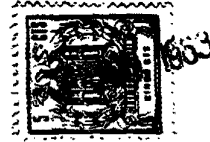


288832



PATENTE DE INVENCION

CAS M 51.

288832

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de cicloexil-
fenilcetona".

Solicitante:

SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana,
residente en Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

5. La presente invención tiene por ob-
jeto un procedimiento de producción de cicloexil-
fenilcetona, que en los últimos tiempos ha adqui-
rido una notable importancia como materia prima pa-
ra la preparación de caprolactama (véase patente es-

288832

-2-



pañola nº 252.392).

5. La cicloexilfenilcetona es una cetona mixta en la que el grupo CO está ligado por un lado a un átomo de carbono secundario de un residuo cicloalifático, y por otro lado a un residuo fenílico. No se conocen hasta ahora procedimientos que permitan la producción exclusiva de cetonas mixtas con procesos industrialmente realizables, como tampoco se conocen procedimientos que permitan producir cetonas en las que el grupo CO esté ligado a un átomo de carbono originalmente secundario, con rendimientos que permitan la realización industrial y que deben ser por consiguiente casi cuantitativos.
10. Para la producción industrial de cetonas en general, se parte de los correspondientes ácidos. Las cetonas se obtienen, por ejemplo, destilando las sales alcalino-térreas de los ácidos carbosilícicos. Para producir las cetonas mixtas se parte de una mezcla de sales y, junto con tales cetonas mixtas, se obtienen siempre las dos correspondientes cetonas simétricas (Houben-Weyl, III Edición, Vol. 3, pág. 530).
15. Se ha intentado producir también del mismo modo cetonas en las que uno de los residuos ligados al grupo carbosílico es el residuo cicloexílico. Es sabido en efecto que destilando simultáneamente acetato de bario y exahidrobencato de bario, se obtiene cicloexilmetilcetona, junto
20. a dicroexilcetona (Hell y Schaal B.40, 1907,
- 25.
- 30.

288832

-3-



- 4163). Si se destila sólo exahidrobenzoato de bario, se obtiene diciteloexilcetona. Como se desprende de la literatura al efecto, con ambos métodos citados se obtienen sólo unos rendimientos insatisfactorio y los estudios realizados por la solicitante han confirmado también tal resultado. (Hell y Schaal B. 40, 1907, 4164).
5. Para la producción de las cetonas se han propuesto también otros catalizadores, como hierro metálico, óxido de torio, óxido de manganeso, etc. (Houben-Weyl, IV Edición, Vol. IV/2, pág. 430; Sabatier y Mailhe, C. 1914, 1640; C. r. 158, 1914, pág. 830-835; C.A. 1960, 1280^h). Como se desprende de la literatura sobre la materia
10. en cuestión, las cetonas se obtienen en presencia de estos catalizadores haciendo pasar por encima de ellos los vapores de uno o dos ácidos carboxilílicos a temperatura entre 400 y 500°. También
15. con este método de la reacción de dos ácidos carboxilílicos se obtienen las tres cetonas que pueden formarse. Con ácidos carboxilílicos en los que
20. el grupo CO está ligado a un átomo de carbono originalmente secundario se obtienen sólo bajos rendimientos.
25. Para la producción de cetonas que contengan un residuo cicloexílico adyacente al grupo carbonílico se disponía hasta ahora sólo de métodos de laboratorio que por razones de carácter económico no son utilizables para la producción industrial de dichas cetonas. Así, la dicitelo-
- 30.



288832 -4-

- cloexilcetona se prepara mediante deshidrogenación del correspondiente carbinol (C.A. 24.4286; Beilstein VII 143) y las cetonas mixtas que contienen el anillo cicloexílico ligado al grupo carbonílico son preparadas mediante trasposición del cicloexilmercurio con un correspondiente cloruro ácido, por ejemplo cloruro de benzofilo (Beilstein, VII, II, 308) o también mediante trasposición de un compuesto cicloexil-magnesio-halogenuro (Grignard) con un ácido carbosilícico o su anhídrido (C.A. 35, 3980¹). El método más adecuado para la producción de cetonas mixtas es hasta ahora el de Friedel-Crafts. Según este método, el cloruro del ácido exahidrobenczoico es sometido a la reacción con un hidrocarburo aromático, por ejemplo con benzol, en presencia de cloruro de aluminio. Los rendimientos en cetonas que se obtienen con este método son elevados. Sin embargo, la realización industrial es algo difícil por el fuerte consumo de cloruro de aluminio y también porque hay que preparar el material de partida, es decir el cloruro del ácido.

