



**277333**

## *Memoria Descriptiva*

*para*

una patente de Invención,  
por veinte años en España  
*a favor de*

INVENTA A.G. für Forschung und  
Patentverwertung  
(sociedad suiza)

*residente en*

Tiefenhöfe 10  
Zürich 22 (SUIZA)

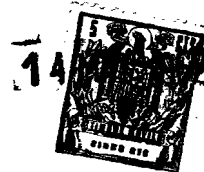
*por:*

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CICLODECENO-(5)-ON-(1) "

-----  
INVENTOR: Dr. Ing. chem. Albert Schnider,  
de nacionalidad suiza.

-----  
PRIORIDAD: Patente suiza 7127/61, del 20  
de junio de 1.961.  
-----

.....



277333

El  $\omega$ -caprinlactamo, que se puede polimerizar en poliamida 10, puede prepararse según un método conocido (véase A. Müller y R. Hügler, *Kunststoffe* 50, 1.960, página 205) (respectivamente R. Crieges, *B.* 77, 722, 1.944) partiendo del trans-9-decalilperóxido producido por oxidación de calina. Un producto intermedio en ésta síntesis de lactamo es ciclodecanol-(6)-on-(1) que tiene que transformarse en ciclodecanona. La ciclodecanona se oxima seguidamente y según Beckman se traspone en  $\omega$ -caprinlactamo. Hasta ahora no se conoce ningún método realizable industrialmente para la transformación de ciclodecanol-(6)-on-(1) en ciclodecanona. R.C. Cope y G. Holzmann (*J. am. chem. Soc.*, 72, 1.950, pags. 3.062 a 3.068) preparan ciclodecanol-(1)-on(6) mediante p-toluolsulfocloruro en piridina, en el correspondiente p-toluolsulfonato, a partir del cual obtienen por tratamiento con la cantidad séptuple de dietilanilina a 160-170°C, al lado de aproximadamente 10% de ciclopentano-cicloheptanona con buen rendimiento en ciclodeceno-(5)-on-(1) fácilmente hidratable en ciclodecanona. Los reactivos empleados en ésta síntesis, ante todo p-toluolsulfocloruro y piridina, así como el necesario gran exceso de dietilanilina que tiene que neutralizarse para la separación desde el producto de reacción, como anteriormente la piridina, sin embargo en el aspecto económico no son aplicables industrialmente. Además el éster del ácido p-toluolsulfo de la ciclodecanolona es bastante inestable, de modo que apenas es posible una ejecución sin peligro de este



277333

proceso a gran escala.

5 Müller y Pflüger han mencionado brevemente que por desprendimiento de agua desde ciclodecanol-(1)-on-(6) puede obtenerse ciclodeceno-(5)-on-(1) y por hidratación del mismo, ciclodecanona. Hasta ahora no se ha descrito ningún procedimiento para este proceso, es decir ante todo para la separación de agua desde la oxiketona para la formación de la deseada ciclodecenona. Probablemente esto se deba a que por razones ignoradas son inadecuados absolutamente los conocidos métodos de deshidratación y los catalizadores de deshidratación como por ejemplo óxido de aluminio, cloruro de zinc, ácidos minerales concentrados, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, anhídridos de ácidos (pentóxido de fósforo, etc.), fosfatos ácidos y sulfatos ácidos. El ciclodeceno-(5)-on-(1) en ello no se forma en absoluto o sólo se forma en cantidad sin importancia y en el último caso con gran tanto por ciento de productos de polimerización y de aquellos productos secundarios, que ya no pueden transformarse en el material de partida.

10  
15  
20 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que al utilizar determinados catalizadores, que hasta ahora no habían sido propuestos para métodos de deshidratación, se deshidrata el ciclodecanol-(1)-on-(6) en ciclodeceno-(5)-on-(1), y esto de tal modo que la cantidad de los productos secundarios, que ya no pueden transformarse en el producto de partida, desaparece prácticamente.

