

317809

GAS U.535



317809

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

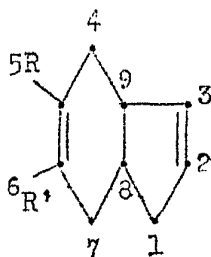
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE HIDROCARBUROS
BICICLICOS INSATURADOS", a favor de la firma italiana
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E
CHIMICA, residente en MILAN (Italia), Largo G. Donagani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método mejorado para la
síntesis de hidrocarburos bicíclicos insaturados, con núcleos
condensados.

Más particularmente, este invento se refiere a un método
5. mejorado para la síntesis hidrocarburos de la fórmula general



10.

POOR
QUALITY

317809



donde R y R' son iguales o diferentes y pueden ser átomos de hidrógeno o grupos metílicos.

Estos hidrocarburos, como se sabe, se obtienen haciendo reaccionar, según el esquema de la reacción de Diels-Alder,

- 5. un dieno cíclico (más particularmente, el ciclopentadieno) con una diolefina acíclica conjugada (más particularmente, butadieno, isopreno o dimetilbutadieno).

Hasta ahora se lograban rendimientos bastante bajos de producto puro, porque, junto con los dímeros mixtos, se

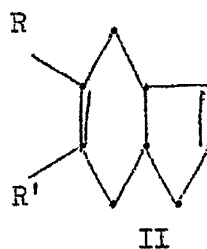
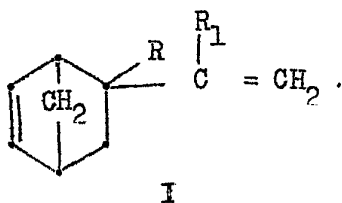
- 10. obtenían también notables cantidades homodímeros, productos de punto de ebullición elevado y productos sólidos.

Actuando a temperaturas de unos 145°C, el ciclopentadieno se comporta prevalentemente como un dieno, mientras que las

diolefinas acíclicas se comportan prevalentemente como

- 15. compuestos dienofílicos, por lo cual se obtienen compuestos endocíclicos de la fórmula estructural I y, en cantidad menor, compuestos de la fórmula II

20.



317809



donde R y R' son átomos de hidrógeno o grupos metílicos

Actuando a temperaturas superiores a 180°C, por el contrario, la diolefina acíclica se comporta prevalentemente como un dieno, mientras el ciclopentadieno se comporta pre-

5. valentemente como el compuesto dienofílico; en este caso prepondera el compuesto del tipo II.

La necesidad de actuar a temperaturas tan altas con el fin de obtener compuestos de este último tipo conduce, sin embargo, a un aumento en la formación de polímero y de

10. homodímeros, lo que da por resultado un consumo no aprovechable de los compuestos de partida.

La formación de homodímeros conduce también a otra des- ventaja, la cual es particularmente notable en el caso de la reacción entre el ciclopentadieno y el isopreno. Aquí, en

15. efecto, el producto deseado, que es el 6-metil-4,9,7,8-tetrahidroindeno, y los homodímeros de ciclopentadieno e isopreno tienen un punto de ebullición muy próximo y por lo tanto es difícil obtener puro el compuesto deseado.

Ahora se ha descubierto, conforme al invento que aquí se expone, que es posible reducir notablemente algunos de los inconvenientes mencionados antes y eliminar por completo otras desventajas, con aumento del rendimiento en productos puros.

- 20.

Asimismo es posible usar como material de partida, no solamente ciclopentadieno, sino también dicitopentadieno o mezclas de estos dos hidrocarburos, sin que ello influya

- 25.



en el resultado final.

Según el invento aquí expuesto, la codimerización del ciclo-pentadieno (o del diciticlo-pentadieno o de mezclas de ambos compuestos) con diolefinas acíclicas conjugadas

5. (butadieno, isopreno o dimetilbutadieno) se realiza por un procedimiento mejorado, caracterizado en que:

a) la reacción se efectúa en presencia de un disolvente.

10. b) los monómeros que han de codimerizarse se introducen en un recipiente de reacción precalentado a temperatura comprendida entre 80 y 250°C., y de preferencia entre 150 y 250°C.

