de la reacción, el producto contiene aun alrededor de 0,1-02% de peróxido, que no estorba en el curso ulterior de la elaboración.

20

Para neutralizar, se añaden 15 g. de bicarbonato sódico, y se agita hasta que el producto de reacción deje de dar reacción ácida. Luego se separa por filtración del residuo sólido que contiene bicarbonato, en el que se encuentran cantidades desdeñables de fenol y de ciclohexanona.

25

Pero la cantidad mayor está contenida en el filtrado. Se destila el mismo aproximadamente la mitad en el vacío, y para obtener el fenol se somete a extracción el destilado cinco veces con 10 c.c. de solución de sosa cáustica al 10%. Se reúnen los extractos, se acidulan, se destilan con vapor, y en el destilado se salifica y se se

30



para el fenol. Así se obtienen 25,3 g. de fenol puro, equivalentes a un rendimiento de 75% con relación al peróxido. La parte oleosa del destilado se somete a destilación fraccionada, y se obtienen 30,5 g. de ciclohexanona, que suponen un rendimiento de 86,5% referido al peróxido.

EJEMPLO 2º.

En un matracito como el del ejemplo 1º se ponen 100 g. de agua, 1,5 g. de bicarbonato sódico seco, 0,1g. de estearato sódico y 50 g. de ciclohexilbenceno. Se agita durante tres horas a 80-90º, en oxígeno, y se añade luego 0,5 g. de peróxido de benzoilo; se sigue agitando con oxígeno, el cual se absorbe ahora rápidamente. Cuando ya se han absorbido 1200 c.c. de oxígeno, se interrumpe el proceso, se separa la capa oleosa del agua, y se determina el contenido en peróxido. Así se encuentra 13,5%, equivalente a un rendimiento de 73% con relación al oxígeno efectivamente consumido.

La separación del peróxido se efectúa como sigue: en un matraz de base redonda se disuelven 4,5 g. de ácido toluenosulfónico en 35 g. de acetona, y se calienta todo hasta el punto de ebullición.

Se aparta el generador de calor, y se hacen afluir 200 g. del peróxido al 13,2%, obtenido como queda indicado de modo que la masa, por efecto de la reacción exotérmica continúe apenas hirviendo, pero lo cual se requieren unos ocho minutos. La temperatura sube lentamente, y al término de la reacción es de 72º. Se enfría, se añaden 6 g. de bicarbonato sódico seco, y se agita hasta neutralizar la masa. Se filtra, y, como siempre, en el residuo se encuentran indicios de ciclohexanona y fenol.

El filtrado se destila en el vacío a unos 10º ,



hasta que no quede ya acetona. Luego se vuelve a elevar la temperatura y se destila la masa.

5 Para determinar el fenol, se somete a extracción varias veces la mitad del destilado con 10 cc. de solución de sosa caústica al 10%, y en el extracto se determina el fenol por el método del bromuro-bromato. Calculando por el destilado total, se encuentran 10 g. de fenol, lo que equivale a un rendimiento de 77% del teórico, referido al peróxido. En la otra parte del destilado se determina la 10 ciclohexanona, por el método de la hidroxilamina. A base del destilado total se encuentran 12 g. de ciclohexanona, equivalentes a un rendimiento total de 89% del teórico, con relación al peróxido.

15 Se obtienen los mismos resultados empleando 20 g. de ciclohexanona y 4.5 g. de ácido toluenosulfónico (o bien 1,8 g. de ácido sulfúrico) en vez de los 35 g. de acetona.

Otro método para separar el peróxido es el siguiente: En un matraz de base redonda se ponen 40 g. de n-propa-
20 nol y 1,5 g. de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta la masa a 85°, y se añaden, sin apartar el generador de calor, 200 g. de ciclohexilbenceno con 23,4% de peróxido, en el espacio de 24 minutos. Al final de la reacción, la temperatura asciende a más de 96°. Se neutraliza con 8g. de bicarbonato sódico, y luego, por los métodos ya mencio-
25 nados, se determinan los rendimientos. Se obtienen 23,5 g. de ciclohexanona, equivalentes a un rendimiento de 98,6% y 20,2 g. de fenol, que corresponden a un rendimiento de 88% con relación al peróxido. El ciclohexilbenceno no conver-
30 tido se puede recuperar, como en todos los demás casos, mediante destilación fraccionada.

