



299133

299133

299133

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE

PREPARACION DE ϵ -CAPROLACTONAS Y DE ACIDOS FORMI-

LOXI-6-CAPROICOS"

a favor de

SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE ET
DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE
domiciliado en 10, Rue du Général Foy, PARIS (8e.)

FRANCIA

PRIORIDAD: de las solicitudes de patentes francesas
Nº: P.V. 932.506 del 24 de abril 1.963 y
Nº: P.V. 955.886 del 3 de diciembre de 1.963

INVENTOR: Francis WEISS, de nacionalidad francesa.

299133



El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de derivados de ácidos hidroxí-6 caproicos por oxidación de una ciclohexanona por agua oxigenada, en presencia de ácido fórmico.

5 La oxidación de las ciclohexanonas por los perácidos es materia conocida. Es sabido que la oxidación efectuada por los ácidos peracético, perbenzoico, trifluoropracético, en solución en un solvente orgánico anhidro, da lugar a las epsilon-caprolactonas, generalmente con buenos rendimientos (patente francesa 1.160.882. - J. Am. Chem. Soc. 1.958, 80, 4.079; 1.949, 71, 2.571; 1.955, 77, 188 y 10 Helv. Chim. Acta 1.949, 32, 973). Sin embargo, los perácidos orgánicos son reactivos costosos, particularmente cuando es preciso obtenerlos en estado de solución anhidra.

15 Se ha propuesto también utilizar el monoperacetato de acetaldéhidido como agente de oxidación, o bien oxidar simultáneamente una ciclohexanona y un aldehído alifático por medio de óxido (patente francesa 1.300.782 del 25 de mayo de 1.961) en presencia de un catalizador para obtener una epsilon-caprolactona y un ácido carboxílico. El rendimiento en epsilon-caprolactona, expresado con relación a 20 la ciclohexanona transformada, es generalmente satisfactorio, pero el grado de transformación de la ciclohexanona se sitúa entre sólo 14-61 %, pese al empleo de un exceso de aldehído y de oxígeno. Resulta de ello una coproducción fatal de ácido carboxílico muy importante del orden de 2,5 a 4 veces la coproducción teórica, y un consumo importante de oxígeno y del aldehído auxiliar.

25 La acción de los perácidos minerales, tales como el ácido de Caro, o del agua oxigenada, en presencia, ya sea de reactivos minerales tales como el ácido sulfúrico concentrado, el ácido fluorhídrico anhidro, el ácido selénico, el hidróxido de sodio, ya sea de sales ferrosas y férricas, en medio acuoso o hidroalcohólico, no permite obtener más que rendimientos medicos en ácidos o ésteres hidro 30

299134A



xi-6 caproicos, y con frecuencia solo productos de elevado peso molecular.

Se ha subrayado a este respecto la inestabilidad de las ϵ -caprolactonas frente a los ácidos minerales y orgánicos fuertes, así como frente a los compuestos minerales tales como el agua, el agua oxigenada, las sales (cf J. Am. Chem. Soc. 1.958, 80, 4.079).

Se ha propuesto igualmente (patente americana 2.904.584 del 5 de marzo de 1.956) oxidar las cicloalcanonas por ácido peracético previamente preparado por acción de agua oxigenada acuosa sobre el ácido acético, en presencia de una resina cambiadora de cationes, introduciendo progresivamente la cicloalcanona en la mezcla de perácido y de resina catiónica, calentada a 75°C. Se obtiene así una mezcla de ácidos acetoxi- ϵ caproico y adipico. La preparación previa y el calentamiento a una temperatura relativamente elevada del perácido presentan serios inconvenientes, debido a su conocida inestabilidad, tanto para la seguridad de la explotación como para el rendimiento de la oxidación. Por otra parte, el procedimiento necesita la puesta en actividad de una cantidad relativamente importante de una resina cambiadora de cationes costosa como catalizador .

Se ha descrito también que, cuando se hacía reaccionar la ciclohexanona con agua oxigenada a 85 % en presencia de ácido trifluoroacético, se obtenían únicamente peróxidos, mientras que, en condiciones operatorias semejantes, el ácido trifluoroperacético daba la ϵ -caprolactona con buenos rendimientos (J. Am. Chem. Soc. 1.955, 77, 188).