15. c) los productos formados durante la reacción se someten a pirólisis a temperatura entre 300 y 900°C, con lo que se obtienen de nuevo los monómeros de partida junto con los códímeros.

Efectuando la reacción en presencia de un disolvente inerte, se reduce notablemente la formación de polímero.

20. En concepto de disolventes pueden usarse compuestos de diversa naturaleza, como hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos provistos de 5 a 10 átomos de carbono, por ejemplo n-heptano, n-octano, benceno, tolueno, xileno o ciclohexano.

La elección del disolvente depende tan sólo de motivos de conveniencia y no de necesidad.

= 5 = 317809

249



5. Introduciendo el ciclopentadieno (y/o el dicitopentadieno) y el dieno alifático en el recipiente de la reacción precalentado a la temperatura reaccional deseada, se obtiene una nueva disminución de la cantidad de polímero y de homodímeros.

10. La cantidad de residuos de punto de ebullición elevado se reduce todavía más sometiendo el producto de la reacción, o sus fracciones de punto de ebullición elevado, a un fuerte calentamiento, por ejemplo pasándolos por un tubo de cuarzo lleno de anillos de cuarzo. Este tubo puede insertarse en un horno caldeado eléctricamente y se aplica una ligera depresión con el fin de facilitar la eliminación de los vapores formados por la pirólisis.

15. La pirólisis puede efectuarse en una o dos etapas. Cuando se efectúa en una etapa, la temperatura está comprendida entre 300°C y 500°C, y preferentemente entre 350°C y 450°C.

20. En estas condiciones, se produce despolimerización parcial de la masa cargada, con formación de ciclopentadieno, de dieno alifático de partida (que puede volver a cargarse en el recipiente de la reacción) y de dímero mixto.

Se observa ausencia casi completa de productos de descomposición de punto de ebullición bajo y de residuos de carbono.

El residuo de la destilación drástica de la masa así tratada puede luego someterse a pirólisis a temperatura supe-



rior a la de la primera pirólisis, y de preferencia comprendida entre 500 y 900°C.

Es posible así una nueva recuperación de los monómeros de partida.

5. El procedimiento puede abreviarse y mejorarse convenientemente cargando directamente en el tubo de pirólisis la masa reaccional sin ninguna separación previa de las fracciones de punto de ebullición bajo.

10. El análisis por cromatografía gaseosa de la masa reaccional así tratada muestra la ausencia completa de dicitropentadieno (que se ha monomerizado a ciclopentadieno) y de la banda correspondiente al compuesto del tipo I, que en parte se ha isomerizado a compuesto II y en parte se ha descompuesto en los monómeros de partida.

15. Según otra característica del procedimiento de acuerdo con este invento, efectuando la reacción en presencia de un exceso de ciclopentadieno y/o dicitropentadieno respecto a la cantidad estequiométrica, se reduce notablemente la cantidad de homodímeros del dieno alifático. Se prefieren las proporciones molares de 2:1 a 5:1 entre el ciclopentadieno (o el dicitropentadieno) y el dieno alifático.
- 20.

25. El exceso de dicitropentadieno existente en la masa reaccional se recupera luego por completo, en forma de ciclopentadieno, en la pirólisis sucesiva. Un exceso de diolcina lineal conduce a una mayor cantidad de los oligómeros corres



pendientes, que son difíciles de pirolizar, lo que disminuye la conversión, por ejemplo, de isopreno a dímero mixto.

- Debe subrayarse que, en las condiciones de síntesis de acuerdo con este invento, se obtienen prácticamente los mismos resultados tanto si se parte de ciclopentadieno como de dicitodopentadieno o de sus mezclas.
- 5.

- Otro hecho importante, por lo que atañe a la economía del procedimiento, es la posibilidad de utilizar fracciones de la destilación de petróleo que contienen uno de los monómeros requeridos para la síntesis o ambos.
- 10.

En este caso es también superfluo la adición de un diluyente extraño.

- La reacción puede efectuarse a la presión atmosférica o también por encima de la presión atmosférica. Es preferible actuar en autoclave, bajo presión autógena. La presión depende en este caso de la temperatura y de la composición de la mezcla reaccional. Por lo general no se sobrepasa de presiones de 20 atmósferas.
- 15.