- Se ha descubierto ahora sorprendentemente que de una mezcla de ácido exahidrobenczoico y ácido benzoico puede obtenerse cicloexilfenilcetona muy pura y con rendimientos prácticamente cuantitativos, si se efectúa la cetonización en presencia de óxido de manganeso (II) disuelto en la misma mezcla de los dos ácidos.

- Se ha descubierto en efecto que el

288832



-5-

- Óxido de manganeso (II) a temperatura distinta a los 200°C se disuelve fácilmente en la mezcla de los dos ácidos con formación de agua. Dos moléculas gramo de la mezcla absorben hasta 1 molécula-gramo de óxido de manganeso (MnO_2) y se obtiene una masa fundida transparente y limpia. La cantidad de óxido de manganeso en exceso respecto a la relación molar no se disuelve ya por los ácidos y permanece suspendido en la masa. Como el óxido de manganeso es absorbido por la mezcla en cantidades estequiométricas con formación de agua, deberá considerarse que después de la disolución del óxido de manganeso en la mezcla se hallen presentes las correspondientes sales carbosilícicas, si bien éstas no hayan sido examinadas y determinadas exactamente.
- 5.
- 10.
- 15.

Por tanto, estas soluciones de óxido de manganeso en la mezcla de los ácidos se denominarán en adelante sales de manganeso de los dos ácidos.

- Además de las sales de manganeso que sirven de catalizador, la masa fundida puede contener también otros óxidos metálicos que bajo las condiciones de reacción son prácticamente inertes, pero con los dos ácidos pueden formar sales. Estos óxidos metálicos pueden ligar un eventual exceso de mezcla formando la sal y ceder nuevamente la mezcla al catalizador cuando se produzca un empobrecimiento. Óxidos metálicos adecuados son, por ejemplo, el óxido de magnesio y el óxido de litio.
- 20.
- 25.
- 30.

288832

-6-



- Para la realización del procedimiento, el óxido de manganeso disuelto en la mezcla de los dos ácidos, que puede contener además otros óxidos metálicos, o las sales de éstos formadas con los mismos ácidos, y óxido de manganeso en suspensión, se calienta a temperaturas a las que se desprende CO_2 , con simultánea formación de cetona, que comienza a destilar.
- 5.
- Al catalizador se añade luego, continuamente o en porciones, otra mezcla en cantidad correspondiente a la de la cetona formada. A la temperatura de reacción, la formación de cetona se efectúa regularmente con simultáneo desprendimiento de anhídrido carbónico y separación de agua.
- 10.
- Para obtener exclusivamente la cetona mixta, se opera con un ligero exceso molar de ácido exahidrobenczoico, calculado sobre el ácido benzoico. Tal relación molar debe variar entre 0,75 y 0,9 moléculas-gramo de ácido benzoico por 1 molécula-gramo de ácido exahidrobenczoico. El ácido exahidrobenczoico en exceso se encuentra inalterado en el destilado. Se puede operar también con un exceso de ácido exahidrobenczoico mayor que el indicado, pero ello no representa ninguna ventaja. El destilado puede contener, según el método de trabajo, una pequeña cantidad también de ácido benzoico no transformado.
- 15.
- 20.
- 25.
- Las temperaturas a las que se obtiene la cetona mixta pueden variar dentro de amplios límites. Manteniendo la temperatura de la
- 30.