De este conjunto de hechos podría pues deducirse, por una parte, que la formación previa de un perácido orgánico era una condición necesaria para la obtención de derivados de los ácidos hidroxi- ϵ caproicos, y por otra parte, que el empleo de agua oxigenada había normalmente de fracasar en las tentativas de preparar las ϵ -caprolactonas de un modo sencillo con este oxidante corriente. La peticionaria ha hecho el descubrimiento inesperado de que la acción directa del agua oxigenada sobre una

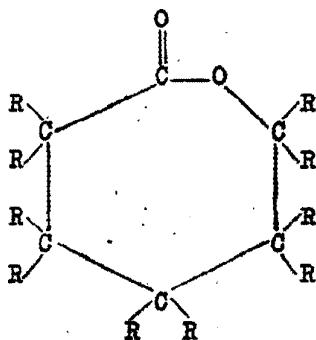
299133



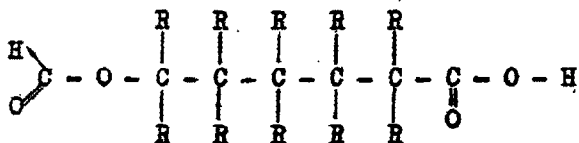
ciclohexanona, en presencia de ácido fórmico, produce resultados muy elevados en derivados de ácido hidroxí-6 caproicos correspondientes, y principalmente en -caprolactona y en ácido formiloxi-6 caproico, en ausencia de todo catalizador.

El presente invento, debido a los trabajos de D. Francis WEISS, se refiere, pues, a:

1º) Un procedimiento de preparación de -caprolactonas y de ácidos formiloxi-6 caproicos, correspondiente respectivamente a las fórmulas generales:

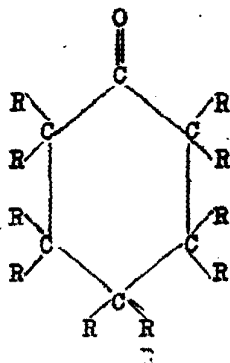


II



III

que consiste en oxidar, en ausencia de catalizador, entre 0 y 100° C., ciclohexanonas de la fórmula general siguiente:



por agua oxigenada, en presencia de ácido fórmico, a razón de, por lo menos, 1 mol de ácido fórmico por mol de agua oxigenada, estando comprendida la razón molar $\frac{\text{agua oxigenada}}{\text{ciclohexanona}}$ entre 0,1 y 2.

En la fórmula arriba indicada R representa un átomo de hidrógeno



299133

o un grupo alcoilo alifático o cíclico, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terciobutilo, octilo, dodecilo, ciclohexilo, etc.

5 2^a) En el procedimiento según 1^a). se pone en contacto la ciclohexanona, a una temperatura comprendida entre 0 y 40° C, con una solución de agua oxigenada y de ácido fórmico, habiéndose preparado dicha solución previamente y dejado en reposo para que de un 20 a un 80 % del agua oxigenada se transforme en perácido. Se obtiene así sobre todo ϵ -caprolactonas.

10 3^a) En el procedimiento según 1^a) se opera entre 40 y 90° C, y se obtiene así, sobre todo, ácidos formiloxi-6 caproicos.

4^a) En el procedimiento según 1^a, 2^a) y 3^a), se ponen en actividad de 2 a 30 moles de ácido fórmico por mol de agua oxigenada.

15 A partir de los productos II y III, se pueden obtener ésteres, amidas, nitrilos, etc. haciendo intervenir procedimientos conocidos de esterificación, de transesterificación, etc.