- Por lo que atañe a los tiempos de reacción, se ha observado que, en las condiciones de síntesis de acuerdo con este invento, bastan tiempos comprendidos entre 30 minutos y 4 horas, cuando la escala de temperatura es de 150 a 250°C.
- 20.

- La conversión de dieno alifático, en las condiciones de reacción preferidas, asciende al 85% al cabo de 30 minutos, y al 96% al cabo de 60 minutos.
- 25.



La reacción puede efectuarse en presencia de un inhibidor de polimerización, para impedir que la diolefina alifática se polimerice. En concepto de inhibidores, pueden usarse el terciobutil-estereol y otros fenoles, como la hidroquinona.

5. El procedimiento puede llevarse a cabo convenientemente tanto por partidas (por ejemplo, en autoclave) como continuamente (por ejemplo, pasando las sustancias de la reacción por un reactor tubular de tamaño apropiado).

10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

E J E M P L O 1

En un autoclave de 3 litros, se introducen bajo nitrógeno 2 g de hidroquinona y 1000 cm³ de benceno.

15. Se calienta el conjunto a 190°C y, cuando se ha llegado a esta temperatura, se cargan 330 g de isopreno (4,85 moles) y 300 g de ciclopentadieno (4,85 moles).

20. Se agita la autoclave a temperatura de 190°-200°C durante 2 horas y 30 minutos. La masa descargada, fría, se somete a destilación, primeramente a presión atmosférica, para eliminar el benceno, y luego en vacío.

Se obtienen así 328 g de fase líquida y 220 g de residuo

En el análisis cromatográfico cuantitativo, la fase líquida aparece constituida por 327,8 g de 6-metil-4,9,7,8-

317809



-tetrahidroindeno, 90 g de homodímeros y 11,2 g de 5-isopropenil-norbornano.

5. Los 220 g de residuo se instilan despacio en un tubo de cuarzo lleno de anillos de cuarzo, que está insertado en una estufa vertical (diámetro del tubo: 3 cm; altura de la empaquetadura: 45 cm). La reacción se efectúa a 400°C, bajo presión de 350 mm de Hg.

Los vapores formados se condensan a la salida del tubo en un recipiente enfriado con metanol e hielo seco.

10. Los 214 g de producto descargado, después de sometidos a destilación, aparecen constituidos por 14,5 g de isopreno, 39 g de ciclopentadieno, 33 g de 6-metil-4,9,7,8-tetrahidroindeno y 127,5 g de residuo.

15. Este residuo se instala despacio en un tubo de cuarzo (de 3 cm de diámetro interno) lleno de hilo de cobre hasta 10 cm de altura, a temperatura de 720-730°C y bajo presión de 2 mm de Hg.

20. Se obtienen 113 g de producto, que contienen 20 g de isopreno, 20 g de ciclopentadieno y 73 g de un líquido de punto de ebullición más alto.

El rendimiento total en metil-tetrahidroindeno respecto al isopreno convertido es, por consiguiente, del 62%.



EJEMPLO 2

En una autoclave de 2 litros se introducen 1 g de hidroquinona y 300 cc de benceno. Se calienta la autoclave a 120°C y, una vez alcanzada esta temperatura, se cargan

5. 80 g de dicitlopentadieno y 82,5 g de isopreno.

Se mantiene la autoclave en agitación a temperatura de 190-200°C durante 2 horas y 30 minutos.

La masa descargada, fría, se destila para eliminar el benceno y luego se introduce a gotas en el tubo que se ha describe en el Ejemplo 1, en las mismas condiciones.

- 10.

De los 160 g de masa cargados en el tubo se obtienen 158 g de una mezcla constituida por 7 g de isopreno, 36 g de ciclopentadieno, 20 g de homodímeros de isopreno, 76,7 g de 6-metil-4,9,7,8-tetrahidroindano y 13,3 g de residuo.

15. El rendimiento de metiltetrahidroindano respecto al isopreno convertido es de 55%.

EJEMPLO 3

En una autoclave de 3 litros se introducen bajo nitrógeno 2 g de hidroquinona y 1200 cc de benceno.

