

MP/.

318745



memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Scholven-Chemie Aktiengesellschaft
(sociedad alemana)

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Gelsenkirchen-Buer (Alemania)
Dorstener Str. 227

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3-CIAN-3.5.5-TRIME-
TILCICLOHEXANONA DE ISOFORONA Y ACIDO CIANHIDRICO"

INVENTORES:

D. Karl Schmitt, D. Josef Disteldorf, D. Werner Hübel y
D. Klaus Rindtorff.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente alemana Sch 36.014 IVb/12o del 24 de
Octubre de 1.964.

318745

21 OCT 1965



- 1 -

1
Es conocido preparar nitrilo de ácido carbo-
xílico de dihidroisoforona (3-cian-3.5.5-trimetil-1-ciclo-
hexanona) por reacción de isoforona y ácido cianhídrico en
presencia de catalizadores fuertemente alcalinos que forman
5 cianidionas.

Originalmente se propuso dejar reposar varios
días a temperatura ambiente, una mezcla de cantidades equi-
molares de ácido cianhídrico, isoforona, cianuro sódico y
acetato sódico en solución acuosa-metanólica. Después de ela-
10 boración destilativa se obtiene el nitrilo de ácido carbo-
xílico de dihidroisoforona con una reacción de isoforona de
65% en un rendimiento de 75%. Es evidente que tal manera de
trabajar no entra en consideración para un procedimiento téc-
nico.

15 Semejantemente se pensaban también para empleo
en el laboratorio las propuestas de dejar isoforona y ácido
cianhídrico, en presencia de 0,1 mol. de cianuro sódico por
mol. de isoforona en solución acuosa-metanólica, a tempera-
turas entre 45-60°C y tiempos de reacción de 10-20 horas,
20 consiguiéndose rendimientos entre 75 y 85%.

Según otra propuesta conocida se ejecuta la
-reacción de cetonas cíclicas de olefina para obtener las
correspondientes cianocetonas alicíclicas en un alcance de
temperaturas más elevado esencialmente, esto es entre 125
25 y 275°C, preferentemente entre 150 y 250°C. La reacción se
efectúa en presencia de catalizadores, que forman cianidio-
nas fuertemente alcalinas, que deben añadirse en cantidades

318745

2



- 2 -

1
entre 0,1 y 20% de peso, referido al peso total de los parti-
cipantes en la reacción. Este procedimiento se realiza con
preferencia discontinuamente, colocándose previamente en un
recipiente calentable una parte de la cetona junto con el
5 catalizador. A esto se agrega una mezcla de ácido cianhí-
drico y cetona. La velocidad de adición se ajusta de tal ma-
nera, que se conservan condiciones constantes de reacción y
concentraciones iguales de ácido cianhídrico. Las temperatu-
ras fuera del alcance arriba indicado suministran en ello
10 resultados insignificantes o indeseados. La reacción puede
ejecutarse con adición de un disolvente fuertemente polar.
Así se obtiene, por ejemplo, de isoforona y ácido cianhídri-
co en dimetilacetamida y en presencia de 1,15% de peso de
carbonato potásico a 160-175°C, en un rendimiento (producto
15 crudo) de 70,5% de la teoría, de nitrilo de ácido carboxí-
lico de dihidroisoforona.

Finalmente es conocido conducir una mezcla
de isoforona y ácido cianhídrico sobre un catalizador alcal-
lino aplicado sobre soportes sólidos, introduciéndose el
20 ácido cianhídrico en una cantidad, que no sobrepasa aproxi-
madamente 10% de peso de la mezcla total empleada. Este pro-
cedimiento de lecho sólido totalmente continuo, que trabaja
de 50 a 350°C, permite rendimientos superiores al 90% de
nitrilo de ácido carboxílico de dihidroisoforona.

