

PATENTE DE INVENCION

332446



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la fabricación de un  $\alpha, \omega$ -hidroxi-  
ácido"

-----

*Solicitante:* COURTAULDS LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
18 Hanover Square, Londres, W.1.,  
Inglaterra.

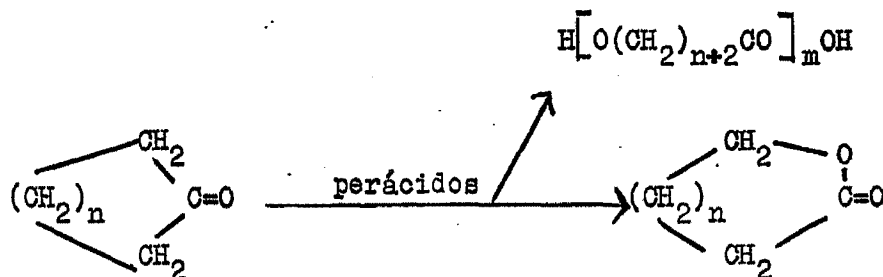
-----

Este invento se refiere a mejoras en la oxidación Baeyer-Villiger de cetonas alicíclicas en  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácidos y sus derivados esterificados, incluyendo lactonas y poliésteres.

5. Esta reacción de Baeyer-Villiger, en lo



que se refiere a cetonas alicíclicas sin sustituir, se resume en las siguientes ecuaciones.



en las que  $m$  y  $n$  son números enteros, habiéndose comprobado la reacción por lo menos para valores de  $n$  entre 1 y 14. El producto lineal,  $\text{H} \left[ \text{O}(\text{CH}_2)_{n+2} \text{CO} \right]_m \text{OH}$ , representa el hidroxilácido simple cuando  $m$  es 1 y un poliéster cuando  $m$  es mayor de 1.

5.

10.

15.

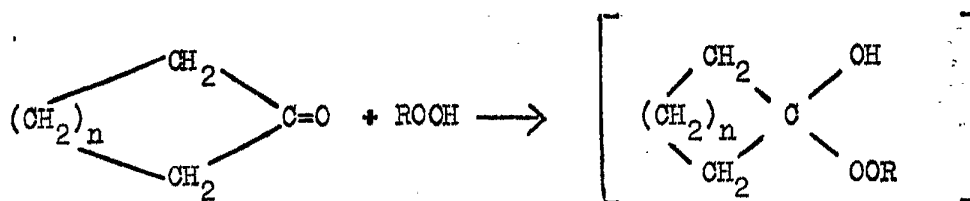
20.

Los perácidos que se han utilizado previamente incluyen a la vez perácidos orgánicos, por ejemplo ácidos peracético, perbenzoico, monoperftálico y permaléico, y perácidos inorgánicos, por ejemplo ácidos permono- y perdisulfúricos. Inevitablemente, la mezcla de reacción agotada contiene, además del producto principal, el residuo ácido de perácido y en una proporción de más de un mol por mol de  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido, incluso bajo las condiciones más favorables. Además, el perácido no puede formarse de nuevo en general del residuo ácido tan económicamente como se puede hacer de otros materiales; por ejemplo, la oxidación de acetaldehído a ácido peracético es más barata que cualquier otro camino que empiece con ácido acético. Una aplicación comercial de la reacción



típica de Baeyer-Villiger, sufriría por lo tanto de una enojosa acumulación de un producto secundario que no podría reciclarse económicamente en el proceso.

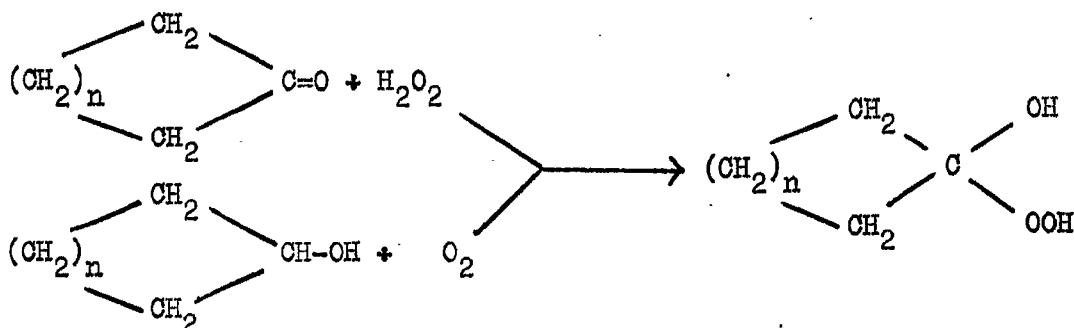
5. El mecanismo generalmente convenido de la reacción, debido a Criegee, se explica en la Pag 75 de "Reacciones Orgánicas" volumen 9, publicado por Wiley en 1957; Un producto intermedio esencial, en la reacción es el 1-hidroxi peréster, ilustrado en la ecuación que sigue