EJEMPLO 32.



En un matracito redondo de agitación se agitan 100 g. de ciclohexilbenceno con oxígeno durante cuatro horas, a 100°, sin que se produzca absorción de oxígeno. Luego se agrega 1 g. de peróxido de benzoilo, y se sigue agitando a 100° con oxígeno, que se absorbe rápidamente. De vez en cuando se retira una muestra y se determina el contenido en peróxido de la solución. Después de absorber 2.300 c.c., se encuentra 15,5% equivalente a un rendimiento en peróxido de 91%, con relación al oxígeno absorbido. Cuando se han absorbido 3.400 c.c., se encuentra 18.7% de peróxido, que corresponde a un rendimiento de 75%, referido al oxígeno absorbido. Y una vez absorbidos 4300 c.c., se obtiene 23,8% de peróxido, o sea un rendimiento de 72% con relación al oxígeno absorbido.

Separando el peróxido del modo descrito en la última parte del ejemplo 2°, se obtienen los siguientes resultados: 200 g. de peróxido al 15,2%, 14,85 g. de ciclohexanona, que equivalen al 95,8%, y 12,75 g. de fenol, equivalentes a 85,6% de los rendimientos teóricos, referidos al peróxido 200 g. de peróxido al 18,4%, 18,15 g. de ciclohexanona y 15,7 g. de fenol, equivalentes a 96,7% y 86,9% de los respectivos rendimiento teóricos, calculados sobre el peróxido; y 200 g. de peróxido al 23,6%, 23,7 g. de ciclohexanona y 20,4 g. de fenol equivalentes respectivamente a 98,4% y 88% de los rendimientos teóricos, calculados sobre el peróxido.

EJEMPLO 4º.

Para oxidar con aire el ciclohexilbenceno puede procederse como sigue.

En una autoclave tubular de 75 mm. de diámetro y 1150 mm. de altura, con camisa de calefacción, provisto de



refrigerador de reflujo con v-álvula para dar salida al
aire, tubo de entrada de aire y tubo para retirar muestras,
se ponen 1500 g. de ciclohexilbenceno, que en la autocla-
ve cubren hasta 360 mm. de altura. Se calienta la autocla-
5 ve a 85°, y a través de un tabique poroso dispuesto en el
fondo de la autoclave, se hace entrar a una atmósfera de
presión una corriente de agua que atraviesa el refrigera-
dor de reflujo y llega a un contador. Transcurridas unas
dos horas, se han agregado 15 g. de peróxido de benzoilo
10 y se ha seguido alimentando con 75 litros de aire por
hora, elevando la temperatura a 85° y la presión interna
a 850 mm. Al cabo de doce horas de reacción, han pasado
890 litros de aire, y un análisis del producto oxidado da
15 una proporción de peróxido de 18,5%, con un aprovechamien-
to de alrededor de 20% del oxígeno. En este caso es muy di-
fícil dar cifras exactas de rendimiento en peróxido con
relación a la cantidad de oxígeno absorbida. Aun la cifra
de 20% que se indica con referencia al oxígeno utilizado
no suele ser válida. La absorción de oxígeno depende en
20 gran parte de la altura de la capa de substancia absor-
bente, o sea del ciclohexilbenceno, de la subdivisión y
cantidad de agua por hora, de la presión, de la tempera-
tura aplicada y del material de que esté construido el
recipiente.

25 Una cantidad de 2800 g. de ciclohexilbenceno con
18,2% de peróxido se desdobra del siguiente modo: En un
recipiente capaz, provisto de agitador, se introducen 80 g.
de propanol y 3 g. de ácido sulfúrico concentrado, y se
calienta todo a 90°. Luego se introducen 400 g. de solu-
30 ción de peróxido, regulando la adición de modo que termi-
ne en unos 40 minutos. Durante la introducción del peróxi-
do, la temperatura interna debe mantenerse entre 90° y