- masa fundida que sirve de catalizador entre 280 y 420° aproximadamente, es notable la formación de cetona. Si se trabaja a una temperatura próxima al límite inferior, la formación de cetona por unidad de tiempo es sin embargo relativamente baja. Si, en cambio, se trabaja a una temperatura próxima ó superior al límite máximo, el catalizador se agota con excesiva rapidez y la cetona obtenida no es muy pura. La formación de la cetona mixta se produce con particular regularidad a temperaturas comprendidas entre 330 y 370°.
- 5.
- 10.

- La composición molar de la masa fundida que sirve de catalizador puede variar dentro de amplios límites sin que disminuya su actividad. Un catalizador bastante eficaz contiene por ejemplo 2 moléculas-gramo de una mezcla casi equimolar de ácido exahidrobenczoico y ácido benzoico por 1 molécula-gramo aproximadamente de manganeso (II). Los catalizadores particularmente eficaces contienen en general por cada 2 moléculas-gramo de mezcla de los ácidos una cantidad ligeramente mayor que 1 molécula-gramo de manganeso (II), particularmente de 1,1 a 1,3 moléculas-gramo, aproximadamente. Un catalizador de tal composición a la temperatura de reacción es líquido y se presenta como masa fundida que contiene óxido de manganeso en suspensión.
- 15.
- 20.
- 25.

- Si se trabaja con un exceso de mezcla de los ácidos, calculada sobre todos los metales presentes, el manganeso entra completamente en
- 30.

288832

-8-



- solución y se obtiene una masa fundida transparente. La formación de cetona puede obtenerse también de la masa fundida que contiene todo el manganeso disuelto, pero la cantidad de cetona que se forma es relativamente pequeña por unidad de tiempo. Si se disminuye sólo un poco la mezcla de los ácidos de modo que en la masa fundida se hallen presentes poco menos de 2 moléculas-gramo por 1 molécula-gramo de manganeso, se separa una pequeña cantidad de óxido de manganeso (II) que permanece suspendida en la masa fundida y la formación de cetona prosigue muy rápidamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En general, si se mantiene constante la temperatura, se establece automáticamente una determinada relación entre el óxido de manganeso en suspensión y el manganeso disuelto en la masa fundida. La cantidad de manganeso disuelta está determinada por la cantidad de mezcla de los ácidos presente en la masa fundida. A las temperaturas de 330 a 370°, que son las preferiblemente adoptadas para la formación de la cetona, se establece una relación aproximada de 1 molécula-gramo de manganeso por 1,6 a 1,9 moléculas-gramo de mezcla de los ácidos.
- Después de un empleo prolongado, disminuye la eficacia del catalizador, lo cual se manifiesta, entre otras cosas, en una variación de la relación entre el manganeso y la mezcla de los ácidos, aunque se mantenga constante la temperatura. Si, por ejemplo, a una temperatura de

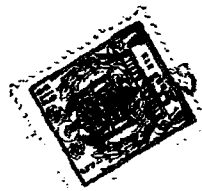
288832

-9-



- 345^o se había establecido inicialmente una relación aproximada de 1,9 moléculas-gramo de mezcla de los ácidos por 1 molécula-gramo de manganeso, después de 24 horas de trabajo, la relación molar
5. pasa a ser de 1,5/1 aproximadamente. El rendimiento es todavía prácticamente cuantitativo, pero la conversión disminuye y las cetonas obtenidas, que son incoloras cuando se trabaja en presencia de catalizador fresco, asumen poco a poco una coloración amarilla.
10. Se puede operar también desde el comienzo con un exceso de óxido de manganeso notablemente mayor al que correspondería a la relación de 1,7 moléculas-gramo aproximadamente de
15. mezcla de los ácidos por 1 molécula-gramo de manganeso. También en este caso se obtiene la cetona inicialmente incolora, pero es más difícil mantener constante por largo tiempo la relación molar entre mezcla de los ácidos y manganeso.
20. Se ha descubierto, y ello constituye también objeto de la presente invención, que puede mantenerse el catalizador activo durante varias semanas y que se obtiene regularmente cetona siempre incolora si se efectúa la cetonización
25. insuflando vapor acuoso. Se puede introducir aparte el vapor acuoso en la masa fundida que sirve de catalizador o bien puede evaporarse la mezcla de los ácidos introduciéndose vapor acuoso, simultáneamente pues con la mezcla de los ácidos. En presencia de este vapor de agua, la relación entre el
- 30.