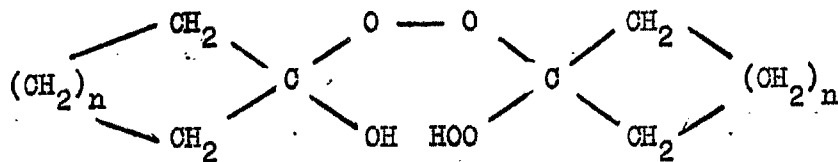
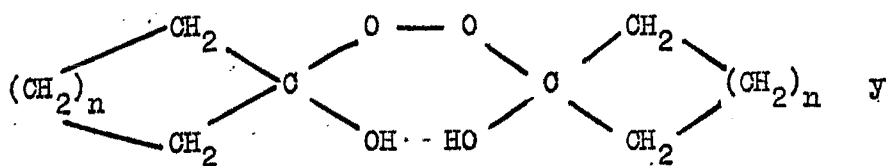
10. en la que ROOH es el perácido.

Se puede preparar el 1-hidroxi-hidroperóxido original de este peréster haciendo reaccionar la cetona con peróxido de hidrógeno o el alcohol correspondiente con oxígeno molecular

15. según las ecuaciones:



En la práctica el producto del proceso es una mezcla en equilibrio del 1-hidroxi-hidroperóxido y sus derivados condensados, incluyendo



La mezcla derivada de la oxidación de ciclohexanol se describió por Brown y colaboradores en J.A.C.S., Volumen 77, páginas 1756-9.

5. La mezcla de peróxidos hecha de esta manera es capaz de transponerse bajo la influencia del calor y opcionalmente en presencia de un catalizador ácido, de la misma manera que el derivado intermedio peréster de la reacción Baeyer-Villiger, produciendo el  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido y sus derivados. Los rendimientos, hasta ahora, han estado sólo entre los límites de 20 a 40 por ciento, basado en el peróxido, pero por lo menos el procedimiento no produce un producto secundario enojoso - eneste caso, el residuo del peróxido reducido es él mismo una cetona que puede volver a ser utilizada en el proceso por reacción con peróxido de hidrógeno o por reducción al alcohol y conversión a peróxido por reacción con oxígeno molecular. Los ácidos heteropolibásicos y sus sales se han propugnado como catalizadores adecuados, y se
- 10.
- 15.

1900



-5-

han empleado como medios para la transposición de solventes inertes incluyendo soluciones acuosas del precursor cetónico de los peróxidos.

- Hemos encontrado que es posible efectuar
5. la reacción de Baeyer-Villiger para obtener excelentes rendimientos, con frecuencia por encima de 70 por ciento molar, de los  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácidos y derivados, basado en el peróxido, sin incurrir en un subproducto que estorbe.
  10. Según el presente invento un procedimiento para la fabricación de un  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido y sus derivados esterificados se compone de calentar por lo menos, hasta 80°C una solución esencialmente anhidra de un peróxido y un catalizador libre de ácido heteropolibásico en un exceso de una cetona alicíclica.
  15. El procedimiento es aplicable en general a la oxidación de cetonas alicíclicas y en particular a ciclobutanona, ciclohexanona, cicloheptanona para producir, respectivamente, ácido 4-hidroxi-butírico, ácido 5-hidroxi-valeriano, ácido 6-hidroxi-caproico, ácido 7-hidroxi-heptanoico y/o los derivados esterificados, lactonas y poliésteres, de cada ácido.
  20. Un ácido heteropolibásico tiene un anión complejo formado por la unión de los anhídridos ácidos  $WO_3$ ,  $MoO_3$  y  $V_2O_5$  con un ácido, cuyo anión suministra el átomo central del anión complejo. La habilidad de actuar como el átomo central en poli-
  25. ácidos es compartida no sólo por los elementos for-
  - 30.



5. madores de ácidos, sino también entre los metales de las series de transición. Por ejemplo los elementos que tienen esta capacidad incluyen Cu, Be, Zn, B, Ac, C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce, Th, N, P, As, Sb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, V, S, Se, Te, Mn, I, Fe, Co, Ni, Rh, Os, Ir, Pt y así están representados los elementos desde el grupo I al Grupo 8 de la Tabla Periódica.

