

P.- 26.097

OZ 314



344317

Memoria descriptiva

344817

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA **por 20 años**

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG

entidad / ~~de nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zurich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CICLODECEN-(5)-
ONA-(1)" (Clase Internacional G07c)

2.10.67.



El presente invento concierne a un procedimiento mejorado para la preparacion de ciclodecen-(5)-ona-(1) a partir de ciclodecanol-(6)-ona-(1). Este último compuesto es un importante producto intermedio en la síntesis de la omega-caprilactama, susceptible de polimerizarse para formar el Nylon 10. La deshidratación normal de la ciclodecanol-(6)-ona-(1) con agentes de deshidratación convencionales dá muy mal resultado o no se logra de ninguna manera.

Según la patente Belga 619.165, la patente de la República Federal Alemana 1.164.400, la patente Británica 979.889, la patente Francesa 1.325.510, la patente USA 3.254.127 (OZ 213), se conoce un procedimiento para la preparación de ciclodecen-(5)-ona-(1) por calentamiento de ciclodecanol-(6)-ona-(1) en presencia de platino, zinc, hierro, sus óxidos o sales metálicas básicas o mezclas de sales metálicas o sulfato de calcio. Los rendimientos de cetona insaturada que se pueden lograr con estos catalizadores son, sin embargo, relativamente pequeños, y resultan al mismo tiempo, a causa de la tendencia del anillo de ciclodecano a formar derivados bicíclicos, también aquellos subproductos que ya no vuelven a convertirse en la oxiketona y ser devueltos a la reacción en una forma de trabajo continua.

Se ha encontrado ahora, de forma sorprendente, que se puede deshidratar especialmente bien, de la manera deseada, la ciclodecanol-(6)-ona-(1), en fase gaseosa, mediante una forma activa especial del sulfato de calcio en presencia de amoníaco, preferiblemente a 280-300°C. Junto con el producto final, obtenido con altos rendimientos,

2.10.67.



resulta además 1,6-óxidociclodeceno-1, el cual, sin embar-
go, puede ser fácilmente hidratado de nuevo, de manera
conocida, para formar el producto de partida, y puede ser
conducido de nuevo a la reacción de deshidratación. Las
5 hidronaftalinas se forman solo en pequeñas cantidades;
también estas pueden ser convertidas de nuevo en la oxice-
tona. No aparecen en la reacción subproductos indeseables,
tales como derivados bicíclicos. El catalizador binario,
especialmente apropiado para la deshidratación técnica de
10 ciclodecanol-(6)-ona-(1) en fase gaseosa, consiste en una
determinada modificación del sulfato de calcio como cata-
lizador principal en unión con un pequeño porcentaje de
amoníaco gaseoso, el último de los cuales no actúa proba-
blemente como tal, sino indirectamente en forma del 11-aza-
15 biciclo-(4,4,1)-undeceno-1 que se forma con el producto
de partida. La verdadera acción del catalizador debe ser
atribuida probablemente a un aducto de sulfato de calcio
y azabicycloundeceno.

Como catalizador principal, se utiliza sulfato
20 de calcio activo en forma de beta-anhidrita III. Se
obtiene partiendo de tipos de yeso natural lo más puros
posibles, tales como por ejemplo alabastro; el yeso que
contiene dolomita es menos apropiado para esto.

El alabastro granulado es deshidratado por
25 medio de una corriente de aire en primer lugar a aproxi-
madamente 200°C para formar el beta-semihidrato, y después
entre 230 y 250°C para formar la beta-anhidrita III. El
modo de realización del secado es esencial en la prepara-
ción del catalizador. Es importante que con el beta-semi-
30 hidrato obtenido no se introduzca ninguna porción demasia

30
2.10.67.



do grande de alfa-semihidrato. El alfa-semihidrato ya
pierde su agua de cristalización a 170°C., para convertir
se ya a aproximadamente 220°C en la alfa-anhidrita II in-
soluble, y perder de esta manera su actividad de por sí o
5 inherentemente presente, mientras que la transformación
de la anhidrita III en la forma II inactiva sólo tiene
lugar, en el caso del beta-semihidrato, después de 350°C.
(R. Piéce, Bulletin Suisse de Minéralogie et Pétrographie
Vol. 41/2 (1961)). Un sulfato de calcio activo en forma
10 de anhidrita III "soluble" (que consiste especialmente
en beta-anhidrita III) se puede obtener en el comercio
bajo la designación "Sikkon", el cual, sin embargo, osci-
la o varía fuertemente a veces en sus propiedades deshi-
dratadoras.