20 Para la preparación, más especialmente, de los ácidos formiloxi-6 caproicos, la forma operatorio preferida consiste en añadir progresivamente agua oxigenada a una mezcla de ácido fórmico y de una ciclohexanona. La reacción, muy exotérmica, se produce inmediatamente. Se regula la velocidad de introducción en función de las condiciones operatorias escogidas, de modo que se vaya consumiendo el agua oxigenada a medida de su introducción, evitándose así tener una concentración demasiado importante de agua oxigenada o de otros compuestos peroxídicos, tales como el ácido perfoómico, en el sentido de reacción. La reacción puede así efectuarse en excelentes condiciones de seguridad y sin que exista pérdida de agua oxigenada por descomposición. Al final de la introducción de la cantidad de agua oxigenada que se haya fijado, la reacción estará casi terminada, pero se puede 25 dejar aún reaccionar algún tiempo, si es necesario. Se separan a con 30

299733



tinuación los constituyentes de la mezcla reaccional por destilación fraccionada, o por cualquier otro medio, tal como la extracción por un solvente.

5 Las condiciones operatorias pueden variar dentro de amplios límites.

10 La concentración del agua oxigenada no es crítica. Se pueden emplear soluciones acuosas de 30 a 90 % en peso, por ejemplo, Se puede utilizar también agua oxigenada más diluida, pero esto no presenta ninguna ventaja económica. La cantidad de agua oxigenada a poner en juego puede variar de 0,1 a 2 moles por mol de ciclohexanona. Sin embargo, la cantidad óptima se sitúa entre 0,5 mol y 1,25 mol aproximadamente. No es útil utilizar cantidades más fuertes de agua oxigenada, ya que el exceso no transformado es difícilmente recuperable y puede dar lugar a reacciones de oxidación secundarias.

15 El ácido fórmico puede utilizarse en estado anhidro o acuoso. De preferencia se utiliza un ácido fórmico a una concentración de 75 a 100 %. La cantidad a poner en juego debe ser por lo menos igual a un mol de HCOOH por mol de H₂O₂ y, de preferencia, superior a 2 moles por mol de H₂O₂. Una cantidad de ácido fórmico inferior a un mol permite, no obstante, obtener rendimientos de oxidación muy satisfactorios, pero se forma en tales condiciones cierta cantidad de peróxidos de la ciclohexanona, que se separan del medio en estado de cristales insolubles y que es preciso entonces filtrar.

25 Por el contrario, la reacción no impone límite superior a la cantidad de ácido fórmico a utilizar. El empleo, por ejemplo, de 5 a 30 moles de ácido fórmico por mol de agua oxigenada puede ser ventajoso.

30 La temperatura de reacción puede ser entre 0° y el punto de ebullición de la mezcla. El campo preferido se sitúa entre 40 y 90° C. Se puede igualmente operar la adición del agua oxigenada a una tem

24 ABR



peratura determinada y después terminar la reacción llevándola a una temperatura más elevada, por ejemplo hasta la ebullición, cuando ha terminado la adición.

5 La duración de la reacción varía en función de la temperatura adoptada. La adición del agua oxigenada puede hacerse generalmente en el espacio de 0,5 a 2 horas, siendo la duración total de reacción de 1,5 a 4 horas aproximadamente.

10 Se opera la reacción, de preferencia a la presión atmosférica, pero igualmente se puede actuar bajo una presión reducida, por ejemplo una presión tal que la mezcla se halle en ebullición a la temperatura de la reacción.

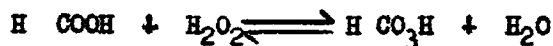
15 El procedimiento puede explotarse fácilmente en discontinuo o en continuo. En este último caso, se utilizará, por ejemplo, una sucesión de reactores agitados, dispuestos en cascada. La ciclohexanona y el ácido fórmico se introducen en el primer reactor, pudiendo introducirse el agua oxigenada ya sea en su totalidad en el primer reactor, ya sea repartida entre dos o más reactores sucesivos.

20 Para preparar más particularmente las ϵ -caprolactonas según el procedimiento del invento, se hace una mezcla de ácido fórmico y de agua oxigenada en solución acuosa, que se deja en contacto, a una temperatura comprendida entre 0 y 40° C. Es sabido que la reacción de formación del ácido perfórmico, que está equilibrada, se produce rápidamente a la temperatura ambiente y en ausencia de catalizador. En el procedimiento objeto del invento, es necesario que esta mezcla 25 haya reaccionado durante algún tiempo para formar ácido perfórmico, antes de ponerla en contacto con la ciclohexanona, para evitar dar nacimiento a peróxidos de esta cetona por una reacción parásita. Pero no es necesario en absoluto que la mezcla haya evolucionado hasta el equilibrio y se ha comprobado que basta con que una cantidad del agua 30 oxigenada presente, generalmente comprendida entre 20 y 80 %, sea con