10. Se pueden formar una diversidad de tipos de ácidos heteropolibásicos que varían en la proporción del átomo central al anhídrido complejante; se establecen en la siguiente Tabla I las fórmulas aniónicas de varias especies que contienen tungsteno:

T A B L A I

Número de átomos X : W	Principales átomos centrales (X <sup>n+</sup> )	Fórmulas típicas
1 : 12	P <sup>5+</sup> , As <sup>5+</sup> , Si <sup>4+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> .	$[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{-8+n}$
1 : 11	P <sup>5+</sup> , As <sup>5+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , Fe <sup>3+</sup> .	$[X^{n+}W_{12}O_{42}]^{-12+n}$
1 : 6	Te <sup>6+</sup> , I <sup>7+</sup> .	$[X^{n+}W_6O_{24}]^{-12+n}$
2 : 12	Co <sup>3+</sup> , Ac <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Rh <sup>3+</sup>	$[X^{n+}W_{12}O_{42}]^{-12+2n}$



- Preferimos los ácidos en que la proporción del número del átomo central al átomo característico del anión complejante es de 1:12, porque estos ácidos cristalizan fácilmente y se obtienen fácilmente en un estado puro. Los ácidos en que la proporción es diferente son más difíciles de preparar, en un estado puro y están con frecuencia contaminados con el ácido simple o anhídrido que, en muchos casos, desactiva el ácido complejo heteropolibásico.
- 5.
10. Hemos obtenido consistentemente buenos resultados empleando los 12-tungstohetero-ácidos, en particular ácido 12-tungstofosfórico.
15. El peróxido se elige de las clases (i) peróxido de hidrógeno, de preferencia en solución acuosa concentrada (mayor del 50 por ciento en peso), y (ii) "cetona peróxidos", esto es 1-hidroxicicloalquil hidroperóxidos y bis- y tri-(1-hidroxicicloalquil) peróxidos por ejemplo 1-hidroxiciclohexil hidroperóxido y sus polímeros, siendo conocida la mezcla de equilibrio como "ciclohexanona peróxido".
20. Los residuos de estas cetona peróxidos, después de la reacción con la cetona, son capaces de ser formados de nuevo en peróxidos de una manera usual, evitando con ello la necesidad de acumulación de un subproducto.
25. El peróxido de preferencia es el de la cetona que ha de ser oxidar porque, en este caso, el residuo es la misma cetona y puede ser recirculado como tal en el proceso. Por ejemplo, la ciclohexanona peróxido hecha por la reacción de ciclohexanona y
- 30.



peróxido de hidrógeno o la oxidación en fase líquida de ciclihexanol con oxígeno molecular, puede emplearse en la oxidación de ciclohexanona al ácido 6-hidroxipropiico y sus derivados esterificados, siendo el residuo del peróxido ciclohexanona.

5.

Hemos descubierto que el agua interfiere la reacción y que, en términos sólo de la conversión de peróxido en  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido, es mejor efectuar la reacción en condiciones estrictamente anhidras,

10.

incluso hasta el extremo de eliminar el agua formada durante la reacción. Sin embargo, hemos observado con frecuencia que deshidratar la mezcla de reacción en el curso de ella favorece la autocondensación de la cetona en una reacción secundaria desarrollando

15.

agua. Evitando simplemente condiciones desecantes y permitiendo que el agua de reacción se acumule hasta una proporción de equilibrio de la mezcla de reacción es suficiente para suprimir la reacción secundaria. La proporción de equilibrio alcanza a

20.

un mol de agua por mol de peróxido descompuesto y esta proporción no tiene un efecto marcado en el rendimiento del  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido. El proceso puede funcionar continuamente sin permitir que la proporción de agua aumente de modo significativo

25.

sobre la proporción de equilibrio pasando la mezcla de reacción a través de recipientes de reacción conectados en serie del último de los cuales sale agotado. La mezcla de reacción agotada puede entonces trabajarse para la recuperación del producto, el

30.

exceso de cetona y el residuo del peróxido, si éste

19 OCT



-9-

es diferente de la cetona, siendo desechada el agua en este estadio. De manera alterna, la reacción puede hacerse que se mueva en flujo de tapón a través de un tubo, tratando como antes la mezcla agotada que sale del tubo.

- 5.
- Es posible también reducir la incidencia de polímero de cetona atendiendo a la subcombinación de los reactivos antes de que se forme la mezcla de reacción completa. Por ejemplo, hemos encontrado que calentando la solución sin diluir del catalizador libre de ácido en la cetona favorece la autocondensación de la cetona. Para evitar esto, preferimos formar una solución líquida esencialmente estable del ácido libre en una parte de los reactivos y añadir la solución a la cetona alicíclica o resto de ella, mantenida a una temperatura de por lo menos 80°C y de preferencia 100°C, y si es necesario, añadir el peróxido o resto de él. Cuando el peróxido es el disolvente para el ácido al hacer la solución estable, es necesario que la temperatura de la solución sea menos que aquella a la que el ácido cataliza la descomposición del peróxido y preferimos que la temperatura de la solución no exceda de 30°C. Si se observa la misma limitación sobre la temperatura, es posible diluir la solución peróxido/ácido con una parte de la cetona y añadir esta solución ternaria esencialmente estable al resto de la cetona calentado a una temperatura de por lo menos 80°C. De manera alternativa, el ácido puede disolverse en una parte de la cetona alicíclica. En este caso, la solución
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



es substancialmente estable a temperaturas hasta de 70°C, y el peróxido puede añadirse simultáneamente con la solución al resto de la cetona calentada.