15 Además del estado cristalográfico del catali-
zador principal, desempeñan un papel decisivo la acidez
o basicidad del mismo. Aditivos ácidos aumentan grandemen-
te la formación de derivados bicíclicos indeseables, mien-
tras que ciertos componentes básicos, tales como hidróxi-
do de calcio o amoníaco gaseoso favorecen ostensiblementen-
20 te la formación de ciclodecen-5-ona-(1). Por ejemplo, un
"Sikkon" tratado con solución de hidróxido de calcio y
subsiguientemente secado, proporciona los rendimientos de
cetona insaturada relativamente altos de 60 a 65%, que
25 pueden ser aumentados más aun por adición de amoníaco.

La adición de amoníaco puede realizarse por
ejemplo bajo presión normal, con ayuda de un gas portador
(por ejemplo nitrógeno). Contenidos de amoníaco inferiores
a 0,1% en peso tienen sólo una limitada actividad, y los
30 superiores a 2% en peso (referido al caudal de oxiketona)

2.10.67.



no son necesarios ni útiles para aumentar los rendimien-
 tos de ciclodecenona. Estos últimos rendimientos son algo
 mayores cuando se trabaja en vacío, que cuando se trabaja
 bajo presión normal con nitrógeno como gas portador; en
 5 cambio, el grado de transformación disminuye más rápida-
 mente con el tiempo.

La oxiketona tratada durante corto tiempo con
 amoníaco gaseoso proporciona un buen rendimiento de ciclo-
 decenona con el sulfato de calcio utilizado según el in-
 10 vento, manifiestamente a causa de la formación de 11-azabi-
 ciclo-(4,4,1)undeceno-1. También yesos naturales que con-
 tienen dolomita, adecuadamente deshidratados, proporcio-
 nan con adición de amoníaco un mayor rendimiento de ciclo-
 decenona que sin adición, en contraposición con lo cual
 15 la adición de amoníaco en la deshidratación de la ciclo-
 decanol-(6)-ona-(1) con otros numerosos catalizadores,
 por ejemplo con sulfato de calcio o amianto, permanece
 completamente inactiva en lo que se refiere a la deseada
 formación de ciclodecenona. Se puede observar un efecto
 20 negativo similar cuando se añade piridina, hidrazina, dió-
 xido de carbono o dióxido de azufre; rendimientos decre-
 cientes de ciclodecenona se corresponden con rendimien-
 tos crecientes de óxidociclodeceno.

Los rendimientos de ciclodeceno-5-ona-1 que
 25 se pueden lograr con el catalizador principal solo, son
 de 40 a 45%, los rendimientos con adición de hidróxido de
 calcio son de 65%, y los obtenidos después de añadir amo-
 níaco son de 80 a 90%. Con el tiempo se observa una dismi-
 nución continua del grado de transformación de la oxice-
 30 tona. No obstante, la capacidad de deshidratación del ca-
 2.10.67.