25 Ahora se ha hallado que puede prepararse ni-
trilo de ácido carboxílico de dihidroisoforona en rendimien-
to muy elevado (superior a 95%) con tiempos de reacción cor-

318745

21 OCT 1966

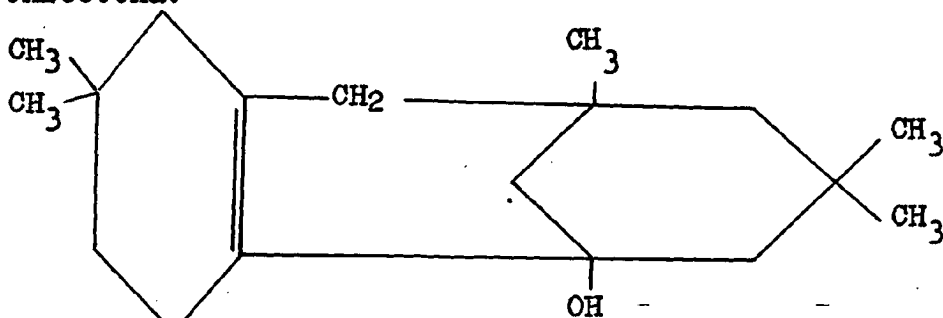


- 3 -

1

tos y evitando ampliamente reacciones secundarias, si se re-
baja el contenido del catalizador (contenido de álcali) de
la mezcla de reacción frente a las propuestas anteriores,
es decir que el catalizador se introduce en cantidades meno-
5 res de aproximadamente 10^{-1} hasta aproximadamente $10^{-3}\%$ de
peso, referido a la mezcla de reacción.

Aparte del hecho de que en concentraciones
bajas de álcali se reduce el peligro de la polimerización
de ácido cianhídrico, también se evitan ulteriores reaccio-
10 nes secundarias. La isoforona, en presencia de álcali, según
la temperatura, forma diferentes productos de condensación,
respectivamente de adición. Así por ejemplo se hace reaccio-
nar isoforona a temperaturas por encima de 80°C y con concen-
traciones más altas de álcali para obtener la siguiente hi-
15 droxicetona:



20

Esta diisoforona, sin embargo puede formarse
también en una concentración baja de álcali, por ejemplo,
de $0,1\%$ de peso, en condiciones, como las requeridas para
la reacción con ácido cianhídrico, todavía en rendimientos
25 hasta 30% . En reacciones discontinuas de isoforona y ácido
cianhídrico, por lo tanto, es conveniente añadir, también
en los contenidos bajos de álcali aquí propuestos, a cada

318745

21 OCT 1953



- 4 -

1

carga, después de la adición del catalizador, todavía antes del calentamiento a la temperatura de reacción, una cantidad de ácido cianhídrico, equivalente al álcali, para rechazar todavía más la reacción secundaria hacia la diisoforona. En el procedimiento continuo se hacen supérfluas tales medidas.

5

10

15

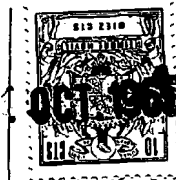
20

La reacción puede ejecutarse en presencia de disolvente. Otra ventaja del presente invento, sin embargo, reside en que a las bajas concentraciones de catalizador propuestas, también en ausencia de un disolvente, se garantiza en todo tiempo la homogeneidad de la mezcla de reacción, que es especialmente importante para una conformación continua del procedimiento. En el caso de concentraciones más elevadas de catalizador puede alcanzarse una mezcla homogénea sólo por adición de un disolvente, respectivamente de una mezcla de disolvente. Si se renuncia a la adición de un disolvente, en los casos últimamente citados se obtiene en la superficie de los cianuros no disueltos, centros activos de elevada alcalinidad que conducen en grado especial a las indeseadas reacciones secundarias ya mencionadas arriba. Eventualmente pueden emplearse también excesos de isoforona, que entonces actúan como disolventes.