288832



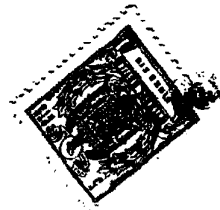
-10-

manganeso y los ácidos presentes en la masa fundida varía sólo un poco incluso después de un largo período de elaboración.

- La preparación del catalizador puede efectuarse según diversos métodos. Por ejemplo,
5. dos moléculas-gramo de una mezcla de ácidos, que contiene ácido benzoico y ácido exahidrobenczoico en la relación molar de 1:1,1 a 1:1,2, se calientan con agitación lentamente a 280°C con 1,1 a
10. 1,4 moléculas-gramo, de carbonato de manganeso, primeramente con refrigerante en circulación y luego con refrigerante descendente, hasta que haya terminado prácticamente el desprendimiento de anhídrido carbónico y la formación de agua. En lugar de
15. carbonato de manganeso puede emplearse la correspondiente cantidad de óxido de manganeso, o también puede prepararse el catalizador mediante doble transposición de soluciones acuosas de las sales de los dos ácidos orgánicos con sales de manganeso solubles en agua.
- 20.

- Si se efectúa la cetonización en presencia de un óxido metálico inerte respecto a la mezcla de reacción, por ejemplo en presencia de óxido de magnesio, para preparar el catalizador se añade una cantidad de mezcla de los ácidos
25. equivalente a la cantidad de óxido de magnesio.

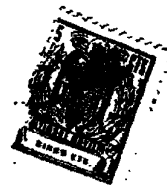
- La producción de la cicloexilfenilcetona puede efectuarse también según diversos métodos, con la sola condición de que por lo menos
30. una parte del óxido de manganeso se halle presen-



te como sal de los dos ácidos a transformar.

Se puede operar, por ejemplo, a presión normal, como también en vacío o a presión elevada.

5. También puede hacerse fluir la mezcla de ácido exahidrobenczoico y ácido benzoico a transformar en cetona a la masa fundida que sirve de catalizador, según diversos métodos. Por ejemplo, puede hacerse afluir a la masa fundida mantenida en movimiento mediante un agitador, introduciendo eventualmente y de manera continua pequeñas cantidades de vapor de agua.
10. En lugar de introducir la mezcla de los ácidos de modo continuo, puede añadirse también en porciones, Operando de este modo, la temperatura de la masa fundida desciende a cada adición, según la cantidad añadida, después de lo cual se calienta nuevamente hasta la formación de la cetona, cuya formación es equivalente a la cantidad de mezcla de los ácidos añadidos.
15. Según otro modo de realización, se hace pasar mediante una bomba calentada al catalizador, en forma de masa fundida, a través de un tubo mantenido a la temperatura de reacción y, en un punto adecuado de la instalación, se introducen los ácidos fundidos o evaporados.
20. Las sales deben derivar de la forma bivalente del manganeso, por lo que es oportuno efectuar la cetonización introduciendo pequeñas cantidades de hidrógeno para evitar la oxidación del óxido
- 25.
- 30.



de manganeso (II).

5. Si se opera de manera adecuada, se obtiene sorprendentemente sólo la cetona mixta con un rendimiento de más del 98%, calculado sobre los ácidos entrados en reacción. La cetona obtenida es suficientemente pura para ser utilizada para otros fines o reacciones químicas, siempre que no perturben los ácidos ya presentes que, si es necesario, pueden separarse eventualmente, mediante filtración o centrifugación de la cetona, que a temperatura ambiente cristaliza óptimamente.

10.

El catalizador permanece largamente activo, especialmente en presencia de vapor de agua, y el consumo de manganeso (II), que puede ser regenerado según uno de los métodos conocidos, no supera el 0,1 - 1%, calculado sobre la cetona producida.

15.

