

23 AGO. 1963

P - 24.633

OZ 228



287859

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCIÓN

formulada el 9 de Mayo de 1.963, con el Número 287.859

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, entidad suiza, establecida en Stampfenbachstr. 38, Zurich, Suiza, por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ACIDO CICLODODECANCARBOXILICO"

La presente invención se refiere a la preparación de ácido ciclododecancarboxílico. Se conocen ya diferentes ácidos carboxílicos cicloalifáticos con un tamaño de anillo de más de 6 átomos de carbono. El ácido ciclododecancarboxílico no se ha preparado hasta ahora.

Como material de partida para la obtención de este ácido se utiliza oximetilciclododecano, el cual se prepara a partir del ciclododecatrieno, de fácil acceso hoy día, con buen rendimiento por oxosíntesis y subsiguiente hidrogenación según la solicitud de patente número 595/62.



21

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de ácido ciclododecanocarboxílico, caracterizado por- que se oxida de manera conocida oximetilciclododecano.

5 La oxidación a partir de oximetildiclododecano puede tener lugar tanto con ácido crómico en ácido acético glacial, como con ácido nítrico en agua y, también, por medio de una fusión alcalina. - Mientras que la oxidación por ácido crómico o por ácido nítrico según es de esperar, proporciona un gran número de productos secundarios, como la dodecanona y el ácido dodecanodicarboxílico, es interesante el hecho de que en las enérgicas condiciones de la fusión 10 alcalina, se obtenga prácticamente solo ácido ciclododecanocarboxílico. El anillo cicloalifático demuestra ser en estas condiciones - muy estable y ni siquiera tiene lugar prácticamente una descarboxilación.

15 La fusión alcalina puede realizarse con hidróxido potásico o hidróxido sódico, tanto en presencia de agua como en medio anhidro. El hidrógeno que se forma en la reacción puede ser evacuado de manera continua o una vez terminada la reacción. La realización de la fusión alcalina es especialmente interesante porque conduce, sin dificultades especiales, a elevados rendimientos de ácido ciclododecanocarboxílico. 20

La purificación tiene lugar después de la fusión alcalina de una manera conocida, disolviendo el producto de reacción en agua y acidificando, de modo que precipite el ácido ciclododecanocarboxílico en forma cristalizada relativamente pura. El producto bruto obtenido después de filtración y secado se puede emplear sin más purificación para algunas reacciones. Si se han de separar las pequeñas cantidades de sustancia de partida y los productos secundarios neutros, la solución alcalina se extrae por completo de manera conocida 25 con un disolvente orgánico, como por ejemplo éter, benceno, clo- 30



reforma, etc, se acidifica la solución agitada, y se filtra el precipitado, se seca o preferiblemente se recoge en un disolvente. En este caso, se separa la fase orgánica, se lava con agua a neutralidad y se expulsa el disolvente. La masa sólida obtenida se puede obtener por recristalización en alcoholes inferiores o en mezclas de alcohol y agua, en forma de pequeños cristales blancos. El producto bruto se puede purificar también por destilación bajo un vacío elevado.

La sustancia de acuerdo con la invención es un producto intermedio importante para la preparación de la lactama del ácido laurico, un material de partida para poliamidas de alto valor, y para otros productos químicos. Funde a 96 - 97°C y hierve a 0,3 mm Hg de presión, a 149 - 153° C.

EJEMPLO 1

Se calientan en un autoclave de 1 litro de capacidad, provista de medios de agitación, oximetilciclododecano (79,4 g), hidróxido sódico sólido (24,1 g) y agua (48 ml), y se mantienen durante 5 horas a 300°C. Después de un enfriamiento se deja escapar el hidrógeno formado, y se disuelve el producto de reacción en agua calentando. La solución alcalina se extrae varias veces con éter. De la solución etérea se obtienen 4,1 g de productos neutros según los métodos corrientes, de los cuales un 59% es material de partida. La solución alcalina se acidifica con ácido sulfúrico diluido, agitando enérgicamente, y se filtra el ácido ciclododecano carboxílico que precipita, se lava con agua y se seca. Se obtienen 75,95 g de producto bruto, punto de fusión 92° (la valoración con NaOH - 0,1N proporcionó 96,2% del valor teórico).

Por extracción de las aguas madres acuosas con éter, se obtienen 0,84 g de una segunda fracción que contiene una gran parte

287859



de ácido decanodicarboxílico.

Por recristalización en mezcla de etanol y agua se obtienen 72,2 g de ácido ciclododecanocarboxílico puro, con las propiedades siguientes

Punto de fusión 96 - 97° C

Kp. 0,3 mm 149 - 153° C

Análisis: encontrado C = 73,52% H = 11,39%

calculado para  $C_{13}H_{24}O_2$  C = 73,51% H = 11,63%

#### 10 EJEMPLO 2

Se calientan en un autoclave de 1 litro de capacidad, agitando, oximetilciclododecano (79,4 g) e hidróxido sódico sólido (27,6 g), y se mantienen a 300° C durante 5 horas. De este modo la presión asciende a 34 atmósferas. Después de enfriar se elabora como en el Ejemplo 1, y se encuentran los siguientes productos:

Fración neutra: 4,7 g, 49% de los cuales es material de partida, ácido ciclododecanocarboxílico bruto 82,1 g.