25

La isoforona usual en el comercio, por razones de equilibrio, contiene hasta 10% del isómero de combinación de la β -isoforona (3.5.5-trimetilciclohexeno-(3)-on-(1)). A temperaturas más altas, en presencia de álcali, se efectúa muy rápidamente el establecimiento del equili-

318745



- 5 -

1 brio, de modo que en la reacción con ácido cianhídrico tam-
bién se hace pasar la parte β β isoforona en la deseada
3-cian-3.5.5-trimetilciclohexanona. Se ha demostrado que
también con las cantidades de catalizador aquí propuestas
5 se alcanza una reacción de la β - isoforona.

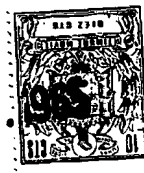
Las temperaturas requeridas para la reacción
están situadas entre aproximadamente 80 y 250°C, preferen-
temente entre aproximadamente 110 y 200°C. El procedimien-
to puede ejecutarse con cantidades aproximadamente iguales,
10 a presión normal, a presión aumentada o reducida. Se trata-
rá de obtener en muchos casos una infrapresión en las reac-
ciones con ácido cianhídrico. En el caso de que sea desea-
ble una sobrepresión se recomienda producirla por un gas
inerte (por ejemplo nitrógeno).

15 Como catalizadores son adecuadas fundamen-
talmente todas las sustancias básicas que, en las condicio-
nes de reacción, forman cianidionas con ácido cianhídrico.
Son especialmente adecuados cianuros de álcali, hidróxidos
de álcali y alcohólatos de álcali. Por razón de la homogenei-
dad de la mezcla de reacción alcanzada en el presente inven-
to, el procedimiento es especialmente adecuado para un tra-
20 bajo continuo.

El adjunto esquema del curso de la reacción
muestra en ejecución, a título de ejemplo, la conformación
25 de una instalación, que trabaja continuamente.

Isoforona y ácido cianhídrico se bombean des-
de los depósitos de reserva A y B al reactor R I. Simultánea-

318745 2100



- 6 -

1 mente se dosifica adicionalmente desde C una solución al 1%
de metilato sódico en isoforona, La relación molar de ácido
cianhídrico : isoforona, aquí adecuadamente no es mayor de
1. La adición de ácido cianhídrico ventajosamente no se efec-
5 túa demasiado rápidamente. La concentración de HCN en la
mezcla de reacción en el reactor R I no sobrepasa adecuada-
mente el valor de 5 g/l. Si se trabaja al vacío o presión
normal, es ventajoso proveer el reactor R I de un refrigera-
dor de reflujo, a través del cual se suministra la isofo-
10 rona, que corre al encuentro de los vapores ascendentes y por
ello impide una salida de ácido cianhídrico. De acuerdo con
las cantidades empleadas, bombeadas de entrada, sobre los
reactores posteriores R II y R III dispuestos en forma de
cascada, cuyos recintos de gas no deben estar en comunica-
15 ción con R I, se extrae constantemente mezcla de reacción y
se suministra a la columna lavadora W. Allí corre, al en-
cuentro del producto de reacción alimentado por debajo, una
solución acuosa ácida, por ejemplo, una solución de HNO_3
de 0,5 a 1%, con la que se lava extrayendo el catalizador
20 básico. Para aumentar la intensidad de lavado, la columna
lavadora eventualmente puede estar llena de cuerpos llena-
dores y/o puede constituirse como columna pulsante. La fa-
se orgánica, que sale en la cabeza de la columna lavadora,
se descompone en tres fracciones en las columnas de desti-
25 lación K I a K III, aportándose la fracción I, una mezcla
de isoforona-agua, de nuevo a la columna lavadora W, y la
fracción II, la isoforona excedente, a través del depósito

318745

2100



- 7 -

1
de reserva A, al reactor R I. En la cabeza de la columna
III resulta nitrilo puro de ácido carboxílico de dihidroiso-
forona. El cetonitrilo obtenido según este invento puede uti-
lizarse para la preparación de diamina y aminoalcoholes,
5 que han encontrado entrada en el sector de los plásticos.

