



292 334

292334

Memoria Descriptiva

para

un Certificado de Adición

a favor de

la r.s. **INVENTA A.G. für Forschung und Patentverwertung**
(sociedad suiza)

residente en

Zürich - 23 (Suiza)
Stampfenbachstr. 38

por:

**"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
NUMERO 284.218 CONCEDIDA POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA OB-
TENCION DE UNA MEZCLA DE DERIVADOS DE CICLODODECANO"**

INVENTORES: Don Olan Berther y Don Richard Sailer
(el 1º suizo y el 2º alemán)

PRIORIDAD: Patente suiza nº 12006/62 del 12-10-1962.



292334

En la patente principal No. 284.218 se ha descrito un procedimiento según el cual, por hidroformilación puede obtenerse de ciclododecatrieno, no obstante a la posición aislada de los dobles enlaces, predominantemente el mono-oximetilciclododecano.

Es conocido que, por dimerización de butadieno, puede sintetizarse el 1,5-ciclo-octadieno. Este anillo insaturado cicloalifático posee los dobles enlaces, no en posición conjugada, sino en posición aislada. Según la regla normal de hidroformilación, por lo tanto, en la reacción con gas de agua y un catalizador de cobalto se produce una mezcla de dioximetilciclo-octano y mono-oximetilciclo-octano, predominando el compuesto de dioxi.

Ahora se ha hallado que el procedimiento descrito en la patente principal de mono-oximetilciclododecano puede aplicarse también con buen éxito para la obtención de mono-oximetilciclo-octano, es decir que la hidroformilación puede conducirse de tal modo que no se obtenga principalmente dioximetilciclo-octano, sino más de 70% del compuesto mono-oxi. El procedimiento para la obtención de mono-oxiciclo-octano por reacción de 1,5-ciclo-octadieno con óxido de carbono y oxígeno en presencia de los compuestos de cobalto empleados usualmente en la oxosíntesis, como acetato de cobalto y naitenato de cobalto y eventualmente en presencia de disolventes y subsiguiente hidratación posterior de la mezcla de reacción, se caracteriza porque la relación molar de óxido de carbono a hidrógeno es menor que 1 : 1, y porque eventualmente como disolventes se utilizan alcoholes alifáticos.



292334

Los resultados más favorables se obtienen en una relación de 1 ; 1 hasta 1 ; 3. Como catalizadores se utilizan sales de cobalto o compuestos orgánicos de cobalto. Por acción de óxido de carbono sobre el cobalto se produce el dicobalto-octacarbonilo, que por reacción con el hidrógeno existente, pasa a ser el hidrocobaltotetracarbonilo.

Ahora puede dejarse progresar esta reacción directamente en la mezcla de hidroformilación, o formar previamente esta sustancia activa en un recipiente de reacción separado, y añadirla después al ciclo-octadieno con la requerida mezcla de gas.

Como disolventes son adecuados óptimamente los alcoholes alifáticos bajos, pero especialmente etanol o butanol, pudiendo trabajar con concentraciones de 50 y más tantos por ciento referidos al octadieno empleado.

Las temperaturas de reacción más favorables están situadas entre 100 y 200°C y la presión de reacción entre 100 y 250 atmósferas. Después de terminada la absorción de gas, se dis-
tiende como es usual a presión normal, y el producto de reacción, que se compone de una mezcla de alcoholes, aldehidos, acetales y otros productos secundarios de la serie de ciclo-octano, se hidrata con hidrógeno. En ello se destruye el catalizador y la mezcla de reacción se reduce uniformemente a compuestos oxí.

La duración de reacción del grado de hidroformilación está situada entre 1 y 5 horas y la de hidratación posterior entre 1 y 3 horas. Con suficiente excedente de hidrógeno en la hidroformilación puede renunciarse a la hidratación posterior y el catalizador activo puede destruirse por vapor de agua.



292334

El mono-oximetilciclo-octano, de modo conocido, puede oxidarse para obtener ciclo-octancarbonácido, que sirve de valioso producto de partida para la obtención del capril-lactamo.

Ejemplo 1

Un autoclave de 2½ litros se carga con 270 g. de ciclooctadieno - 1,5, 250 ml. de etanol y con 5,4 g. de cobalto en forma de Co-acetato. Se comprime encima 175 atmósferas de sobrepresión de mezcla de Co/H₂ con una relación molar de 1:2,5 y después se calienta a 130°C. Cuando la presión ha descendido a 70 atmósferas de sobrepresión, se sigue comprimiendo posteriormente con la mezcla de Co/H₂ a 200 atmósferas de sobrepresión hasta que la presión quede constante. Esto ocurre después de aproximadamente 4½ horas. El autoclave se enfría aproximadamente a 40°C y seguidamente se distienden los gases residuales. Para la descomposición del Co-carbonilo formado y para la hidratación posterior, de nuevo se comprimen encima 50 atmósferas de presión de gas de hidrógeno y el autoclave se calienta durante 3 horas a 150°C. Después se enfría, distiende, vacía y el producto por filtración se libera del cobalto producido. El disolvente se elimina y el residuo se destila al vacío. Se obtiene 250 g. de mono-oximetilciclo-octano que hierve a 0,3 mm. de Hg a 65 - 70°C. (70,5%) y 80 g. de una fracción de 86 - 91°C, que se compone principalmente de dioximetilciclo-octano (22,5%); en el residuo quedan 25 g. (7%).

Ejemplo 2

El ensayo se hizo análogamente al ejemplo 1. En lugar



292334

de etanol se utilizó butanol y en lugar de 175 atmósferas de sobrepresión de mezcla de gas 1 : 2,5 se emplearon 140 atmósferas de sobrepresión 1 : 3.

La destilación al vacío del producto de la reacción dió por resultado:

253 g (67%) mono-oximetilciclo-octano y
85 g (24%) dioximetilciclo-octano. En el residuo quedaron:
30 g (8,6%).

Ejemplo 3

El ensayo se ejecutó análogamente al ejemplo 1. En lugar de 175 atmósferas de sobrepresión de mezcla de gas 1 : 2,5 se emplearon 120 atmósferas de sobrepresión 1 : 2 de mezcla de gas. Por destilación al vacío del producto en bruto se obtuvieron 247 g (70,2%) de mono-oximetilciclo-octano. El residuo que se componía predominantemente de dioximetilciclo-octano, importó 105 g correspondientes a 29,8%.



292334

N O T A

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Número 284.218 por "Procedimiento para la obtención de una mezcla de derivados de ciclododecano", caracterizadas porque la relación molar de óxido carbónico respecto a hidrógeno es menor que 1 : 1, y porque eventualmente como disolventes se emplean alcoholes alifáticos.

10 2.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se emplean óxido carbónico e hidrógeno en una relación molar de 1 ; 2 hasta 1 ; 3.

3.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se emplea como disolvente etanol.

15 4.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque como disolvente se emplea butanol.

5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 284.218 por "Procedimiento para la obtención de una mezcla de derivados de ciclododecano".

20 Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva. La cual consta de 6 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 OCT. 1963
CARLOS ROEB
P. P.