20. Se calienta la autoclave a 190°C y, una vez alcanzada esta temperatura, se cargan 565 g (5,5 moles) de ciclopentadieno y 166 g (2,45 moles) de isopreno.



Se mantiene la autoclave en agitación a temperatura de 190-200°C durante 2.1/2 horas.

La masa descargada, fría, se destila para eliminar el benceno y luego se introduce a gotas en un tubo de cuarzo

5. (de 3 cm de diámetro) lleno de anillos de cuarzo.

La zona de empacadura tiene 75 cm de altura y se calienta por medio de un horno eléctrico vertical. La reacción se efectúa a temperatura de 400°C y bajo presión de 350 mm de Hg.

10. De los 529 g de masa cargados en el tubo se obtienen 594 g de una mezcla constituida por 17 g de isopreno, 243,8 g de ciclopentadieno, 20 g de homodímeros de isopreno, 198 g de 6-metil-4,9,7,8-tetrahidroindano y 45,2 g de residuo.

15. El rendimiento de metil-tetrahidroindano respecto al isopreno convertido es del 67%.

EJEMPLO 4

En una autoclave de 2 litros se introducen bajo nitrógeno 1 g de hidroquinona y 590 cc de benceno.

20. Se calienta el conjunto a 190°C y, una vez alcanzada esta temperatura, se cargan 238 g (3,6 moles) de ciclopentadieno y 49 g (0,72 moles) de isopreno.

Se mantiene la autoclave en agitación a temperatura de 190 a 200°C durante 2 horas y 30 minutos.



La masa descargada, fría, se destila para eliminar el benceno y luego se introduce a gotas en un tubo de cuarzo calentado eléctricamente.

5. La altura de la empuñadura y las condiciones de presión y temperatura son idénticas a las que se han descrito en el Ejemplo 3.

10. De los 235 g de masa cargados en el tubo se obtienen 280 g de una mezcla constituida por 4,7 g de isopreno, 185,5 g de ciclopentadieno, 3,74 g de homodímeros de isopreno, 67 g de 6-metil-4,9,7,8-tetrahidroindeno y 18,76 g de residuo.

El rendimiento de metiltetrahidroindeno respecto al isopreno convertido es del 74%.

EJEMPLO 5

15. En una autoclave de 2 litros se introducen bajo nitrógeno 1 g de hidroquinona y 590 cc de benceno.

Se calienta el conjunto a 190°C y, una vez alcanzada esta temperatura, se cargan 237 g (1,795 moles) de dicitlopentadieno y 49 g (0,72 moles) de isopreno.

20. Se mantiene la autoclave en agitación a temperatura de 190 a 200°C durante 2 horas y 30 minutos.

La masa descargada, fría, se introduce despacio, a gotas, en un tubo de cuarzo calentado eléctricamente.



La altura de la empaquetadura y las condiciones de temperatura y presión son idénticas a las descritas en el Ejemplo 3.

De los 794 g de masa cargados en el tubo se obtienen 735 g de una mezcla constituida por 510 g de benceno, 1,5 g de isopreno, 170 de ciclopentadieno, 10,3 g de homodímeros de isopreno, 70 g de 6-metil-4,9,7,8-tetrahidroindeno y 23 g de residuo.

El rendimiento de metiltetrahidroindeno respecto al isopreno convertido es del 74%.

10. EJEMPLO 6

En una autoclave de 1 litro, que contiene 1 g de hidroquinona y calentada previamente a 190C, se introducen 129 g de ciclopentadieno y 200 g de una fracción C₅ de destilación de petróleo, que contiene 56,7 g de isopreno.

15. Se mantiene la autoclave en agitación a temperatura de 190 a 200°C durante 2 horas y 30 minutos.

La masa descargada, fría, se introduce despacio, a gotas, en un tubo de cuarzo calentado eléctricamente.

20. La altura de la empaquetadura, las condiciones de temperatura y presión y las modalidades de operación son idénticas a las que se han descrito en el Ejemplo 3.

De los 320 g de masa cargados en el tubo se obtienen 309 g de una mezcla que contiene 69 g de 6-metil-4,9,7,8-tetrahi-



droindano y 19 g de residuo.

El rendimiento de metiltetrahidroindano respecto al isopreno cargado es del 61%.