344817



talizador aumenta de nuevo después de reducir la introducción de amoníaco, mientras que el rendimiento de ciclo decenona disminuye solo lentamente hasta aproximadamente 60%. Por lo tanto, con una concentración de amoníaco de

5 aproximadamente 1% en volumen (referido al N_2) se puede iniciar la deshidratación de la oxiketona con el caudal óptimo, y después se puede dejar disminuir hasta un mínimo aceptable el caudal, de acuerdo con la disminución de la capacidad de deshidratación; subsiguientemente se suspende completamente la adición de amoníaco, o se mantiene

10 a la misma en el valor constante de una concentración mínima de aproximadamente 1% en volumen. Con el catalizador principal solo es posible deshidratar una cantidad de oxiketona aproximadamente 20 veces mayor, con grados de transformación todavía satisfactorios; pero después el grado

15 de transformación disminuye de manera bastante pronunciada o abrupta. Con la adición de amoníaco, la disminución de la actividad es menos fuerte; y además tiene lugar de forma continua. La causa de la pérdida de actividad ha de ser atribuida a la ya citada transformación o transición

20 cristalográfica de la modificación de anhídrido III soluble a la forma II insoluble, que se verifica lentamente a causa de la temperatura relativamente alta que se utiliza.

25 Si se utilizan cantidades de amoníaco superiores a 1% (referidas a la oxiketona), se puede detectar en la mezcla de los productos de deshidratación la base secundaria 11-azabicyclo-(4,4,1)-undeceno-1; su contenido aumenta con la concentración de amoníaco. A. Cope, J. Gotter y G. Roller (J. Am. Chem. Soc. 77, 3590-94 (1955))

30

2.10.67.



indican como punto de ebullición de este compuesto, obtenido por ellos en calidad de subproducto en la hidrogenación de la oxima de 6-hidroxiciclodecanona, el de 79 a 81°C a 3 mm. de Hg. Sin embargo, se puede obtener la base como producto principal introduciendo amoníaco gaseoso en ciclodecanolona-1,6 líquida a 150°C, con un punto de ebullición de 107°C. a 12 mm de Hg. (En aire húmedo o con agua resulta un hidrato blanco bien cristalizado). Si se trata previamente el catalizador principal con 11-azabicyclo-(4,4,1)-undeceno-1 en forma de vapor, el rendimiento de ciclodecenona, que resulta en la deshidratación de la ciclodecanolona-1,6, aumenta inesperadamente hasta aproximadamente el doble, mientras que un tratamiento previo del sulfato de calcio activo con NH_3 influye sobre el catalizador principal de manera que se favorece la formación de 1,6-óxidociclodeceno-1.

El procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de ciclodecen-5-ona-(1) a partir de ciclodecanol-(6)-ona-1 está caracterizado, por lo tanto, porque se calienta ciclodecanol-(6)-ona-(1) en presencia de sulfato de calcio activo y amoníaco gaseoso. El tratamiento de la mezcla de reacción y el aislamiento de la ciclodecen-5-ona-(1) se realizan de manera conocida.

Ejemplo 1

500 g de ciclodecanolona-1,6 son evaporados, procedentes de un recipiente acondicionado a 200°C a la presión normal a través de una corriente de nitrógeno (presión de vapor de la oxiketona a esta temperatura, aproximadamente 55 mm de Hg.). La mezcla gaseosa, mezclada con 0,5% en peso de amoníaco (referido a la oxiketona),

2.10.67.



penetra, a través de una zona de precalentamiento, en un tubo de vidrio, consistiendo el catalizador de deshidratación en 165 mililitros de sustancia de contacto (esencialmente beta-anhidrita-III), a una temperatura de reacción de 290°C. La composición del producto global condensado, en porcentajes por unidad de superficie, determinada por cromatografía gaseosa, con una ocupación o carga del catalizador de 0,66 partes de oxiketona por parte de catalizador y por hora, después de separar 17% de la oxiketona que no ha reaccionado, es de:

Hidronaftalinas	6%
1,6-Oxidociclodeceno-1	31,5%
Ciclodecen-(5)-ona-(1)	62,5%

Ejemplo 2

Procedentes de un pequeño matraz, 5 mililitros de ciclodecanolona-1,6, pasan por destilación, bajo un vacío de 12 Torr, a través de un tubo de vidrio que está llenado con 120 g de anhidrita "soluble" granulada y está calentado eléctricamente hasta 280°C. El caudal de oxiketona es de 2 g por minuto, y el del amoníaco gaseoso es de 0,25 litros por hora. Con un grado de transformación de 60% resultaron los siguientes componentes del destilado, determinados por análisis de cromatografía gaseosa.