5. La interferencia de agua formada en el proceso y la menos activa interferencia de otros compuestos hidroxílicos, tales como alcoholes, con la reacción principal, puede suprimirse por un exceso de la cetona y preferimos emplear por lo menos 10 moles de cetona por cada equivalente de peróxido.
10. Este exceso de cetona es importante en particular cuando se usan los peróxidos de preferencia, es decir, las peróxi cetona. El método de preferencia para hacer estos peróxidos es la oxidación en fase líquida de un alcohol alicíclico con oxígeno molecular.
15. El estado terminal de esta reacción ocurre cuando se establece un equilibrio metastable en la velocidad de producción y la velocidad de destrucción de peróxidos. Por ejemplo, este equilibrio en la oxidación del ciclohexanol se establece cuando el alcohol contiene sobre 22 por ciento de peróxido de ciclohexano. Para evitar la acumulación de los productos de la descomposición del peróxido, preferimos parar la reacción cuando el contenido de peróxido alcanza como mucho 18 por ciento y de preferencia sólo 15 por ciento de concentración en el alcohol cíclico. El peróxido, se usa, por lo tanto, en forma de una solución en el alcohol que a su vez puede interferir la reacción, pero el exceso de la cetona diluye el alcohol y disminuye su efecto.

30. Cuando se emplea un alcohol en la mezcla

190



de reacción, se recupera una proporción de  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido en forma de su éster del alcohol.

- Hemos preparado peróxido de ciclohexanona por la oxidación en fase líquida de ciclohexanol con oxígeno molecular por el proceso descrito por Brown en el artículo de J.A.C.S. a que nos referimos anteriormente. Ocasionalmente, hemos añadido carbonato de calcio a la mezcla de reacción, según se sugiere en el artículo, para mejorar el rendimiento. Los peróxidos hechos de esta manera, que contienen iones calcio, son menos eficientes que los peróxidos libres de iones metálicos, oxidando la cetona en el procedimiento de este invento. Los tiempos prolongados de reacción y escasos rendimientos de  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácidos y sus derivados eran similares a los que suceden en reacciones en presencia de demasiada agua, o una proporción disminuida del catalizador, e interpretamos la interferencia de agua y la de iones metálicos similarmente a la desactivación del catalizador, en el último caso por formación de sal. Es por esta razón que el catalizador se especifica que sea un catalizador de ácido libre.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La reacción envuelve a las tres especies de compuestos presentes en la mezcla de reacción, a saber, el peróxido, la cetona y el catalizador ácido. Esto se aplica aún cuando el peróxido es una peróxido cetona, aunque este material es capaz por sí mismo de transposición simple a un  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido, bajo otras condiciones. En apoyo de esta afirmación, hemos notado:
- 25.
- 30.



- (i) el rendimiento aumentado y reacción más rápida que acompaña a un aumento de la proporción de cetona al peróxido,
5. (ii) cuando se emplea la peróxi cetona en la oxidación de una cetona diferente, el producto de oxidación de la última predomina en la mezcla de reacción agotada; por ejemplo, una reacción que incluye la peróxi ciclohexanona y ciclopentanona produce principalmente ácido 5-hidroxivaleriánico,
10. (iii) la velocidad de reacción cambia con la cetona, por ejemplo, la ciclohexanona se oxida más rápidamente que la ciclopentanona—este tipo de diferencia se nota en la oxidación típica de Baeyer-Villiger empleando un perácido, donde se sabe que
15. el perácido reacciona con la cetona.

Tomando en consideración estas observaciones, el mecanismo más probable de reacción es que el peróxido y el ácido heteropolibásico forma un peróxido intermedio que oxida a la cetona.

20. La reacción se lleva a cabo de preferencia a una temperatura de por lo menos 80°C y mejor de 100° a 130°C, como se pone de manifiesto en los siguientes Ejemplos, donde las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se especifique de otra manera.
- 25.

Ejemplo 1 -

30. Se calentó a 100°C una solución de ácido 12-tungstofosfórico (0,15 g) en ciclohexanona seca (50 g. 0,15 moles) y se añadió gota a gota con agitación peróxi ciclohexanona disuelta en ciclo-

1900



-13-

hexanol (50 g de él conteniendo 65,5 milimoles de peróxido) mientras se mantenía una temperatura de 100°C. Se continuó el calentamiento hasta que se hubo descompuesto más del 95 por ciento de los

5. peróxidos, según se determinó por titulación iodométrica; se necesitaron 80 minutos y la solución había adquirido para entonces un color rojo oscuro.

