

12 SEP. 1954

P - 27.287

OZ 246



303990

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zurich,
Suiza, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS MONOOXIMETI
LICOS CICLICOS".

5 En la hidroformilación de olefinas cíclicas se ob
tienen principalmente los compuestos de formilo correspon--
dientes a las olefinas por adición de CO y H₂ en presencia
de un catalizador de cobalto a presión elevada y a tempera-
tura elevada. Según el procedimiento descrito en la Patente
de Estados Unidos nº 3.008.996, a partir de ciclohexeno en
solución en heptano, a 115° y a 145 atmósferas de sobrepre-
sión, se obtiene en 45 minutos como máximo, un 65 % de for-
milciclohesano. La mayor parte de las veces se forman sin
10 embargo mezclas de reacción que, junto a los compuestos de

303990



formilo, contienen además productos secundarios como, por ejemplo, los correspondientes alcoholes, así como acetales. Estas mezclas deben ser separadas o tratadas posteriormente. Como la mayor parte de las veces los compuestos de formilo pueden ser difícilmente aislados, se reducen convenientemente a sus alcoholes. Esto se efectúa la mayor parte de las veces separando el catalizador de cobalto después de la hidroformilación e hidrogenando en una segunda etapa con catalizadores de hidrogenación habituales. Otra posibilidad es la hidrogenación en las condiciones de la hidroformilación con el co-carbonilo-hidrógeno presente como catalizador de hidrogenación. Como la hidrogenación transcurre con relativa lentitud en comparación con la hidroformilación, son necesarias para ella temperaturas y presiones más elevadas, así como tiempos de reacción más prolongados. También en este caso se trabaja frecuentemente con un procedimiento en dos etapas, en el cual se hidroformila primeramente y, se hidrogena seguidamente, a temperatura más elevada. Según un procedimiento descrito en la DAS 1.146.485, se obtiene a partir de ciclohexeno en benceno a 190°C y 254 atmósferas de sobrepresión en 2 horas como máximo, 70,2 % de oximetilciclohexano junto a 4,7% de formilciclohexano.

Conforme a la presente invención se obtienen a partir de monocolefinas cíclicas, por hidroformilación con hidrogenación simultánea, los correspondientes compuestos oximéticos, con reacción prácticamente completa, con elevado rendimiento y, precisamente, en tiempos de reacción, así como a temperaturas y presiones corrientes para la hidroformilación. Así se obtiene, por ejemplo, a partir de



ciclohexeno después de 30 minutos a 130-150°C y a 170 atmósferas de sobrepresión de CO/H₂, un producto que solamente contiene todavía un 3% de ciclohexeno y que presenta --
junto a un 4,6 % de formilciclohexeno, un 82,5 % de oximetilciclohexano.

Es un objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de compuestos monooximetílicos cíclicos a partir de monoolefinas cíclicas por hidroformilación e hidrogenación del compuesto de hidroformilo, caracterizado porque la hidroformilación y la hidrogenación se realizan simultáneamente en presencia de compuestos de cobalto a una temperatura y presión elevadas y empleando alcoholes o esteres como disolventes.

Se pueden emplear alcoholes alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, o sus esteres. Pero son especialmente adecuados el etanol y el butanol. La concentración de la olefina en el medio disolvente puede ascender a un 50 % y más

Como olefina entran en consideración todos los compuestos cíclicos con C₅-C₁₂ átomos en el anillo, que tienen dobles enlaces.

Como catalizador se emplean compuestos de cobalto como, por ejemplo, acetato de cobalto o naftenato de cobalto. También se puede preparar previamente el catalizador verdaderamente activo, carbonilo de cobalto o cobalto-carbonilo-hidrógeno que se forma en las condiciones de reacción a partir de estos compuestos, y emplearlo como tal. El contenido de cobalto oscila en la cantidad habitual para la reacción oxo. Se consiguen resultados excesivamente buenos con un contenido de cobalto de 0,5 a 2 %.

La temperatura de reacción más ventajosa está en-

303990



tre los 125 y los 170°C. La presión puede variar entre 50 atmósferas de sobrepresión y 300 atmósferas de sobrepresión, pero, preferentemente, asciende a 100-200 atmósferas de sobrepresión.

5 La relación del CO al H₂ en el gas de síntesis puede ascender a 1:1 - 1:5. Los resultados más favorables se consiguen con una relación de 1:2 a 1:3.