En el curso de la reacción se forman en la masa fundida que sirve de catalizador pequeñas cantidades de productos resinosos que no alcanzan sin embargo el 0,1%, calculado sobre la cetona formada.

20.

Trabajando según el mismo método, pero sustituyendo el manganeso (II) por hierro (II) o cadmio, se obtiene también la cetona mixta, pero los rendimientos no son ya cuantitativos y varían entre el 40% y el 1,85% del valor teórico calculado sobre la mezcla de los ácidos que entra en reacción. Se forman muchas resinas y muchos productos secundarios y los catalizadores se agotan

25.

30.

288852

-13-



rápidamente.

Con los siguientes ejemplos no limitativos se comprenderá mejor la invención.

EJEMPLO 1 -

5. En un matraz de una capacidad de 2 litros, provisto de agitador, termómetro, tubo para la entrada del gas, embudo de goteo y refrigerador en circulación, se mezclan con agitación a una temperatura de 81°C, 524 g de carbonato de manganeso comercial conteniendo agua (contenido de manganeso, 42%, igual a 4 gramos-átomo)
10. con 270 g (2,2 m-g) de ácido exahidrobenzoico y 210 g (1,8 m-g) de ácido benzoico. Se calienta la mezcla a una temperatura de 122°C durante una hora y se forman CO₂ y agua.
15. Se sustituye el refrigerante en circulación por un refrigerante descendente. Al contenido del matraz se añade lentamente una cantidad de mezcla de ácidos igual a la ya cargada y, con agitación, se lleva la temperatura en un tiempo de 2 horas y media a 340°. A 280° aproximadamente, empieza la formación de la cetona, que se acelera a unos 340°.
20. En este punto, el contenido del matraz pesa 1180 g. Se continúa calentando hasta la temperatura de 345°C y, siempre con agitación, se hace gotear de nuevo una mezcla de ácido exahidrobenzoico y ácido benzoico en la relación molar de 1,22:1, fundida mediante ligero calentamiento (81°),
25. haciendo pasar simultáneamente una ligera corrien-
- 30.

288852

-14-



te de hidrógeno a través de la masa de reacción. Mientras destilan agua y cetona, sale simultáneamente el CO_2 formado, junto con el hidrógeno, en corriente regular.

5. Haciendo afluir a la mezcla de reacción 340 g de mezcla de los ácidos por hora, destila regularmente un producto casi incoloro que, prolongando el tiempo de trabajo, asume lentamente una coloración amarilla.
10. Después de 24 horas, se interrumpe la reacción para calcular la conversión y el rendimiento. En este punto, el destilado que contiene agua resulta de 7335 g. En el matraz queda un residuo de 952 g que, respecto al peso de 1180 g encontrado al comienzo de la formación de la cetona, indica una disminución de 228 g igual al 19,6%.
15. Para separar la cetona se diluye el destilado con éter. Los ácidos contenidos en el destilado se extraen con una solución de carbonato de sodio acuosa al 10% y se separa el estrato acuoso. Después de la acidificación y sucesiva destilación de la mezcla cruda de los ácidos separados, se obtienen 1695 g de mezcla de los ácidos puros, compuesta del 76,5% de ácido exahidrobenzoico y del 23,5% de ácido benzoico, como demuestra el examen refractométrico.
20. Se seca el estrato orgánico, se elimina el éter y se destila el residuo a la presión de 0,1 mm Hg. Inicialmente (76-78°), destila cicloexilfenilcetona, que contiene vestigios de dicitlo-
- 25.
- 30.



288852 -15-

5. exilcetona (examen refractométrico). A 80-81° destila cicloexilfenilcetona pura y finalmente (81-84°) cicloexilfenilcetona, que contiene vestigios (0,2%) de benzofenona (examen refractométrico). Queda un residuo de 24 g, formado en parte de resinas y en parte de cetona. En total, se obtienen así 5005 g de cicloexilfenilcetona.

10. La masa que queda en el recipiente de reacción se calienta con un exceso de ácido clorhídrico hasta que el manganeso queda completamente en solución en forma de cloruro y se separa el estrato acuoso del estrato orgánico que se trata como queda descrito por el destilado.