25



277333

El procedimiento según el invento para la preparación de ciclodeceno-(5)-(1) a partir de diclodecanol-(6)-on-(1) o de su éster de monocarbonácido por deshidratación, respectivamente por separación de ácido en presencia de catalizadores, se caracteriza porque se calienta ciclodecanol-(6)-on-(1) o su éster de carbonácido en presencia de metales pesados o de óxidos de metales pesados (como platino, zinc, óxido de hierro) pero especialmente de sales metálicas básicas hasta estequiométricamente casi neutras, el ciclodeceno-(5)-on-(1) obtenido primariamente se separa desde la mezcla de reacción por destilación fraccionada y el 1,6-oxidociclodeceno-1, obtenido como producto secundario, se hidrata en oxiacetona mediante ácido hidratado y se vuelve a conducir al proceso. Las sales metálicas <sup>que</sup> se utilizan, se preparan preferentemente por neutralización en condiciones óptimas de mol, es decir por ejemplo a partir de los óxidos o hidróxidos por adición de determinadas cantidades de ácidos (acetato de hierro básico 3 mol  $Fe_2O_3$  : 1,2 mol  $CH_3COOH$ , fosfato de zinc básico 1,75 mol  $ZnO$  : 1 mol  $H_3PO_4$  etc.

Como se deduce de los siguientes ejemplos para un funcionamiento discontinuo, las reacciones, así como los rendimientos de ciclodeceno-(5)-on-(1) en algunos casos son relativamente bajos, lo que, sin embargo, no tiene importancia en un proceso continuo ejecutado a base industrial, ya que el 1,6-oxidociclodeceno-1 obtenido al mismo tiempo como principal producto secundario se retorna al proceso en forma de la oxiacetona, respectivamente puede hacerse reaccionar



277333

con platino en ciclodeceno-(5)-on-(1), (véase ejemplos 1 y 4).

EJEMPLO 1.-

30 g de ciclodecanolona-6,1 se calientan con 10 g de red de alambre de platino durante 15 minutos en un autoclave 100-ml-V<sub>4</sub>A rotativo a 250-275°C. Después de haberse enfriado la mezcla de reacción se somete a una destilación en vacío. Resulta 13 ml de destilado con un punto de ebullición de 94-150°C a 12 mm de Hg; en el matraz queda aproximadamente 15 g de oxiketona sin modificar.

Por destilación fraccionada mediante una columna eficaz se obtiene de los 13 ml de destilado 1,3 g de ciclodeceno-(5)-on-(1) y los siguientes productos secundarios:

10,6 g de 1,6-oxidociclodeceno-1 (11 oxabicyclo (1:4:4)-undecen-1)

0,3 g de ciclopentano-cicloheptanona (4-ceto-bicyclo (0:3:5)-decano)

0,8 g de oxiketona.

El ciclodeceno-(5)-on-(1) obtenido tiene un punto de ebullición de 100-103°C a 12 mm Hg (Lit.: 81,5 - 84°C a 4,4 - 5 mm Hg). La reacción, calculada sobre producto de partida transformado, importa aproximadamente 10%.

El oxidociclodeceno puede transformarse de nuevo en oxiketona por tratamiento con ácido y puede retornarse al proceso o bien según el ejemplo 4, puede transformarse en ciclodeceno-(5)-on-(1).

EJEMPLO 2.-

30 g de ciclodecanolona-6,1 (punto de



277333

fusión 73°C) se somete a una pirolisis con aproximadamente 70 g de espirales de chapa de hierro revestida de zinc al fuego durante 15 minutos a 230-240°C en el autoclave 100ml-V<sub>4</sub>A rotativo. La presión final a 240°C importa aproximadamente 15 atmósferas de sobre presión. A partir de la mezcla de reacción se obtiene por una destilación a 12 mm Hg, 12 ml de un producto que pasa entre 93 y 150°C (el residuo del matraz se compone en 90% de oxiketona sin modificar), que por destilación fraccionada se descompone en las siguientes materias:

10	Ciclodeceno-(5)-on-(1)	1,2 g
	Hidrocarburos (precedentes)	0,25 g
	1,6-oxidociclodeceno-1	9,1 g
	Ciclopentano-cicloheptanona	0,2 g
	Oxiketona	1,25 g

15 El ciclodeceno-(5)-on-(1) obtenido tiene a 12 mm Hg un punto de ebullición de 101-102,5°C (Lit. 81,5 - 84° a 4,4-5 mm Hg). El rendimiento, calculado sobre producto de partida reaccionado, importa aproximadamente 11%.