Se analizó el producto por cromatografía gaseosa en busca de ciclohexanol y ciclohexanona. Se encontró que no se había formado ciclohexanona alguna durante la reacción. Se determinaron el ácido

10. 6-hidroxicaproico y ácido adípico por un análisis gaseoso cromatográfico separado después de transformarlos primeramente en metil 6-hidroxicaproato y dimetil adipato respectivamente. Este análisis mostró
15. la presencia de 53,0 milimoles de ácido 6-hidroxicaproico (81 por ciento de conversión basado en el ciclohexanona peróxido) y 6 milimoles de ácido adípico.

20. Se repitió la reacción bajo condiciones similares pero variando las cantidades de agua añadida al disolvente ciclohexanona e incluyendo un caso en que la ciclohexanona se reemplazó por agua. Los resultados de estos experimentos se presentan en
25. la siguiente Tabla II:

T A B L A II



Ciclohexanona g.	Agua g.	Duración en horas para 95% de des- composición de peróxidos.	Derivados de ácido hidro- xicaproico Mili moles. por ciento.	Transformación por ciento.	Ácido adípico, milimo- les.	Ciclohexa nona for- mada, milimoles.	Color de la solución.
50	nada	1.3	53	81	6	nada	rojo oscuro
50	1.0	3.0	38	58	4	5	rojo pálido
50	5.0	5.0	24	37	6	26	amarillo pálido
50	10.0	6.5	26	40	7	44	" "
50	25.0	7.5	15	23	7	53	" "
nada	50.0	5.0	nada	-	nada	89	incolora

Ejemplo 2 -

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con proporciones variables de ciclohexanona a peróxi ciclohexanonas; el peso del ácido 12-tungstosfórico era de 0,15 g en cada caso. No se formó ciclohexanona alguna en ninguno de estos experimentos, cuyos otros resultados pertinentes están expresados en la Tabla III que sigue inmediatamente:

T A B L A III



Ciclo- hexanona g.	Hidroperóxido de ciclohexanol, milimoles.	Duración en minutos para 95% de descom- posición de peróxi- dos.	Derivados de ácido hidroxicaproico:	
			milimoles	transformación por ciento
25	46.5	60	18	39
50	47.5	75	36	76
100	46.5	80	42	90
150	49.0	60	47	96

Para demostrar el hecho de que es la cetona (ciclohexanona) que se oxida por los peróxidos para formar el  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácido mejor que el hidroxi ácido se forme por la simple descomposición de los peróxidos disueltos en la cetona, se llevó a cabo el siguiente experimento:

5. Se disolvió ácido 12-tungstosfosfórico (0,15 g) en ciclopentanona (50 g., 0,595 moles) y se calentó la solución a 100°C. Se añadió una solución de ciclohexanona peróxido (50 g. que contienen 49,0 milimoles de peróxidos) y se mantuvo el calentamiento hasta que se hubieron descompuesto 95% de los peróxidos; se necesitaron 70 minutos. El producto contenía 27 milimoles de derivados del ácido hidroxivaleriánico (55 por ciento de transformación basada en la peróxi ciclohexanona) y 10 milimoles de ácido hidroxicaproico (20 por ciento de transformación). No se obtuvo ácido adípico alguno.

19 OCT.



-16-

Se notará que el producto preponderante puede resultar sólo de la oxidación de la cetona, ciclopentanona.

Ejemplo 3 -

5. Se llevó a cabo el procedimiento del Ejemplo 1 en un reactor ilustrado en forma esquemática en el diagrama adjunto. En relación al esquema, se equipa un vaso de reacción 1 con una columna de destilación 2, y una línea de recirculación 3 que  
10. incluye una bomba 4 y un cambiador de calor 5. La línea de recirculación 3 tiene tubos laterales 6 y 7 para la inyección de líquidos. La cabeza de la columna fraccionadora 2 comunica con un condensador 8 a través de una línea 9. Desde el condensador 8,  
15. una línea de condensado 10 comunica con un separador 11 que tiene dos líneas de salida, una línea superior de recirculación 12 que comunica con la cabeza de la columna 2 y una línea de desecho 13 que se extiende desde la base del separador y dispuesto de tal  
20. manera que proporcione una junta de estanquidad líquida de desecho. Una línea extractora 14 que se extiende desde el condensador incorpora una válvula reguladora de presión 15 y una bomba 16 para reducir la presión en el interior del aparato; la válvula de  
25. regulación de presión 15 está dispuesta para ser regulada por una sonda de temperatura 17 dentro del recipiente de reacción 1. Un recipiente de almacenamiento 18 está conectado a través de una línea de drenaje con el recipiente de reacción 1.