vertida en perácido antes de la entrada en contacto de la mezcla y -
de la cetona para evitar prácticamente esta reacción secundaria. Sólo
el ácido perfórmico reacciona entonces con la cetona para formar
la lactona, terminando durante este tiempo el agua oxigenada aún pre
5 sente su transformación en ácido perfórmico. Así, diremos, a título
de ejemplo, que la reacción previa entre el agua oxigenada y el áci
do fórmico puede efectuarse durante 0,5 a 4 horas a una temperatura
comprendida entre 0 y 40° C.

Con el fin de favorecer la formación del perácido, se -
utiliza de preferencia un exceso de ácido fórmico con relación al agua
10 oxigenada, por ejemplo de 2 a 30 moles de ácido fórmico por mol de
agua oxigenada. Este exceso desempeña además una función de solvente
y de diluyente, y se ha podido comprobar que, en estas condiciones
de dilución y de temperatura, el ácido perfórmico era estable. Los
15 dos reactivos pueden utilizarse en estado puro o en solución acuosa.
Como el agua tiene por efecto limitar la formación equilibrada del
ácido perfórmico según la reacción



es preferible poner en juego reactivos concentrados, por ejemplo agua
20 oxigenada entre 30 y 90 %, y ácido fórmico entre 75 y 100 %, tal como
se hallan disponibles corrientemente en el comercio.

La puesta en contacto de la mezcla, preparada como acaba
mos de describir, con una ciclohexanona, debe efectuarse a una tempe
ratura que no sobrepase los 40° C aproximadamente, y que, de preferen
25 cia, será de entre 10 y 30° C. Las proporciones de ciclohexanona y
de agua oxigenada inicialmente puestas en actividad pueden variar en
amplios límites, pero es preferible operar en la proximidad de las
cantidades estequiométricas, con una relación molar ciclohexanona/agua
oxigenada comprendida entre 0,7 y 2 aproximadamente. No existe inte
30 rés alguno en utilizar una relación de reactivo más pequeña que con



299133

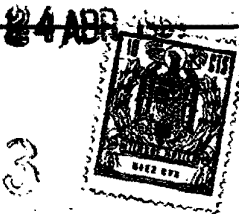
duce a un consumo elevado de agua oxigenada, cuyo exceso no es prácticamente recuperable. Por el contrario, se puede, sin inconveniente, un mayor exceso de ciclohexanona, que llegue, por ejemplo hasta 5 moles por mol de agua oxigenada.

5 Puede llevarse a cabo la reacción de diversas maneras, -
teniendo en cuenta el hecho de que es muy exotérmica. Así, puede operarse en discontinuo añadiendo progresivamente la ciclohexanona a la mezcla que contiene el ácido per fórmico o viceversa, o bien añadir simultáneamente los dos reactivos a un pie de mezcla reaccional, en
10 un autoclave agitado provisto de un medio de enfriamiento eficaz. La velocidad de adición depende sobre todo de la eficacia del enfriamiento para mantener la temperatura en el valor deseado, pues la reacción de oxidación propiamente dicha es casi instantánea.

15 La reacción se efectúa muy fácilmente en continuo, por ejemplo en una sucesión de reactores dispuestos en cascada, donde el agua oxigenada y el ácido fórmico se introducen en un primer reactor cuyas dimensiones se determinan de manera que se asegure una permanencia - suficiente para formar la proporción deseada de ácido per fórmico, donde se introduce a continuación la ciclohexanona en un segundo reactor; un tercer reactor puede permitir eventualmente terminar la reacción.

20 Se puede operar en presencia de un diluyente inerte, en particular cuando se separa ulteriormente la lactona por extracción, como se indica más arriba, en cuyo caso el solvente de extracción puede, por sí mismo, desempeñar el oficio de diluyente.