E J E M P L O 7

5. En una autoclave de 3 litros se introducen bajo nitrógeno 1 g de hidroquinona y 1000 cc de benceno.
Se calienta el conjunto a 190°C y, una vez alcanzada esta temperatura, se cargan 264 g de ciclopentadieno y 330 g de dimetilbutadieno.
10. Se mantiene la autoclave en agitación a temperatura de 190 a 200°C durante 3 horas y 30 minutos.
La masa descargada, fría, se somete a destilación, primeramente a la presión atmosférica, para eliminar el benceno, y luego en vacío.
15. Se obtienen así 351 g de fase líquida y 263 g de residuo. La fase líquida aparece constituida por dicitropentadieno (66 g), 5,6 dimetil-4,9,7,8-tetrahidroindeno (188 g) y homodimero de dimetilbutadieno (77 g).
Los 263 g de residuo se introducen despacio, a gotas, en un tubo de cuarzo calentado eléctricamente.
20. La altura de la empaquetadura, las condiciones de temperatura y presión y las modalidades de operación son idénticas a las que se han expuesto en el Ejemplo 5.



Se recogen 55 g de ciclopentadieno, 25 g de dimetilbutadieno, 24 g de 5,6-dimetil-4,7,8-tetrahidroindano, 16 g de homodímero de dimetilbutadieno y 139 g de residuo.

EJEMPLO 8

5. En una autoclave sacudidora de acero inoxidable, que tiene 250 cc de volumen, se introducen 100 g de fracción C₅ de destilación de petróleo y 0,05 g de tercibutil-catoccol. Se lleva rápidamente la temperatura hasta 200°C y se prosigue la reacción a esta temperatura durante 2,1/2 horas.

10. Luego se enfría rápidamente la autoclave hasta -40°C y se vierte su contenido en un recipiente enfriado a -60°C.

El análisis por cromatografía gaseosa de los productos de partida y los productos finales se exponen en la Tabla 1.

EJEMPLO 9

15. En la misma autoclave del Ejemplo 1 se introducen 100 g de fracción C₅, 0,05 g de tercibutil-catoccol y 6,8 g de ciclopentadieno. La proporción molar entre el isopreno y el ciclopentadieno (en forma de monómero o de dímero) es de 1:1. A continuación se procede como en el Ejemplo 7. El

20. análisis de los productos figura en la Tabla 1.

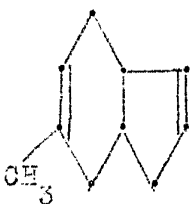

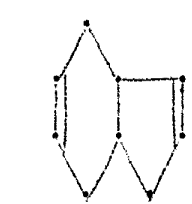


TABLA I

	Ejemplo 7		Ejemplo 8	
	g ^o antes de la reacción	g ^o despus de la reacción	g ^o antes de la reacción	g ^o despus de la reacción
5. Hidrocarburos saturados provistos de 4 a 6 átomos de carbono	37,6	36,9	33,7	33,9
Compuestos olefínicos provistos de 4 a 6 átomos de carbono	33,9	34,1	31,1	31,3
10. butadieno	2,3	0,2	2,1	0,2
piperileno	8,1	3,1	8,15	3,3
isopreno	13,2	0,8	12,1	0,3
1-4-pentadieno	0,7	0,3	0,64	0,3
ciclopentadieno	4,4	0,1	4,4	0,1
15. dímeros de isopreno	-	2,5	-	2,7
dímeros de ciclopentadieno	-	0,6	8,2	1,8



TABLA I (continuación)

	Ejemplo 7		Ejemplo 8	
	g% antes de la reacción	g% después de la reacción	g% antes de la reacción	g% después de la reacción
5. 5-metil-tetrahidro-indeno				
	-	5,0	-	9,5
10. 4-metil-tetrahidro-indeno				
	-	1,2	-	2,5
15. tetrahidroindeno				
	-	0,6	-	1,2
20.				



= 18 =

317809

EJEMPLO 10.

5. En una autoclave de 1 litro, se introducen bajo atmósfera de nitrógeno 1 g de hidroquinona y 317 cc de benceno. Se calienta el conjunto a 190°C y, una vez alcanzada esta temperatura, se agregan 54 g de butadieno y 132 g de dicitlopentadieno. Luego se mantiene la autoclave en agitación, a temperatura de 190-200°C, durante 2 horas y 30 minutos.