15. Se obtienen otros 80 g de cicloexilfenilcetona y 591 g de mezcla de los ácidos, que contiene ácido exahidrobenczoico y ácido benzoico en la relación molar de 51,3:48,7% y 26 g de residuo. Teniendo en cuenta la cantidad de ácidos introducidas, igual a 9120 g, en los que están comprendidos también los 960 g empleados para la preparación del catalizador, y la cantidad total recuperada de 2286 g, en los que están comprendidos los 591 g recuperados del catalizador, el rendimiento total en cicloexilfenilcetona es de 5085 g, iguales al 98,33% del valor teórico.

20.

25.

30. La conversión del ácido benzoico se calcula sobre la base de la relación entre cetonas derivadas del ácido benzoico y ácido benzoico no transformado y contenido en el destilado. A la cantidad de cetonas de 5005 g contenidas en el destila-

288832

-16-



do corresponden 3248 g de ácido benzoico; en el destilado se encuentran además 398 g de ácido benzoico no transformado, siendo por otra parte la conversión del ácido benzoico del 87,5%.

5. Si se trabaja con las mismas cantidades indicadas, pero con aparatos modificados, introduciendo la mezcla de los ácidos en la masa fundida del catalizador desde abajo, en lugar de hacerla gotear desde arriba, y teniendo a los aparatos bajo un vacío de 140 mm Hg, la conversión aumenta en un 2,6% aproximadamente y llega por tanto al 90,1%.

10. Si se trabaja en autoclave, cerrándolo de vez en cuando antes de proceder a la admisión de la mezcla de los ácidos y abriéndolo cuando la temperatura ha alcanzado 340°C, dejándolo abierto hasta que quede desgasificado del CO₂ y la destilación del agua y de una cantidad de sustancia orgánica sea equivalente a la de los ácidos admitidos, se obtiene una conversión del ácido benzoico igual al 97% y un rendimiento en cetona igual al 97% del valor teórico.

EJEMPLO 2 -

25. Como se describe en el Ejemplo 1, se mezclan 524 g de carbonato de manganeso comercial (igual a 4 moléculas-gramo de manganeso) con 740 g de ácido exahidrobenczoico (igual a 5,78 moléculas-gramo) y 576 g de ácido benzoico (igual a 4,72 moléculas-gramo) y se calienta lentamente a la temperatura de 280°. Se forman anhídrido carbónico y agua y se obtiene una masa fundida completamente
- 30.

288832



-19-

y se calienta la mezcla con agitación durante 1 hora a la temperatura de 125° con refrigerante en circulación. Se forman anhídrido carbónico y agua.

5. Se sustituye el refrigerante en circulación por un refrigerante descendente, se hacen pa.

sar 45 g de vapor de agua por hora a través de la masa fundida formada y se calienta lentamente hasta la temperatura de 340° con agitación y en el tiempo de dos horas y media.

10. Se añade en porciones de 150 g cada vez una mezcla fundida mediante calentamiento (81°), conteniendo ácido exahidrobenczoico y ácido benzoico en la relación molar de 1,2:1.

15. Después de cada adición, la temperatura del contenido del matraz asciende aproximadamente 35°. En el espacio de 15 minutos se lleva la temperatura a 340°.

Se desprende anhídrido carbónico y simultáneamente destilan agua y cetona.

20. Se puede continuar el proceso de este modo durante largo tiempo.

25. Después de la interrupción del proceso, se procede como queda descrito en el Ejemplo 1. Teniendo en cuenta las cantidades de ácidos recuperadas, se obtiene un rendimiento en cicloexilfenilcetona casi cuantitativo, que por término medio alcanza el 99,5% del valor teórico.

30. La conversión del ácido benzoico es ligeramente más elevada respecto a las pruebas realizadas en ausencia de óxido de magnesio y alcanza

288832

-18-



dor, después de 24 horas de trabajo, es mucho más claro respecto al del Ejemplo 1.