25 La evolución del medio reaccional por transformación de - las ϵ -caprolactonas puede producirse en las temperaturas utilizadas en el procedimiento, pero su velocidad es escasa. Sin embargo, el procedimiento objeto de la invención comprende una separación rápida de la ϵ -caprolactona formada. Esta separación se logra de preferencia
30 tan pronto se ha conseguido la reacción y sin que el medio reaccional



290133

se haya estacionada a una temperatura superior a 40° C. Puede efectuarse por cualquier medio conveniente. Así sucede que, cuando se opera por destilación, se recomienda operar según técnicas que utilizan la evaporación en película delgada, bajo presión reducida, para evitar un contacto prolongado de la lactona con el ácido fórmico y el agua, a la temperatura de ebullición. Se puede ventajosamente proceder a una extracción líquido-líquido con un solvente poco miscible o insoluble en el medio. Puede así efectuarse la separación a una temperatura próxima a la ambiente. Entre los solventes que se pueden utilizar, figuran en particular los hidrocarburos alifáticos, alifáticos y aromáticos, así como sus derivados halógenos o nitrados. Citemos, por ejemplo, el pentano, el hexano, el n-heptano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el dicloroetano, el tricloroetileno, el tetracloroetileno, los derivados clorofluorados del metano y del etano, por ejemplo el trifluorotricloroetano, el clorobenceno, los diclorobencenos, el nitrobenzono, etc. Después de neutralizar el extracto, se separa la lactona del solvente por una simple destilación fraccionada.

Las ϵ -caprolactonas preparadas con arreglo al procedimiento del invento pueden hallar aplicaciones varias en los terrenos de la síntesis química.

Se ha descrito el invento en su forma preferente de realización, pero ésta no es, sin embargo, limitativa.

EJEMPLO 1 - Preparación del ácido formiloxi-6 caproico

A una mezcla de

98 g de ciclohexanona) 1 mol)

y 340 g de ácido fórmico (7,4 moles)

se añadieron gota a gota en el espacio de dos horas

50 g de agua oxigenada a 83,5 % (1,23 ml)



2,9913

5 manteniendo la temperatura a 60 - 65° C. Se calentó después una hora más en baño-maría hirviente. A continuación se transvasó la mezcla reaccional a un aparato de destilación, y, después de haber evaporado el agua y el ácido fórmico exceso bajo 150 - 200 mm. de mercurio, se destiló el producto de reacción bajo 1 a 3 mm. de mercurio.

Se obtuvieron en primer lugar 132 g de destilado incoloro, cristalizando bajo enfriamiento:

Eb₁ : 113 - 116° C.
F : 28°5 - 29° C.

10 Las dosificaciones por acidimetría y por saponificación indican que se trata de ácido formiloxi-6 caproico de una pureza de 98,8 a 99,6 %. El rendimiento es de 82,5 % de la teoría, con relación a la ciclohexanona puesta en juego.

15 Prosiguiendo la destilación, se recogieron aún 6,5 g de destilado constituido por ácido adípico (rendimiento : 4,5 % de la ciclohexanona puesta en juego). Quedaban 13 g de un residuo constituido esencialmente por poliésteres del ácido hidroxí-6 caproico.

EJEMPLO 2 -

20 Se operó en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero utilizando

48,7 g de agua oxigenada a 70 % (1,0 mol)

y se obtuvo finalmente: 123 g de ácido formiloxi-6 caproico con un rendimiento de 76,5 % de la teoría con relación a la ciclohexanona - puesta en juego.

25 EJEMPLO 3 -

Se efectuaron una serie de ensayos poniendo en juego, en las condiciones del ejemplo 1, 1,05 mol de agua oxigenada por mol de ciclohexanona, pero utilizando el agua oxigenada en diversas concentraciones; se obtuvieron los resultados siguientes:

2 8913 34 ABR



Acido formiloxi-6 caproico destilado

	<u>Peso en g.</u>	<u>Rendimiento (% de la teoría).-</u>
- con 51 g. de agua oxigenada a 70 %	130	81,3
- con 71,5 g. de agua oxigenada a 50 %	125	78,2
- con 119 g. de agua oxigenada a 30 %	117	73,2

EJEMPLO 4

A una mezcla de

98 g de ciclohexanona (1 mol)