95°. A continuación se descargan del recipiente de reac-
cion 400 g. del producto, y se introducen en él, en igua-
les condiciones de temperatura y tiempo, otros 400 g. de
solución en tratamiento, y simultaneamente una solución
5 de 3 g. de ácido sulfúrico concentrado en 80 g. de pro-
panol, regulando su caída de manera que no varíe la con-
centración de los reactivos. Esta operación se repite
exactamente hasta agotar los 2.800 g. de solución de peróxi-
do, tratando y descargando 400 g. por vez. Cada 400 g. de
10 producto descargado se agitan inmediatamente con 12 g. de
bicarbonato sódico, hasta que no dé reacción acida y las
distintas porciones neutras se reúnen y se filtran. La
cantidad de peróxido aun presente en el producto de sepa-
ración es de un 0,3%. El filtrado se destila hasta reco-
15 ger la mitad, que se somete a nueva destilación fracciona-
da en una columna de rectificación de 25 platos teóricos;
así se obtiene entre 152° y 158°, una primera fracción de
120 g. compuesta exclusivamente de ciclohexanona, y entre
178° y 182° una segunda fracción, que consiste en una mez-
20 cla azeotrópica de ciclohexanona y fenol. Seguidamente se
destila a 235° todo el ciclohexilbenceno, que se recupera.
De la mezcla azeotrópica se separan por los métodos cono-
cidos 132 g. de ciclohexanona y 218 g. de fenol. En total
se obtienen 252 g. de ciclohexanona, o sea 97% del rendi-
25 miento teórico, calculado sobre el peróxido; los 218 g.
de fenol corresponden a 87,3% del rendimiento teórico.

EJEMPLO 5°.

En un tubo de vidrio apropiado para oxidación y
provisto de tabique poroso en el fondo, se introducen 100
30 g. de ciclohexilbenceno, y, calentando a 100-110°, se ha-
ce pasar una corriente de aire que atraviesa previamente



5 un ozonómetro. A base de determinaciones realizadas con anterioridad, se hace funcionar el ozonómetro el tiempo necesario para incorporar a la masa de ciclohexilbenceno 0,3 g. de ozono, Después del paso de unps 200 litros de aire, se obtiene un producto de oxidación con 15,1% de peróxido.

10 Por el método habitual se desdoblan 200 g. de ciclohexilbenceno con 14.7% de peróxido obtenidos del modo descrito, empleando como disolvente propanol, y como catalizador ácido sulfúrico, y se obtienen 14,6 g. de ciclohexanona y 12,4 g. de fenol, que corresponden respectivamente a 97.1% y 86% del rendimiento teórico, calculado sobre el peróxido.

EJEMPLO 6º

15 A 80 g. de ciclohexilbenceno puro se agregan 20 g. de solución de peróxido al 16,5%, en igual producto, y el conjunto se calienta a 90º en oxígeno. En estas condiciones, la absorción es bastante rápida. Cuando la masa ha absorbido 2250 c.c., se interrumpe la reacción y se determina el índice, que corresponde a 17,4% de peróxido.

20 200 g. de esta solución de peróxido al 17,2% se someten a desdoblamiento con propanol y ácido sulfúrico, por el método ya descrito, y se obtienen 16,95 g. de ciclohexanona y 14,7 g. de fenol, equivalentes a 97% y 87% de los rendimientos teóricos a base del peróxido.

EJEMPLO 7º.

30 100 g. de ciclohexilbenceno puro y 10 g. de solución de hidroperóxido de cumol en cumol al 28,4% se calientan a 85º, produciéndose una absorción de oxígeno naciente. Después de haber absorbido 2800 c.c. de oxígeno, se determina el peróxido y se encuentra que la masa contiene



17,7% del mismo. Otros 200 g. de una solución similar, con 17,5% de peróxido, se desdoblan con propanol y ácido sulfúrico, por el método descrito en el ejemplo 2º, pero cuidando de eliminar mediante destilación a presión reducida toda la acetona presente. Así se encuentran 14,9 g. de ciclohexanona y 16, 1 g. de fenol. En este caso el rendimiento en fenol es superior al de ciclohexanona, por haberse destruido el peróxido de cumol presente en la masa.

EJEMPLO 8º.

Se agitan 100 g. de dicitclohexilo, expuestos a los rayos de una lámpara de mercurio, y se calientan a 110º, para obtener una solución que, con la reacción del yoduro potásico, da una proporción de peróxido de 8,2%.

En el matracito redondo de separación se ponen 30 g. de propanol y 1,5 g. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta a 90-95º, se añaden 200 g. de solución de peróxido al 8% en 18 minutos, y se deja enfriar con agitación a la temperatura ambiente. Se introducen, sin cesar de agitar, 6 g. de bicarbonato sódico, para neutralizar. Se filtra, se destila el filtrado a presión reducida, y, mediante la reacción con hidroxilamina, se comprueba en el destilado la presencia de 7,40 g., equivalentes a 93,4% de ciclohexanona teórica.