30. Para el ensayo, se cargó el recipiente 1



con una solución al 0,3 por ciento de ácido 12-tungstofosfórico en ciclohexanona que estaba calentado a 100°C. Se comenzó la adición de la solución de peróxidos en ciclohexanona (131 milimoles de peróxidos en 100 g de solución) a través del tubo lateral 6 al mismo tiempo que se ponían en funcionamiento las bombas 14 y 16, para que al peróxido en solución estuviese bien mezclado con la solución catalizadora caliente, y se redujo la presión en el aparato a unos 200 mm Hg, estando el valor exacto regulado por la válvula 15 en respuesta a la sonda 17.

Al cabo de poco tiempo, la reacción exotérmica era capaz de mantener la temperatura a 100°C, y se quitó el calentamiento externo. Simultáneamente se comenzó la alimentación de más solución catalizadora (ácido 12-tungstofosfórico en ciclohexanona) a través del tubo lateral 7.

Se mantuvo una temperatura de reacción de aproximadamente 100°C con la asistencia del termostato 5, siendo dictada la presión en el aparato por la bomba 16 en respuesta a la sonda 17. En este momento, el agua formada en la reacción entre los peróxidos y la ciclohexanona estaba presente en cantidades suficientes para formar un azeotropo con ciclohexanona que hervía a unos 60°C a 200 mm Hg.

El azeotropo pasó de la columna fraccionadora 2 al condensador 8, y desde allí, como un líquido, al separador 11 donde se dividió en una capa inferior acuosa que era eliminada intermitentemente



a través de la línea de drenaje 13, y una capa superior, rica en ciclohexanona, que era devuelta a la columna a través de la línea de recirculación 12.

5. El aparato funcionó durante tres horas bajo condiciones de funcionamiento continuo, durante cuyo tiempo la mezcla de reacción agotada era extraída del recipiente de reacción 1 a través de la línea de drenaje 19 al recipiente de almacenamiento 18, a la misma velocidad que los reactivos frescos eran suministrados al interior del recipiente de reacción. El análisis de la solución agotada en el interior del recipiente de almacenamiento mostró que la conversión de peróxidos en ácido 6-hidroxicaproico era de 92 por ciento, conteniendo también la solución 1,1 por ciento de dímero ciclohexanona.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4 -

20. Se añadió una solución de peróxi ciclohexanona en ciclohexanol (50,0 g que contienen 49,1 milimoles de peróxido) con agitación a una solución de ácido 12-tungstosfórico (0,15 g) en ciclohexanona (50,0 g) a 100°C. Después de una hora 97 por ciento del peróxido se había descompuesto. La solución resultante se analizó por cromatografía líquida en gas, y se descubrió que contenía 42,8 milimoles de ácido 6-hidroxicaproico y 4,1 milimoles de derivados de ácido adípico. Así la transformación en ácido 6-hidroxicaproico basado en peróxidos era 87 por ciento. La proporción molar de ácido hidroxicaproico
- 25.
- 30.

19 OCT. 1968



-19-

al ácido adípico era de 10,4:1.

Repitiendo este experimento con 12-tungstofosfato amónico en lugar del ácido 12-tungstofosfórico dió un rendimiento de ácido 6-hidroxicaproico lo que equivalía a una transformación de peróxido del 34 por ciento. Una descomposición sin catalizador ácido dió un rendimiento de ácido 6-hidroxicaproico que equivalía a 38 por ciento de transformación del peróxido.

5.

10.

Ejemplo 5 -

Se disolvió ácido 12-tungstofosfórico (0,15 g) en 10,0 g de ciclohexanona (por análisis 0,099 moles) y 50,0 de peróxi ciclohexanona (que contiene por análisis 0,0535 moles de peróxido y 0,023 moles de ciclohexanona) a temperatura ambiente. Esta solución se añadió a 40,0 g de ciclohexanona (por análisis 0,394 moles) mantenida a 100°C. Se continuó el calentamiento durante 60 minutos al cabo de cuyo tiempo se había descompuesto más del 95 por ciento del peróxido. El análisis de la mezcla de reacción dió los siguientes resultados:

15.

20.

25.

	<u>Por ciento</u>	<u>Moles</u>
Ciclohexanol	37,4	0,373
Ciclohexanona	52,8	0,539
Ciclohexanona dímero	0,07	0,0004
Derivados de ácido hidroxycaproico	5,6	0,0424
Acido adípico	0,30	0,0021
Acido adipaldehídico	0,14	0,0011

30.

La transformación de peróxido en derivados de ácido hidroxycaproico era de 79 por ciento.

19 OCT



-20-

Se había formado muy poco dímero de ciclohexanona, pero había un aumento significativo de contenido de monómero ciclohexanona, correspondiendo a una transformación de ciclohexanona peróxido de 20,5 por ciento.

5.