57,5 g. de ácido fórmico (1,25 mol)

se añadieron gota a gota en el espacio de tres horas:

42,7 g de agua oxigenada a 83,5 % (1,05 mol)

manteniendo la temperatura a 60-65° C. Hacia el final de la adición, se observó la aparición de un precipitado cristalino. Después de terminar la adición del agua oxigenada, se calentó la mezcla a 90 - 95° C. durante una hora, y después se enfrió y filtró el producto cristallino, que se lavó mediante 20 cm³ de metanol. Se recogieron 17 g de un producto incoloro, fundente a 127 - 128° C. El espectro infrarrojo mostró que se trataba de diperóxido de dicitclohexilideno (F_{lit}: 127 - 130° C.). La cantidad obtenida correspondía a 0,074 mol, lo que significa 14,8 % de la ciclohexanona puesta en juego.

Se filtró el destilado y se recogió, después de haber expulsado el agua y el ácido fórmico en exceso:

12,8 g de ciclohexanona no transformada (0,13 mol)

11 g de épsilon-caprolactona (0,09 mol) - E_b: 60-70° C

47 g de ácido formiloxi-6 caproico (0,29 mol)

7,5 g de ácido adípico (0,05 mol).

El residuo no destilado representaba 29 g.



EJEMPLO 5

A una mezcla de

299133

196 g de ciclohexanona (2 moles)

1100 g de ácido fórmico (24 moles)

se añadieron gota a gota en el espacio de una hora:

102 g de agua oxigenada a 70 % (2,1 moles)

al mismo tiempo que se enfriaba a fin de mantener la temperatura en 60-70° C.

Después de la adición se calentó otra hora más a la misma temperatura, y después se destiló la mezcla reaccional de la manera habitual.

Se obtuvieron así 277 g de ácido formiloxi-6 caproico (o sean 86,5 % de la teoría). Quedaba un residuo de 26 g, constituido por ácido adípico y poliésteres.

EJEMPLO 6

A una mezcla de 49 g de ciclohexanona (0,5 mol) y 170 g de ácido fórmico (3,7 moles) se añadieron gota a gota

18 g de agua oxigenada a 83,5 % (0,44 mol)

en el espacio de 2,5 horas, enfriando la mezcla para mantenerla a 45° C. Se mantuvo a continuación la mezcla a la misma temperatura durante 15 minutos, y después se enfrió a 20° C. Se filtró el precipitado de peróxido de ciclohexanona cristalino obtenido (F : 130 - 130°,5), o sean 16 g. A continuación se destiló el filtrado de la manera habitual y se obtuvieron:

10,3 g de ciclohexanona no transformada (0,105 mol)

4,9 g de epsilon - caprolactona (0,043 mol)

24,8 g de ácido formiloxi-6 caproico (0,155 mol)

EJEMPLO 7

Se operó en las mismas condiciones que en el ejemplo precedente, pero con 24 moles de ácido fórmico por mol de ciclohexanona

299133



inicial. Se obtuvieron 284 g de ácido formiloxi-6 caproico (1,77 mol)

El rendimiento se elevaba, pues, a 88,5 % de la teoría - con relación a la ciclohexanona puesta en actividad.

EJEMPLO 8

A una mezcla de

210 g de trimetilo-3-3-5 ciclohexanona (1,5 mol)

510 g de ácido fórmico (11,1 moles)

se añadieron progresivamente, en dos horas.

67 g de agua oxigenada a 83,5 % (1,65 mol)

manteniendo la temperatura entre 63 y 68° C. Después de la adición se calentó la mezcla a 95° C. durante una hora, y después se destilaron el agua y el ácido fórmico bajo presión reducida, como en el ejemplo 1. La mezcla restante se sometió a una destilación fraccionada bajo una presión de 1 mm. de mercurio aproximadamente, y se obtuvieron:

- 34,2 g de trimetilo-3-3-5 ciclohexanona no transformada (0,245 mol)

- 102 g de una mezcla de trimetilo-3-3-5 caprolactona y de trimetilo-3-5-5- caprolactona (0,654 mol)

Eb₂ : 80-87° C. (lit.: Eb₄ 103° C.)

n_D²⁰ : 1,4590 (" : n_D³⁰ : 1,4566)

d₄²⁰ : 0,998

El análisis por saponificación indicaba una pureza de - 98,3 %. El rendimiento en trimetilocaprolactona alcanzaba un 52 % de la teoría, con relación a la trimetilo-3-3-5 ciclohexanona transformada.