Punto de fusión 93-95°; (prueba de pureza por valoración 95,8%)

#### 20 EJEMPLO 3

Se procede como en el Ejemplo 1, aunque la presión se deja disminuir de manera continua hasta 10 atmósferas.

Se obtienen 3,4 g de parte neutra y 77,9 g de ácido ciclododecanocarboxílico bruto; punto de fusión 88-92°. Por recristalización en mezcla de etanol y agua se obtienen 75,8 g de producto puro, Punto de fusión 96-97°.

#### 30 EJEMPLO 4

Se emplean oximetilciclododecano bruto (79,3 g) obtenido



por hidroformilación de ciclododecatrieno, y lejía de sosa bruta (29,2 g) y se procede como en el Ejemplo 2. Después de elaboración se obtiene una mezcla grasienta de ácidos carboxílicos, de los cuales se recupera por destilación ácido ciclododecanocarboxílico (41,8 g). Kp. 143 - 152/0,3 mm, punto de fusión 87 - 89°  
5 Por recristalización en mezcla de etanol y agua se obtuvo ácido ciclododecanocarboxílico puro. Punto de fusión 95-97°C.

EJEMPLO 5

10 En un matraz de reacción de 250 ml de capacidad, provisto de agitación, termómetro y embudo de goteo se introducen 10 g de oximetilciclododecano disueltos en 25 ml de ácido acético -  
glacial. Se calienta hasta 80°C aproximadamente, se separa la fuente de calentamiento, y se añade entonces agitando de manera  
15 continua, una solución de 5 g de anhídrido del ácido crómico (CrO<sub>3</sub>) en 5 ml de agua y 25 ml de ácido acético glacial, de manera que la reacción exotérmica conserve la temperatura en el  
matraz de reacción a unos 80 a 95°C. Al cabo de 10 a 15 minutos la reacción ha terminado prácticamente. Se deja que continúe re-  
accionando todavía 15 minutos, mientras se agita, y se diluye -  
20 después con 100 ml de agua, separándose así el ácido ciclododecanocarboxílico bruto primero en forma oleosa y, más tarde, cristalizado. Pero convenientemente se extrae con un disolvente orgá-  
nico, como por ejemplo éter, y se agita el extracto con lejía de  
25 sosa. Se acidifica el extracto acuoso alcalino, y se separa por filtración el ácido carboxílico precipitado, o se extrae con éter. Después de secado o de evaporación del disolvente, se obtienen  
6,5 g de ácido ciclododecanocarboxílico bruto. La valoración proporciona 104% y el punto de fusión es de 84°. Después de recris-  
30 talización en mezcla de metanol y agua, la sustancia funde a 94°

287859



(valoración 99,7%). El valor de titulación demasiado elevado del producto bruto se atribuye a la impurificación con 5% aproximadamente de ácido decanodicarboxílico. Del éster extraído con lejía de sosa se pueden obtener 3,9 g de producto neutro.

5

#### EJEMPLO 6

10 10 g de oximetilciclododecano se calientan a reflujo en un matraz de 250 ml de ácido nítrico del 40%, durante 2 horas, agitando intensamente. Después de enfriamiento, el producto de reacción se separa por cristalización. La elaboración tiene lugar como en el Ejemplo 5.

Se obtienen 6,3 g de una mezcla de ácido ciclododecanocarboxílico con ácido decanodicarboxílico, en relación de 2:1, aproximadamente.

15

En los 4,2 g de producto neutro se encuentran principalmente productos secundarios nitrados junto a poca cantidad de ciclo dodecano.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, con fecha 13 de Julio de 1.962, bajo el Número 8452/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

287859



1º.- Procedimiento para la fabricación de ácido ciclo-  
dodecanocarboxílico, caracterizado porque se oxida oximetil-  
ciclododecano de una manera conocida.

5 2º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por-  
que se oxida con ácido crómico, oximetildiclododecano disuel-  
to en ácido acético glacial.

3º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por-  
que se oxida con ácido nítrico, oximetilciclododecano disuelto  
en agua.

10 4º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque  
se oxida oximetilciclododecano por medio de álcali cáustico.

5º.- Procedimiento según los puntos 1 y 4, caracterizado  
porque el hidrógeno formado durante la oxidación, se evacua de  
manera continua.

15 6º.- Un procedimiento para la fabricación de ácido ciclo-  
dodecanocarboxílico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y pa-  
ra los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de siete hojas, escritas a má-  
quina por una sola de sus caras.

Madrid,

23 AGO 1937

PALETO DE...  
F. F. F.

287859

MCR/.