Ejemplo 6 -

Se disolvió en ciclohexanol (774 g) peróxi ciclohexanona comercial (7,74 g) en un matraz plegado equipado con un agitador, una entrada para oxígeno, un condensador enfriado por agua y una camisa eléctrica de calefacción. Se hizo entrar al matraz una lenta corriente de oxígeno por debajo del nivel de la solución mientras se agitaba rápidamente la solución a temperatura de 120°C. Se mantuvo esta temperatura durante tres horas, después se mantuvo la temperatura a 100°C durante tres horas más. La oxidación se terminó a una temperatura de 95°C por un período de cuatro horas. El análisis demostró que la solución de peróxido contenía 0,127 moles de peróxido por 100 g de solución.

10.

15.

20.

Se mezcló la solución (50 g., 0,0635 moles de peróxido), esencialmente libre de iones metálicos, con ciclohexanona (10 g) conteniendo ácido 12-tungstosfosfórico (0,15 g) disuelto, a temperatura ambiente. Las soluciones combinadas se añadieron gota a gota durante 30 minutos, con agitación, a ciclohexanona (40 g) calentada a 100°C. Se mantuvo la temperatura hasta que más del 95 por ciento del peróxido se había descompuesto. El análisis intermedio de la mezcla de reacción mostró que 40

25.

30.

19 OCT



-21-

- minutos después de la adición de las soluciones combinadas, se había descompuesto el 93 por ciento en peso de los peróxidos y después de 60 minutos la descomposición era completa al 97 por ciento. En
5. este estado la cromatografía gas/líquido demostró que la mezcla contenía 6,55 por ciento (0,0496 moles) de ácido hidroxicaproico correspondientes a una transformación de los peróxidos de 78 por ciento.
10. Cuando hay carbonato cálcico presente durante la oxidación de ciclohexanol, la solución resultante de peróxido contiene hasta 100 partes por millón (p.p.m.) de calcio soluble, probablemente presente como adipato de calcio. Para permitir una demostración estricta de la influencia de iones metálicos polivalentes en el curso de la reacción que entra
15. ña ciclohexanona, se disolvió el adipato de calcio en la solución de peróxido libre de metales de otra manera preparada como se describe anteriormente, para que el contenido de calcio de la solución era
20. de 87 p.p.m. Las fases restantes del procedimiento (disolución en ciclohexanona que contiene ácido 12-tungstofosfórico y adición a ciclohexanona caliente) fueron idénticos a los que ejemplifican el
25. invento. El análisis intermedio de la mezcla de reacción demostró la siguiente proporción de descomposición de los peróxidos (los tiempos se refieren al intervalo que sigue a la formación de la mezcla de reacción final).
- 40 minutos a 100°C      32,5 por ciento de peróxido descom-
30. puesto.

19 OCT



-22-

60 minutos a 100°C 64 por ciento de peróxido descom-  
puesto.

160 minutos a 100°C 92 por ciento de peróxido descom-  
puesto.

5. 240 minutos a 100°C 97 por ciento de peróxido descom-  
puesto.

Se demostró que el producto contenía  
3,95 por ciento de derivados de ácido hidroxicaproico  
(0,0299 moles) correspondientes a un 47 por ciento  
10. de transformación del peróxido.

De estos datos es aparente que, en ausen-  
cia de iones metálicos polivalentes, la oxidación  
de ciclohexanona con peróxido catalizada por un  
heteropoliácido, es a la vez más rápida y más pro-  
ductiva de  $\alpha, \omega$ -hidroxi ácidos y sus derivados es-  
15. terificados.

Ejemplo 7 -

Los detalles de un experimento llevado a  
cabo de la manera descrita en el Ejemplo 1 están es-  
20. pecificados en la columna A de la siguiente Tabla,  
demostrando los detalles de las columnas restantes  
la influencia de agua, y una (F), una reacción sin  
catalizar.

19 OCT



-23-

T A B L A IV

Experimento nº	A	B	C	D	E	F
Acido 12-tungstosfórico (por ciento)	0,15	0.15	0.15	0.15	0.15	-
Tiempo para descomposición de peróxido en 95 por ciento	1.2	3.0	5.0	6.5	7.5	8
Agua (moles/mol de peróxido)	nada	0.85	4.2	8.5	21.2	-
Ciclohexanona (moles/mol de peróxido)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	10.5
<u>Productos</u> (moles/mol de peróxido).						
ácido 6-hidroxicaproico	0.81	0.57	0.36	0.39	0.23	0.38
Acido adípico	0.09	0.06	0.09	0.11	0.11	0.12
Acido adipaldehídico	0.04	0.03	0.04	0.05	0.13	0.09

Se notará que según aumenta el contenido de agua,

5. (i) la velocidad de descomposición de peróxido disminuye,
- (ii) la producción de ácido 6-hidroxicaproico y derivados disminuye, y
- (iii) la producción de ácido adípico y adipaldehídico tiende a aumentar.