- 81 g de una mezcla de ácido formiloxi-6 trimetilo-3-3-5 caproico y de ácido formiloxi-6 trimetilo-3-5-5- caproico isómeros (0,40 mol).

Eb₂ : 120 - 130°

$n_D^{20} : 1,4530$

$d_4^{20} : 1,060$



5 La dosificación por acidimetría indicaba una pureza de -
99,5 %.

El rendimiento en ácidos formiloxi-6 trimetilocaproicos alcanzaba el 32 % de la teoría.

El rendimiento global de la operación se elevaba así a -
84 %

10 EJEMPLO 9 - Preparación de hidroxí-6 caproamida

80 g de ácido formiloxi-6 caproico (0,5 mol)

21 g de amoníaco anhidro (1,24 mol)

100 cm³ de dioxano

15 fueron colocados en un autoclave agitado de 0,5 l de capacidad y se -
calentaron a 200° C. durante tres horas. La mezcla obtenida se desti-
ló, primeramente a la presión atmosférica para expulsar el amoníaco
en exceso y el dioxano, y después bajo una presión de 2 mm. de mercurio.
Se obtuvieron:

20 19,1 g de formamida (0,425 mol, o sea un 85 % de la
teoría)

62,2 g de hidroxí-6 caproamida (0,474 mol, o sea un
95 % de la teoría).

EJEMPLO 10 - Preparación de hidroxí-6 caproato de metilo

25 Se transformó una parte del ácido formiloxi-6 caproico -
preparado en el ejemplo 1 en hidroxí-6 caproato de metilo, calentando
hasta la ebullición.

16 g de ácido formiloxi-6 caproico (0,1 mol)

64 g de metanol (2 moles)

0,2 g de ácido sulfúrico.

30 El formiato de metilo producido por alcoholísis de la fun



ción formiloxi fué destilado a medida que se formaba. En dos horas -
terminó la reacción. Después de neutralización y eliminación del metanol en exceso por destilación a la presión atmosférica, se destiló el hidroxí-6 caproato de metilo a presión reducida.

Se obtuvieron:

13,9 g del producto, esto es, 95 % de la teoría

Eb₁ : 89 - 90° C (la literatura indica:

Eb₂ : 88° C)

n_D²⁰ : 1,4380 (la literatura indica: n_D³⁰ : 1,4344)

d₄²⁰ : 1,0214

hidrazida : F 114° - 115° después de recristalización en el metanol.

(la literatura indica : F 114 - 118°)

EJEMPLO 11

En un globo de 1 litro, provisto de un agitador y enfriado por un baño de agua, se dispusieron:

516 g de ácido fórmico (11,2 moles)

65 g de agua oxigenada acuosa a 83,5 % (1,6 mol).

Se dejó reposar durante dos horas a la temperatura ambiente, y después se introdujeron

147 g de ciclohexanona (1,5 mol)

progresivamente en media hora, manteniendo la temperatura a 20° C. -

Después de haber terminado esta adición se dejó aún reaccionar media

hora, y después se extrajeron diez veces por medio de 300 cm³ de benceno y se neutralizaron los extractos por medio de carbonato sódico.

Después de la evaporación del benceno se obtuvieron, por destilación

a 72° C bajo 1 mm. Hg,

144 g de epsilon-caprolactona (o sea, 1,26 mol, es de

cir, 84 % del rendimiento teórico).



299133

Quedaron aproximadamente 7 g de residuo constituido esencialmente por el dímero cíclico de la epsilon-caprolactona.