1,6-óxidociclodeceno-1	13%
Ciclodecen-5-ona-(1)	87%

Ejemplo 3

A través de un tubo de vidrio de 2 cm de diámetro, que se encuentra en un horno tubular eléctrico a 300°C, que contiene 100 g de beta-anhidrita III como catalizador principal, se hace pasar oxiketona en forma de

30
2.10.67.



vapor bajo un vacío de 15 Torr y con un caudal de 0,5 mililitros por minuto, en presencia de 11-azabicyclo-(4,4,1)-undeceno-1. La cantidad de la base secundaria (punto de ebullición 107°C a 12 mm de Hg) es de aproximadamente 5% en peso con relación a la oxiketona introducida. El contenido de ciclodecen-(5)-ona-(1) del destilado recogido asciende a aproximadamente 70%, mientras que sin adición de base resulta solo aproximadamente 35%. El resto consiste casi exclusivamente en 1,6-oxidociclodeceno-1.

10 Ejemplo 4.

Deshidratación de ciclodecanol-(6)-ona-(1) a 25 Torr con una cantidad de amoníaco de 1% (referido al caudal de oxiketona), utilizando "Sikkon" como catalizador principal.

15 Temperatura: 300°C
Carga: 0,55 partes de oxiketona/parte de catalizador y hora

2.10.67.

2.10.67.

Duración de la deshidratación horas	Grado de transformación de oxicebtona %	Ciclododecenona, % del producto de reacción	Oxidociclododeceno, % del producto de reacción	Ciclododecenona, % del caudal introducido
0,5	68	65	25	42
1	57	68	25	35
1,5	47	72	25	30
2	40	75	25	25
2,5	32	76	24	20
3	25	78	22	18
3,5	20	78	22	15
4	15	79	21	12

1 10 1

344817





La ciclodecen-(5)-ona-(1) obtenida tiene un punto de ebullición de 100 a 103°C a 12 mm de Hg (Bibliografía: 81,5 - 84° a 4,4 - 5 mm de Hg).

5 La hidrogenación con paladio sobre carbón activo (10%) proporciona ciclodecanona con un punto de ebullición de 108°C a 12 mm de Hg y un punto de fusión de 18°C.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el 8 de Septiembre de 1966, bajo el número 12969/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de ciclodecen-(5)-ona-(1) a partir de ciclodecanol-(6)-ona-(1) por deshidratación en presencia de catalizadores, caracterizado porque se calienta ciclodecanol-(6)-ona-(1) en presencia de sulfato de calcio activo y amoníaco gaseoso.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de sulfato de calcio activo se utiliza sulfato de calcio en la forma de beta-anhidrita III.

24
2.10.67.

344817



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de sulfato de calcio activo se utiliza sulfato de calcio en la forma de beta-anhidrita III, tratada con solución de hidróxido de calcio.
- 5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de sulfato de calcio activo se utiliza sulfato de calcio en la forma de beta-anhidrita III tratada previamente con 11-azabicyclo-(4,4,1)-undeceno-(1).
- 10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en lugar de amoníaco se utiliza 11-azabicyclo-(4,4,1)-undeceno-1.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se calienta hasta 280-300°C.
- 15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 y 6, caracterizado porque la deshidratación se realiza en fase gaseosa bajo la presión usual con 0,2 a 2% en peso de amoníaco, referido al caudal o carga de oxice-tona, y con nitrógeno como gas portador.
- 20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la deshidratación tiene lugar en fase gaseosa sin gas portador, bajo presión reducida.
- 9.- Procedimiento para la preparación de ciclodecen-(5)-ona-(1).
- 25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

344817



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

Madrid,

16 OCT. 1967

P. A.

Abierto al Escrito
Por Fianza

344817

G.D.S.
2.10.67.