Ejemplos

1.- (Procedimiento discontinuo).

En un reactor de 100 l provisto de agitación
y aireación se carga 50 l de isoforona, 20 ml de ácido cian-
hídrico y 280 ml de una solución metanólica de NaOH. Se ca-
10 lienta el reactor a 150°C y en 4 horas se deja afluir unifor-
memente 12,5 l de ácido cianhídrico. Transcurrido un tiempo
de reacción posterior de 0,5 horas, el producto de reacción
se bombea a través de una columna lavadora llena con ácido
15 nítrico al 0,65% y desde allí se aporta a una columna de des-
tilación. La destilación, al lado de 10,3 kg de isoforona
no reaccionada, suministra 51,7 de nitrilo de ácido carboxí-
lico de dihidroisoforona y 1,6 de residuo. Esto corresponde
a un rendimiento de 96,2%, referido a isoforona reaccionada,
20 y 97,9% referido al ácido cianhídrico empleado.

x 2.- (Procedimiento continuo).

Después de vencido el estado de iniciación de
las fases previas A, B y C en el esquema de curso en el reac-
tor señalado con R I de 100 l, que se mantiene a una tempe-
25 ratura de 140°C, se bombea por hora 8,5 l. de isoforona y
8,0 l de una mezcla de 21,5 l de isoforona y 10,5 l de áci-
do cianhídrico. Al mismo tiempo se dosifica adicionalmente

318745

21 OCT 1954



- 8 -

1
por hora un litro de una solución de 1,22 g de metilato sódico en un litro de isoforona. Esto corresponde a una concentración de catalizador de 0,007 % de peso. Después del paso a través del reactor principal R I con un tiempo medio de permanencia de 4 horas, el producto de reacción pasa a través de los dos reactores posteriores de 30 l, R II y R III de tal modo que se alcance un tiempo posterior de reacción en cada caso de una hora. Seguidamente la mezcla de reacción se añade al pozo de la columna lavadora W, en el que fluye a su encuentro ácido nítrico al 0,65%. La fase orgánica, que sale por la cabeza de la columna lavadora, se divide en la columna de destilación K I en un producto de sumidero y en una mezcla de isoforona-agua, aportándose esta última renovadamente a la columna lavadora W, mientras que el primero se divide en K II y K III en isoforona, nitrilo de ácido carboxílico de dihidroisoforona y un residuo.

5
10
15
20
En la cabeza de la columna K II se obtienen por hora 4,1 kg de isoforona. Esto corresponde a una reacción de 70,1%. El rendimiento de nitrilo de ácido carboxílico de dihidroisoforona, que se extrae en la cabeza de la columna K III, importa 10,9 kg por hora correspondiente a 95,1%, referido a isoforona reaccionada o 98,2% referido al ácido cianhídrico empleado.

25 NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA AUTORIZACIÓN DE LA OFICINA PATENTARIA

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de

318745

21 OCT 1965



- 9 -

1 3-cian-3.5.5-trimetilciclohexanona de isoforona y ácido cian-
hídrico, en presencia de catalizadores alcalinos, caracteriza-
do porque se emplea el catalizador en cantidades menores de
aproximadamente 10^{-1} hasta aproximadamente $10^{-3}\%$ de peso, re-
ferido a la mezcla de reacción.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque se trabaja sin disolvente, eventualmente en
presencia de excedentes de isoforona.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque en el modo operatorio discontinuo se agre-
ga a la mezcla de reacción, antes de calentar a la temperatu-
ra de reacción, una cantidad de ácido cianhídrico equivalente
al álcali.