20 Por hidratación del oxidociclodeceno, obtenido como producto secundario, en ácido acético hidratado, se obtiene de nuevo ciclodecanolona-1,6, que renovadamente se lleva a reaccionar.

EJEMPLO 3.-

25 30 g de ciclodecanolona-6,1, con 70 g de espirales de chapa de hierro revestidas de zinc al fuego en un matraz de cristal inicialmente con 5 ml de xilol y subsiguientemente mediante el oxidociclodeceno producido a 240-260°



C, se deshidrata en circuito.

La cantidad de agua separada por el xilol, respectivamente por el oxidociclododeceno, importa aproximadamente 1,8 g con un rendimiento de 15 g de oxiketona. Desde la mezcla de reacción, por una destilación a 12 mm Hg se separan los productos de reacción volátiles; el residuo del matraz se compone principalmente de oxiketona. El punto de ebullición del destilado a 12 mm Hg está situado entre 80 y 150° C.

Por destilación fraccionada de este destilado se obtienen los siguientes productos:

1,1 g de ciclodeceno-(5)-on-(1)

0,5 g de hidrocarburos

12,0 g de 1,6-oxidociclododeceno-1

0,4 g de ciclopentano-cicloheptanona-ciclopentano-cicloheptanona

1,0 g de oxiketona

El ciclodeceno-(5)-on-(1) obtenido, tiene a 12 mm Hg un punto de ebullición de 100-102,5° C (Lit.: 81,5 - 84° a 12 mm Hg). El rendimiento, calculado sobre producto de partida reaccionado, importa 8 - 10%.

Por hidratación del oxidociclododeceno, obtenido como producto secundario, en ácido acético hidratado se obtiene un buen rendimiento de nuevo ciclodecanolona-1,6, que se lleva de nuevo a la reacción.

EJEMPLO 4.-

30 g de 1,6-oxidociclododeceno-1 se calientan con 3 ml de agua en presencia de 10 g de red de alambre de



71  
77333

5 platino en el autoclave 100 ml-V<sub>4</sub>A durante 30 minutos a 250° C y el líquido de reacción, después de enfriarse, se separa por destilación en lo posible por completo. Se obtiene 29 ml de destilado con un intervalo de ebullición de 92 - 130° C (12 mm de Hg). Una destilación fraccionada del mismo produce, en un rendimiento de aproximadamente 10%, los siguientes productos:

1,7 g de ciclodeceno-(5)-on-(1)

0,4 g de hidrocarburos (precedente)

10 27,2 g de 1,6-oxidociclodeceno

0,4 g de ciclopentano-cicloheptanona

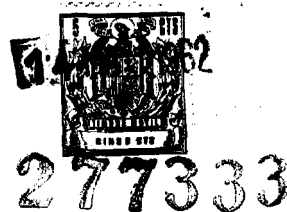
0,3 g de oxiketona.

15 El ciclodeceno-(5)-on-(1) obtenido tiene un punto de ebullición de 100 - 103° C a 12 mm de Hg )Lit.: 81,5 - 84°, 4,4 - 5 mm Hg). El rendimiento, calculado sobre el producto de partida reaccionado, importa aproximadamente 60%.