El procedimiento puede ser realizado tanto de manera discontinua como también de manera continua. Si se trabaja de manera discontinua, se inyecta por ejemplo la mezcla gaseosa hasta 130 atmósferas de sobrepresión en el autoclave cargado con la olefina, el disolvente y el catalizador, y se calienta el autoclave hasta 130°C. A 125-130°C y a una presión máxima de cerca de 170 atmósferas de sobrepresión, se inicia una enérgica reacción, elevándose la temperatura hasta 145-150°C y disminuyendo la presión hasta cerca de 120 atmósferas de sobrepresión. Por inyección posterior del CO y del H₂ se mantiene la presión a 160-170 atmósferas de sobrepresión, hasta que no tiene lugar más absorción de gas. El producto de reacción se trata separando disolvente por destilación y separando el catalizado de cobalto de manera conocida. Esto último tiene lugar tratando a temperatura elevada con vapor de agua o a temperatura elevada y presión elevada con hidrógeno y separando por filtración el cobalto metálico formado o precipitándolo sobre un soporte. Otra posibilidad consiste en tratar con un ácido diluido, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido acético, a temperatura elevada, con lo que se puede separar una solución acuosa de sal de cobalto.

30 Del producto de reacción así tratado se puede re-



cuperar por destilación el compuesto oximetílico presente en concentración elevada.

Los compuestos oximetílicos cíclicos que se preparan según este procedimiento, son compuestos intermedios valiosos, entre otras cosas, para la preparación de poliamidas y plastificantes.

Ejemplo 1

En un autoclave de 1 litro se tratan durante una hora a 130-150°C y 150-170 atmósferas de sobrepresión de una mezcla de CO/H₂ en relación de 1:2,5, 50 g de ciclohexano, 40 ml de etanol y 4,5 g de acetato de cobalto.

Después de enfriar y expandir los gases restantes, se destila el disolvente y se separa el carbonilo de cobalto del residuo por tratamiento con ácido sulfúrico del 5%. El producto así obtenido solo tiene todavía 1,5 % de ciclohexano y 2% de formilciclohexano. En la destilación a vacío se obtiene después de unas cabezas de 3,8 g, a 70 mm. y 98/102°C, una fracción principal de 59,5 g de oximetilciclohexano = 81 %, así como 10,2 g de residuo.

Ejemplo 2

Se hacen reaccionar durante una hora en un autoclave de un litro, a 130-155°C y a 160 atmósferas de sobrepresión de mezcla de CO/H₂ en proporción de 1:25, 50 g de ciclohexano, 40 ml de etanol y 3 g de acetato de cobalto.

Después de un tratamiento como el que se indica en el Ejemplo 1, se obtiene un producto que contiene todavía 1 % de ciclohexano y 1,8 de formilciclohexano. En la destilación a vacío se obtiene junto a unas cabezas de 2,5 g y un residuo de 7 g, una fracción principal que pasa a 10 mm y 72/75°C, de 60,2 g de oximetilciclohexano = 86,5 %.

303990



Ejemplo 3

50 g de cicloocteno, 40 ml de butanol y 3 g de acetato de cobalto se cargan en un autoclave de un litro y se tratan durante una hora a 130-145° con una sobrepresión de 170 atmósferas de una mezcla de CO/H₂ en relación de 1:2.5: Después del tratamiento se obtiene un producto que contiene 1 % de cicloocteno y 1,2 % de formilciclooctano. En la destilación a vacío se obtiene a 0,4 mm y 65-68°C, una fracción principal de 53,8 g de oximetilciclooctano = 83,5 %, junto a 1 g de cabezas y 9,6 g de residuo.

Ejemplo 4

En un autoclave de un litro se cargan 50 g de ciclo-dodeceno, 40 ml de etanol y 4,5 g de acetato de cobalto, y se tratan durante una hora a 140-160°C con 150 atmósferas de sobrepresión de mezcla de CO/H₂ en proporción de 1:2,5.

Después del tratamiento del producto de reacción se obtiene una sustancia que contiene todavía 1 % de ciclo-dodeceno y 2 % de formilciclododecano. Por destilación a vacío se obtienen a 0,3 mm y 92-94°C, 53,7 g de oximetilciclo-dodecano = 90 %, junto a 1,5 g de cabezas y 4,4 de residuo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 13 de Septiembre de 1.963, con el nº 11354/63, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de

- 6 -

303900



Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos monooximetilicos cíclicos a partir de monoolefinas cíclicas por hidroformilación e hidrogenación del compuesto de hidroformilo, caracterizado porque la hidroformilación e hidrogenación se realizan simultáneamente en presencia de compuestos de cobalto, a una temperatura y presión elevadas, y empleando alcoholes o esterés como disolventes.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como disolvente se emplea etanol o butanol, o los esterés de los alcoholes mencionados.

3.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque como monoolefinas cíclicas se emplean las de 5 a 12 átomos de carbono en el anillo.

4.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque las reacciones se realizan a temperaturas de 125 a 170°C y a una presión de 50 a 300 atmósferas de sobrepresión.

5.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque los compuestos de cobalto inyectados como catalizadores en soluciones de alcoholes o esterés, se tratan antes de la hidroformilación y de la hidrogenación de las monoolefinas cíclicas, a una temperatura elevada y a una presión elevada, con una solución de monóxido de carbono e hidrógeno.

6.- Procedimiento para la preparación de compuestos monooximetilicos cíclicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a



máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

12 SEP. 1964

Alfredo de Elabza

Alfredo

303990