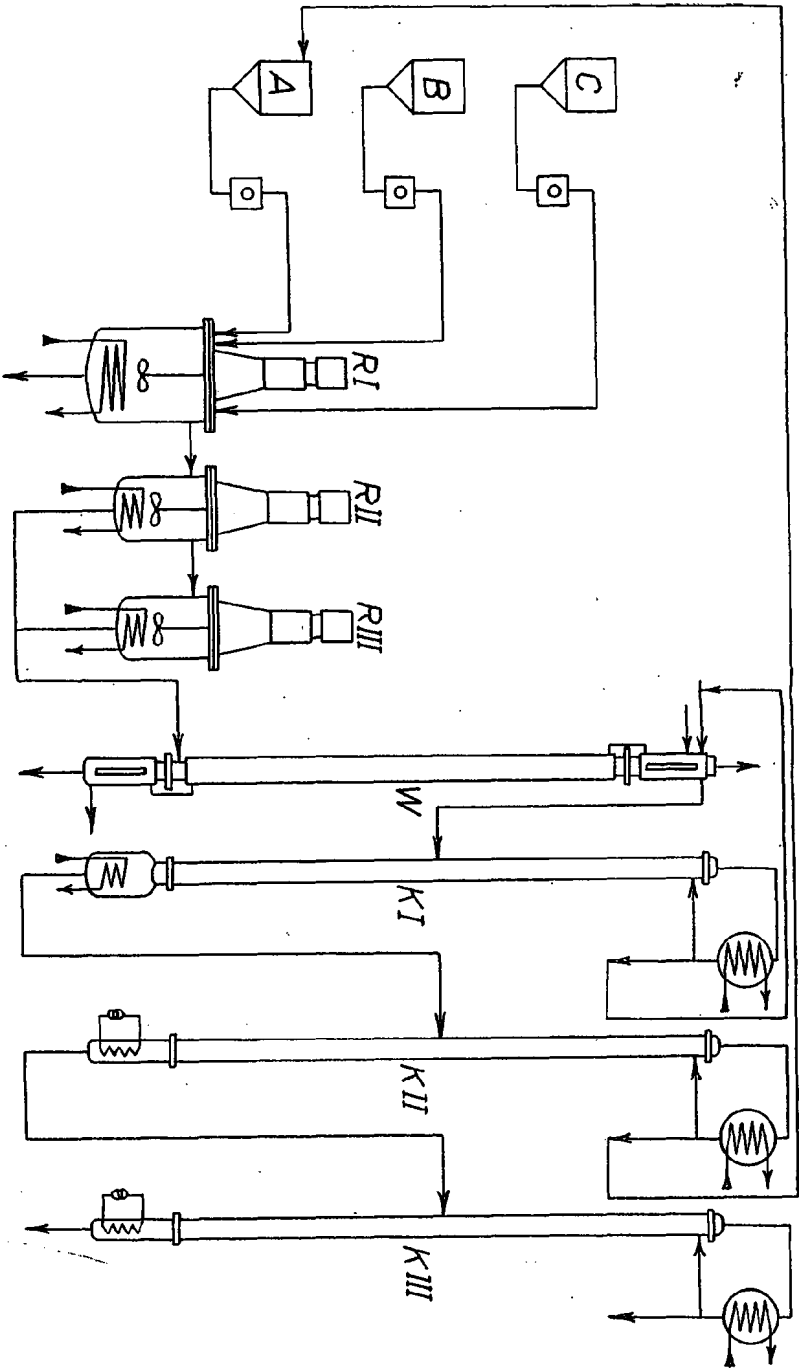
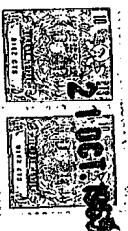
15 4.- Procedimiento para la preparación de 3-cian-3.
5.5-trimetilciclohexanona de isoforona y ácido cianhídrico.
Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva, y se ilustra con los planos que a la misma
se acompañan, la cual consta de nueve hojas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, a 21 OCT. 1965

CARLOS ROSE
[Handwritten signature]

25

318745



ESCALA VARIABLE