EJEMPLO 12

Se efectuaron una serie de ensayos cooperativos para mostrar la influencia de la formación previa del ácido perfoímico. Se operó conforme al procedimiento del ejemplo 1, con las mismas cantidades de reactivos, pero manteniendo la temperatura en 30° C, variando la duración y la temperatura de la reacción previa entre el agua oxigenada y el ácido fórmico. En el ensayo sin reacción previa se añadió agua oxigenada al mismo tiempo que la ciclohexanona, en el globo que contenía el ácido fórmico. Después de la reacción se filtró el precipitado del peróxido y se determinó la cantidad de epsilon-caprolactona presente en solución, por cromatografía gaseosa. Se obtuvieron los resultados en el cuadro siguiente:

Ensayo	Reacción previa		Grado de transformación de la ciclohexanona (en % de la cantidad dispuesta)	
	H ₂ O ₂ + HCOOH		en peróxidos	en lactosa
	Temperatura °C	Duración horas		
a	20	2 (x)	1,0	96,5
b	20	1	4,5	93
c	30	0,5 (xx)	4,0	91,5
d	-	0	52	37

(x) - Se alcanzó sensiblemente el equilibrio de la reacción.

(xx) - Se alcanzaría el equilibrio aproximadamente en una hora.

EJEMPLO 13

Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando 168 g (1,5 mol) de una mezcla de metilo-2 y metilo-4 ciclohexanonas. Por extracción con benceno y destilación del extracto bencénico neutralizado se ob-

24 ABR
299133



5
tuvieron:

167 g (1,3 mol) de metilo-epsilon-caprolactonas,
hirviendo a 65 - 80° C bajo 1 mm Hg.

El rendimiento fué de 86,5 % de la teoría.

5
EJEMPLO 14

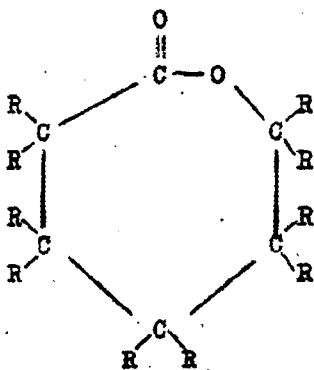
Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando 200 g (1,43 mol) de trimetilo-3-3-5 ciclohexanona y operando a 30° C. Se utilizaron a continuación cinco porciones de 400 cm³ de xileno para efectuar la extracción. Después de neutralización de los extractos, se destiló -
10 el xileno, y a continuación la mezcla de trimetilo-epsilon-caprolactonas, obteniéndose:

196 g (1,25 mol, o sea 87,5 % de la teoría) hirviendo a 70 - 75° C bajo 0,5 mm Hg.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de epsilon-caprolactonas y de ácidos formiloxi-6 caproicos, que corresponde respectivamente a las fórmulas generales:

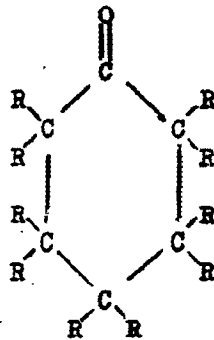


30 que consiste en oxidar, en ausencia de catalizador, entre 0 y 100° C.,



24

ciclohexanonas de la fórmula general siguiente:



299133

5

10

por medio de agua oxigenada, en presencia de ácido fórmico, a razón de por lo menos 1 mol de ácido fórmico por mol de agua oxigenada, estando comprendida la relación molar agua oxigenada entre 0,1 y 2; en ciclohexanona

15

la fórmula antedicha, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo -alcoilo alifático o cíclico, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terciobutilo, octilo, dodecilo, ciclohexilo, etc.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la ciclohexanona se pone en contacto, a una temperatura comprendida entre 0 y 40° C., con una solución de agua oxigenada y de ácido fórmico, habiendo sido previamente preparada dicha solución y dejada en reposo para que de un 20 a un 80 % del agua se transformen en perácido. Obteniéndose así sobre todo ε-caprolactonas.

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se opera entre 40 y 90° C., y se obtienen así sobre todo -ácidos formiloxi-6 caproicos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 y 3 caracterizado porque se ponen en acción de 2 a 30 moles de ácido fórmico por mol de agua oxigenada.

30

5.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ε-CAPROLACTONAS Y DE ACIDOS FORMILOXI-6 CAPROICOS".



299133

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

Madrid, 24 de abril de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30