EJEMPLO 9º.

Se someten a absorción de oxígeno 100 g. de hexahidrocumol con 1 g. de peróxido de benzoilo calentados a 90º, y se obtiene una solución con 13,9 % de peróxido.

En un matracito apropiado para la separación, que contiene 45 g. de acetona y 1,5 g. de ácido sulfúrico concentrado, calentados al punto de ebullición, se intro-



ducen en 20 minutos, sin apartar el generador de calor, 250 g. de solución de peróxido preparada del modo antes descrito, al 13.6%. La temperatura interna se eleva gradualmente hasta 72°. Sin cesar de agitar, se añaden 8 g. de bicarbonato sódico, y se neutraliza. Para destilar en el vacío con un residuo de 100 mm., se elimina la acetona. Se filtra, y el filtrado se rectifica, recogiendo una sola fracción que pasa entre 40° y 50° con 12 mm. de presión remanente. En el destilado se determina la ciclohexanona por el método de la hidroxilamina, y se encuentran 8,65 g., correspondientes a 41% del rendimiento teórico, calculado a base de peróxido. El resto se compone de una mezcla de hexahidrocumol y ciclohexanol.

15 EJEMPLO 10.

Se someten a absorción de oxígeno, agitando, 100 g. de dicitclohexilbenceno calentados a 100°; no es necesario añadir un catalizador. Cuando la masa ha absorbido 2200 c.c. de oxígeno, se suspende la reacción y se determina el peróxido, que asciende a 18,1%, equivalente a 78% del oxígeno absorbido.

Para la separación, se ponen en el matracito de costumbre 60 g. de propanol y 3 g. de ácido sulfúrico concentrado, se calientan a 95°, y se agregan en un espacio de 30 minutos 400 g. de peróxido en dicitclohexilbenceno al 17,8%, previamente fundido y mantenido en estado líquido. Manteniendo la masa caliente y líquida, se agregan 12 g. de bicarbonato sódico, y se agita hasta neutralizar. Se filtra en caliente, y el filtrado se destila hasta la mitad, determinando la ciclohexanona en el destilado, por la reacción de la hidroxilamina. Así se encuentran 22,4 g.



de ciclohexanona, o sea 85% de la teórica, calculado sobre el peróxido.

-----: N O T A :-----

5

Se reivindica como objeto de esta patente:

10 1.- Procedimiento para preparar ciclohexanona, caracterizado porque se tratan con oxígeno, o con un gas que lo contenga, compuestos de ciclohexilo no diluidos, o bien disueltos o emulsionados, en los cuales se ha sustituido un átomo de hidrógeno del núcleo ciclohexánico por un resto alifático o aromático, operando con preferencia a temperatura elevada con o sin adición de un catalizador; y porque el producto de adición con oxígeno así
15 obtenido se somete a desdoblamiento con ácidos diluidos, a temperatura elevada.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, como producto de sustitución del ciclohexano, se emplea ciclohexilbenceno o dicitlohexilbenceno.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de partida se somete a oxidación por fracciones sucesivas se procede a la separación y seguidamente, después de haber separado todos los productos añadidos o de reacción, se devuelve al proceso el material de partida alterado.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, para obtener los rendimientos máximos, se somete cada vez solo una pequeña parte del producto de reacción o desdoblamiento con ácido, y después de efectuarlo, se aparta lo más rápidamente posible de la



zona de reacción.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque la separación se efectúa de modo continuo.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque se emplea un ácido enérgico, muy diluido en el producto de reacción, o en un disolvente orgánico.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación se realiza entre 80° y 110°, en presencia de un catalizador, a ser posible orgánico, que eventualmente se añade varias veces en el curso de la oxidación.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque se interrumpe la oxidación antes de alcanzar una proporción demasiado alta de peróxido, y porque el producto de adición con oxígeno se somete a desdoblamiento con ácido, directamente o previa concentración.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación con aire se efectúa con preferencia a una ligera sobrepresión.

10.- Procedimiento para preparar ciclohexanona.

Esta memoria consta de dieciocho páginas escritas por una sola cara.

25

BARCELONA, 11 FEB. 1955

P.A.