EJEMPLO 5.-

20 30 g de ciclohecanolona-6,1 + 7 g de ferrióxido (rojo para pulir) se trata previamente con ácido acético (según iniciación, 60 g de óxido de hierro + 20 ml ácido acético glacial + 100 ml de agua cocido durante 12 horas con reflujo y desecado a 70° mediante evaporación), se calienta en un autoclave rotativo 100 ml-V<sub>4</sub>A durante 15 minutos a una temperatura de 250 - 260° C. Después de filtración de la mezcla de reacción, por destilación fraccionada se obtiene:

25



4,3 g de ciclodeceno-(5)-on-(1)  
19,1 g de 1,6-oxidociclodeceno-1  
0,5 g de ciclopentano-cicloheptanona  
0,1 g de hidrocarburos cíclicos.

5 El rendimiento importa aproximadamente 90%.

El ciclodeceno-(5)-on-(1) tiene un punto de ebullición de 100,5 - 102° C a 12 mm Hg (Lit.: 81,5 - 84° a 4,4 - 5 mm Hg).

El rendimiento, referido al material de partida reaccionado (27 g) importa 18%.

10 EJEMPLO 6.-

30 g de ciclodecanolona-6,1 se hace reaccionar con 7 g de fosfato de zinc débilmente básico (obtenido por cocción de una suspensión hidratada diluida de 1,75 mol de óxido de zinc mezclado con 1 mol de ácido fosfórico y evaporación hasta desecación) en un autoclave rotativo 100 ml-V<sub>4</sub>A durante un cuarto de hora a 250 - 260° C, reaccionando aproximadamente 90% del material de partida. La destilación fraccionada suministra, después de filtración del contenido del autoclave:

7,2 g de ciclodeceno-(5)-on-(1)  
15,6 g de 1,6-oxidociclodeceno-1  
0,7 g de ciclopentano-cicloheptanona  
0,5 g de hidrocarburos cíclicos.

25 La fracción aislada de ciclodeceno-(5)-on-1 tiene un punto de ebullición de 100 - 103° C a 12 mm Hg. (Lit.: 81,5 - 84° C a 4,4 - 5 mm Hg.).



277333

El rendimiento, calculado sobre la oxiketona reaccionada, importa 30%.

EJEMPLO 7.-

5 30 g de ciclodecanolona-6,1 con 7 g de fosfato de hierro básico (preparado por cocción prolongada de una mezcla hidratada de 3,6 mol de ferrióxido y 1,1 mol de ácido fosfórico y evaporación hasta desecación) se destilan desde un matraz destilador en baño calentador de aceite a presión atmosférica entre 95 y 210° C.

10 Por fraccionamiento del destilado deshidratado se obtiene:

5,3 g de ciclodeceno-(5)-on-(1)

18, g de 1,6-oxidociclodeceno-1

0,5 g de hidrocarburos cíclicos

15 El ciclodeceno-(5)-on-(1) muestra un punto de ebullición de 101 - 102,5° C (12 mm de Hg). (Lit.: 81,5 - 84° C a 4,4 - 5 mm Hg).

EJEMPLO 8.-

20 20 g de acetato de ciclodecanolona-1,6 se someten a la destilación en presencia de 10 g de red de alambre de platino en un matraz de un baño calentador de 300° C haciendo pasar una débil corriente de nitrógeno. Después de separar la cantidad principal de ácido acético formado como precedente, se recoge 10 g de un destilado aceitoso (en el matraz queda aproximadamente 6 ml de ester sin modificar)

25 que después de desadificar con solución diluida de sosa, se recoge en algo de cloroformo y se destila fraccionadamente.



277333

Así se obtienen los siguientes productos:

7,1 g de ciclodeceno-(5)-on-(1)

0,8 g de hidrocarburos cíclicos de punto de ebullición más bajo,

0,8 g de ciclopentano-cicloheptanona,

1,4 g de ester sin modificar.

El ciclodeceno-(5)-on-(1) obtenido tiene un punto de ebullición de 100,5 - 103° C (12 mm Hg) (Lit.: 81,5-84°, 4,4 - 5 mm Hg.). El rendimiento, calculado sobre el producto de partida reaccionado, importa aproximadamente 82%.