10. La masa descargada se destila, primeramente bajo presión atmosférica, a fin de eliminar el benceno, y luego a 20 mm de Hg. Se obtienen 80 g de una fase líquida (de punto de ebullición 40-70°C) y 100 g de un residuo de punto de ebullición elevado. La fase líquida contiene 4,9,7,8-tetrahidroindeno (48 g), vinilciclohexeno (7,2 g), dicitlopentadieno (15 g) y 2-vinil-norborneno (5 g).

20. Los 100 g de residuo de punto de ebullición elevado, obtenidos después de la destilación de la fase líquida se introducen a gotas en un tubo de cuarzo caldeado eléctricamente. Las condiciones de la pirólisis son las mismas que se han descrito en el ejemplo 3. Se obtienen 95 g de producto, constituido por 35 g de ciclopentadieno y 60 g de residuo de punto de ebullición elevado.



= 19 =

317809

EJEMPLO 11.

5. Se efectúa la codimerización como en el ejemplo 5. El producto de reacción bruto se introduce a gotas en un tubo de cuarzo cuya porción inferior está provista de un refrigerador unido a dos recipientes conectados en serie.

10. El segundo recipiente comunica con una bomba de vacío. La pirólisis se efectúa a 400°C y 350 mm de Hg. El refrigerador y el primer recipiente se mantienen a 85°C por medio de circulación de agua caliente, mientras que el segundo recipiente se refrigera a -78°C. La composición (en porcentaje de peso) de la mezcla recogida en los dos recipientes es como sigue:

	metilte- trahidro- indeno	ben- ceno	ciclo- penta- dieno	dímeros de iso- preno	poli- meros	iso- preno
15. primer re- cipiente	40	39,7	0,4	5,9	14	0
segundo re- cipiente	0.65	71.8	27,2	0,12	0	0,25

Producto recogido en el primer recipiente 165 g
 " " " " segundo recipiente 620 g



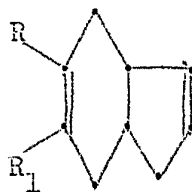
317809

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 20.661/64 del 25 de Septiembre de 1964.

5. 1. Un procedimiento para la síntesis de hidrocarburos bicíclicos insaturados, con núcleos condensados, de la fórmula general

10.



15.

donde R y R₁ (que pueden ser iguales o diferentes) son átomos de hidrógeno o grupos metílicos, por codimerización de ciclopentadieno (o de dicitlopentadieno o de mezclas de ciclopentadieno y dicitlopentadieno) con una diolefina acíclica conjugada, elegida entre el butadieno, el isopreno y el dimetilbutadieno, procedimiento que se caracteriza en que:



5. (a) la reacción se efectúa en presencia de un disolvente,
(b) los monómeros que han de codimerizarse se introducen en un recipiente de reacción precalentado a temperatura comprendida entre 80 y 250°C, y preferentemente entre 150 y 250°C,
(c) los productos formados durante la reacción se someten a hidrólisis a temperatura comprendida entre 300 y 900°, con lo que se obtienen de nuevo los monómeros de partida junto con los codímeros.

10.

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción por un tiempo comprendido entre 30 minutos y 4 horas.

10.

3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

15.

4. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción bajo presión atmosférica o bajo presión elevada.

5. Un procedimiento como se define en una o más de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por usarse como reactivo ciclopentadieno y/o dicitlopentadieno y por efectuarse la reacción en presencia de un exceso de este monómero



respecto a la cantidad estequiométrica, prefiriéndose las proporciones molares de 2:1 a 5:1 entre dichos dienos y la diolefina acíclica.

5. 6. Un procedimiento como se define en una o más de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que, después de una primera pirólisis a temperatura comprendida entre 300 y 500°C, el residuo de destilación de la masa pirolizada se somete a una segunda pirólisis, de preferencia comprendida entre 500 y 900°C.

10.

7. Un procedimiento para la síntesis de hidrocarburos bicíclicos insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veintidos páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de septiembre de 1965.

p. a. JAIME ISERN

p. p.