10. Se ocasionan los mismos cambios omitiendo el catalizador.



1906



5. (0,15 g) en ciclohexanona (50 g) y se calentó la solución a 100°C. Se añadió gota a gota durante un período de 10 minutos una solución de peróxido de hidrógeno (84,8 por ciento, 2,70 g., 0,0675 moles de peróxido. La reacción era fuertemente exotérmica y fué necesario enfriarla para mantener la temperatura a 100°C. El análisis, 15 minutos después de terminar la adición del peróxido, demostró que se había descompuesto 99 por ciento del peróxido. Se encontró también que la mezcla de reacción contenía:

10.	Acido hidroxicaproico y derivados	12,5 por ciento (74 por ciento de transformación de peróxido)
15.	Acido adípico	Indicios
	Acido adipaldehídico	0,1 por ciento
	Ciclohexanona	75,5 por ciento

Ejemplo 10 -

20. Se utilizó un procedimiento típico para examinar la eficiencia de los ácidos individuales heteropolibásicos. El ácido heteropolibásico (0,15 g) se disolvió en ciclohexanona (10 g) y peróxi ciclohexanona contenido en ciclohexanol (50 g, conteniendo 7,5 g de peróxido). Esta solución se añadió durante 20 minutos a ciclohexanona (40 g) calentada a 100°C. Se mantuvo la temperatura hasta que se hubo descompuesto del 95 por ciento del peróxido. La siguiente Tabla V identifica los ácidos heteropolibásicos individuales y el análisis de las correspon-

25.

30.



dientes mezclas reactivas agotadas, junto con los periodos requeridos para conseguir el grado de descomposición necesario del peróxido.

T A B L A V

Acido heteropolibásico	Período de descomposición del 95 por ciento (minutos)	Porcentaje de conversión molar de peróxido	con Dímero ciclohexanona por ciento	Acido hidroxihidroxi-caproico y derivados	Acidos adípico y adipaldehydico
Acido 12-tungstofosfórico	25	94	3	0.40	
Acido 9-tungstofosfórico (dímérico)	25	70	4	0.42	
Acido 21-tungsto 2 fosfórico	45	57	5	0.15	
Acido 12-tungstobórico	30	75	-	-	
Acido 12-tungstocíncico	30	53	7	0.40	
Acido 12-tungstoaluminico	20	80	7	0.43	
Acido 11-tungstofosfórico (dímérico)	25	74	1	0.40	
Acido tungstosilícico	20	75	3.5	0.34	
Acido tungstoarsénico	20	80	2	0.36	
Acido tungstovanádico	20	74	4	0.16	
Acido 12-tungstoférrico	20	66	4.5	0.32	
Acido 12-tungstocobaltoso	25	56	5	0.42	
Acido 12-tungstoarsenioso	25	54	-	0.50	
Acido tungstovanadofosfórico	20	53	3	0.24	
Acido tungstovanadobórico	20	44	3	0.31	
Acido tungstovanadoarsénico	20	44	3.5	0.28	
Acido 12-molibdofosfórico	20	44.5	1	0.15	

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a cuatro Solicitudes de Patente presentadas en Inglaterra números 44364/65 de 20 de octubre de 1965; 49538/65 de 24 de noviembre de 1965; 9507/66 de 4 de marzo de 1966 y 17659/66 de 22 de abril de 1966 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN  $\alpha, \omega$ -HIDROXI-ACIDO" caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª - Procedimiento para la fabricación de un  $\alpha, \omega$ -hidroxi-ácido y sus derivados esterificados, caracterizado porque comprende calentar hasta por lo menos 80°C y preferentemente de 100 a 130°C una solución de peróxido de hidrógeno o una peróxi cetona, y un catalizador libre de ácido heteropolibásico con un exceso de una aliciclo cetona esencialmente anhidra.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el residuo cetona de la peróxi cetona es similar a la aliciclo cetona.
- 3ª - Procedimiento según las reivindi-



caciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la proporción molar de aliciclo peroxi cetona es por lo menos de 10:1.

5. 4ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador ácido heteropolibásico es un ácido heteropolitúngstico.

10. 5ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador ácido heteropolibásico es ácido hetero-12-túngstico.

15. 6ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque el catalizador ácido heteropolibásico es ácido 12-tungstofosfórico.

7ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la solución está esencialmente libre de iones metálicos polivalentes.

20. 8ª - Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la aliciclo cetona es ciclobutanona, ciclohexanona o cicloheptanona.

25. 9ª - Procedimiento para la fabricación de un  $\alpha, \omega$ -hidroxi-ácido, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

1900



-29-

Esta Memoria consta de veintinueve  
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 OCT. 1900

COURTAULDS LIMITED,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEI  
P. Firmador F. Hernández Ruiz