- En efecto, después del normal tratamiento resulta que el contenido de productos resinosos es de sólo 10 g aproximadamente, respecto a la cantidad más que doble que se obtiene trabajando según el Ejemplo 1. También después de un empleo prolongado y hasta de un período de una semana, el catalizador conserva su plena eficacia y la cetona destila prácticamente incolora. Además, la pérdida de peso de la masa fundida que sirve de catalizador, después de 28 horas por ejemplo de elaboración, es mucho menor. En efecto, la cantidad de 1180 g existente en el aparato de reacción al comienzo de la formación de cetona resulta disminuída a 1080 g (9,6%), mientras que el peso de la masa fundida que sirve de catalizador disminuye del 20% en el espacio de 24 horas si se trabaja sin vapor de agua, como se describe en el Ejemplo 1.
- 5.
- 10.
- 15.
20. En este caso, la conversión del ácido benzoico es ligeramente menor (85,1%) y ello se debe al hecho de que una parte del ácido es arrastrada por el vapor de agua antes de poder entrar en reacción.
25. EJEMPLO 3 -
30. Se mezclan 524 g de carbonato de manganeso comercial (igual a 4 moléculas-gramo de manganeso) y 80,6 g de óxido de magnesio (2 m-g) con 845 g de ácido exahidrobenczoico (igual a 6,6 m-g) y 659 g de ácido benzoico (igual a 5,4 m-g)

288832



-17-

- limpia. Mientras se eleva lentamente la temperatura hasta 340° sin añadir otro ácido, se forma cetona con simultáneo desprendimiento de CO₂. A 340°, la formación de la cetona se acelera más y, separándose MnO que permanece en suspensión, la masa fundida asume un color verde.
- 5.

Se comienza a introducir vapor de agua en la masa fundida, precisamente 47 g por hora, se eleva la temperatura de la masa fundida a 345° y, manteniendo constante esta temperatura, se hacen afluir en el espacio de 28 horas y 30 minutos, un total de 9728 g de la mezcla de los ácidos (relación molar 1,226:1). Se forma anhídrido carbónico y destilan cetona y agua.

10:

15. Después de haber introducido en total 11044 g de mezcla de los ácidos (conteniendo 4946 g de ácido benzoico), se interrumpe el proceso. Se tratan el destilado y la masa que queda en el aparato de reacción, como se describe en el Ejemplo 1.

20. Del destilado se recuperan 2393 g de mezcla de ácidos y se obtienen 5822 g de cicloexilfenilcetona. De la masa que queda en el aparato de reacción se obtienen otros 736 g de mezcla de ácidos y 65 g de cicloexilfenilcetona.

25. El rendimiento total en cicloexilfenilcetona es de 5887 g, igual al 98,9% del valor teórico, teniendo en cuenta los ácidos recuperados, igual a 3129 g en total.

30. Por la presencia del vapor de agua, el color de la masa fundida que sirve de cataliza-

288832

-20-



por término medio el 93% aproximadamente.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Italia con fecha 7 de junio de 1.962, nº 11256/62 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
10. "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CICLOEXILFENILCETONA"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª - Procedimiento para la producción de cicloexilfenilcetona, caracterizado porque se prepara la cicloexilfenilcetona con ácido benzoico y ácido exahidrobenczoico a temperaturas comprendidas entre 280 y 450º en presencia de las sales de manganeso, formadas con los referidos ácidos, que sirven de catalizador.
20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja en presencia de un exceso de 0,1 a 0,3 moléculas-gramo de ácido exahidrobenczoico, calculado sobre el ácido benzoico.
25. 3ª - Procedimiento según la reivin-
- 30.

288832

-21-



dicación 1ª, caracterizado porque el catalizador, formado por la mezcla de las sales de manganeso de los dos ácidos, contiene óxido de manganeso en suspensión.

5. 4ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja introduciendo vapor de agua.

10. 5ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja en presencia de hidrógeno.

6ª - Procedimiento para la producción de cicloexilfenilcetona, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-7 JUN. 1939

SNIA VISCOSA / SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MORA
E. E.