EJEMPLO 9.-

30 g de ciclodecanol-6-on-1, recristalizado desde diisopropiléter, del punto de fusión 70° se calientan con 7 g de semi-hidrato de sulfato cálcico (yeso de construcción) en un autoclave V<sub>4</sub>A-100 ml durante 10 minutos a 225°. Después del enfriamiento y filtrado del sulfato de calcio, la destilación de la mezcla de reacción suministra, al lado de 13 g de material de partida no reaccionado, 16 g de una fracción del punto de ebullición 100-150° (12 mm) que, además de 10% de oxiketona, se compone prácticamente sólo de ciclodecenona y de oxidociclodeceno. El rendimiento de ciclodecenona, referido a la oxiketona reaccionada, importa 20%.

EJEMPLO 10.-

Un matraz de medio litro se llena hasta la mitad con ciclodecanolona-1,6, se calienta a 173° y a través del líquido se conduce de tal modo una corriente de nitrógeno, que la velocidad de destilación importa 50 ml de oxice-



1962

277333

tona por hora. Los vapores pasan por un tubo de cristal su-  
 perpuesto de 20-25 mm de diámetro y 400 mm de largo, que está  
 relleno de trozos de sulfato de calcio (yeso de tiza para es-  
 cribir) y que se mantiene a una temperatura de 250°. El con-  
 densado recogido posee, a base de análisis cromatográfico de  
 gas, la siguiente composición:

Precedente (hidrocarburos bi- cíclicos) .....	11,4 %
1,6-oxidociclodeceno-1 ....	65,8 %
Ciclodeceno-5-on-1 .....	22,7 %

EJEMPLO 11.-

30 g de ciclodecanolona-1,6 se introducen  
 con 7 g de silicato de zinc, preparado de silicato sódico con  
 solución excedente de cloruro de zinc, en un autoclave gira-  
 torio de 100 ml-V<sub>4</sub>A, en el que la mezcla se calienta durante  
 10 minutos a 250°. El rendimiento importa en este tiempo apro-  
 ximadamente 50%. El destilado libre de oxiketona, muestra la  
 siguiente composición:

1,6-oxidociclodeceno-1	76 %
Ciclodeceno-5-on-1	22 %
Ciclopentanocicloheptanona	2 %

...



N O T A

277333

La presente patente de Invención consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la preparación de ciclodeceno-(5)-on-(1) a partir del ciclodecanol-(6)-on-(1) ó de su éster de carbonácido por deshidratación respectivamente por separación de ácido en presencia de catalizadores, caracterizado porque el ciclodecanol-(6)-on-(1) se calienta en presencia de metales pesados o de óxidos de metales pesados, como platino, zinc, óxido de hierro, pero especialmente de sales metálicas o mezclas de sales metálicas básicas hasta estequiométricamente casi neutralizadas, se separa el ciclodeceno-(5)-on-(1) producido primariamente desde la mezcla de reacción por destilación fraccionada y el 1,6-oxidociclodeceno-1, obtenido como producto secundario se hidrata, mediante ácido hidratado, en ciclodecanol-(6)-on-(1) y se retorna al proceso.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la deshidratación del ciclodecanol-(6)-on-(1) se efectúa por destilación a presión ordinaria.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de deshidratación se ejecuta a presión en el autoclave.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque el 1,6-oxidociclodeceno-1, obtenido como producto secundario, se transforma en presencia de agua con contacto de platino, en ciclodeceno-(5)-on-(1).



1962

277333

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dodecanol-(6)-on-(1)-acetato se separa pirolíticamente, por destilación con red de alambre de platino, en dodeceno-(5)-on-(1) y ácido acético.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación de la dodecanolona se efectúa en la fase gaseosa.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador de deshidratación se utiliza  $Zn_3(PO_4)_2$ .

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación de dodecanolona se efectúa con sulfato cálcico con o sin contenido de agua.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la separación de agua se utiliza silicato de zinc.

16.- Procedimiento para la preparación de dodeceno-(5)-on-(1).

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 MAY. 1962  
CARLOS ROEB  
P. E.