

757001-7



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN.....

RESIDENCIA: 10 rue du Général Foy, PARIS (8e).....

FRANCIA.-.....

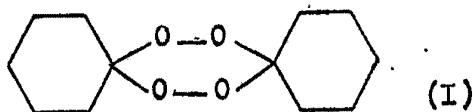
ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE TRANSPOSICION.....

DE PEROXIDOS DE LA CICLOHEXANONA"......

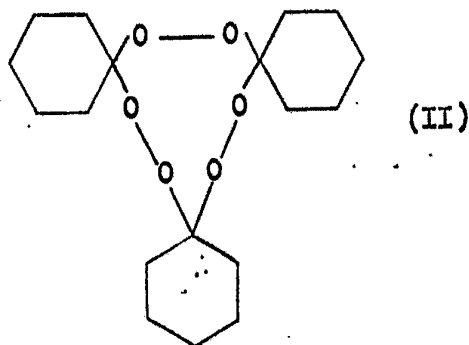
Prioridad: Patente..... francesa..... n.º PV. 108.579 del 31-5-67.



1 El presente invento se refiere a un procedimiento per-
feccionado de transposición de peróxidos de la ciclohexano-
na en derivados del ácido ϵ -hidroxicaproico. En particular
se refiere a la transposición de los peróxidos cíclicos dí-
mero y trímero de la ciclohexanona, de fórmulas (I) y (II),
5



10



15

en ϵ -caprolactona y en ácido ϵ -formiloxicaproico.

20

Se sabe, según la patente francesa de la firma soli-
citante 1.407.154 del 16 de Junio de 1964, que los diver-
sos peróxidos de la ciclohexanona reaccionan en presencia
de ácido fórmico concentrado, en ausencia de acidez mine-
ral, para dar la ϵ -caprolactona y el ácido ϵ -formiloxi-
caproico. Su reactividad depende de su estructura y, en el
caso de los peróxidos cíclicos (I) y (II) descritos ante-
riormente, que son relativamente inertes, es necesario en
la práctica operar a una temperatura relativamente elevada
de 60° a 100°C.

25

30

Pero como ya se sabe estos peróxidos cíclicos son po-
co solubles en medio fórmico y pueden ser extraídos con
gran facilidad por disolventes no polares, no miscibles en
este medio, propiedad que está puesta a contribución en la



-7

1 demanda del certificado de adición PV 48.652 a la patente
francesa 1.383.557 de la firma solicitante.

5 Estas dos propiedades actúan desfavorablemente cuando
se desea determinar los peróxidos contenidos en solución en
un disolvente no polar, como un hidrocarburo, transformándo-
los en derivados de ácidos ϵ -hidroxicaproicos. En efecto,
al poner en contacto estas soluciones con el ácido fórmico,
incluso a la temperatura de ebullición del sistema, se lo-
gra únicamente una transformación extraordinariamente lenta
10 de los peróxidos, debido a que éstos son muy poco solubles
en el ácido fórmico y su concentración en la fase reactiva
es, en consecuencia, muy baja. Es pues necesario evaporar
el disolvente, antes o durante el tratamiento con el ácido
fórmico, para que se logre una solubilización eficaz de los
15 peróxidos en la fase fórmica, lo que resulta costoso y pue-
de presentar algunos riesgos.

La firma solicitante ha descubierto que la adición
al ácido fórmico de una pequeña cantidad de ácido mineral
u orgánico fuerte permite acelerar considerablemente la
20 transposición de los peróxidos de la ciclohexanona y efec-
tuarla a la temperatura ambiente en un tiempo breve, inclu-
so en medio heterogéneo donde los peróxidos se encuentran
disueltos preferentemente en la fase líquida no polar.

El presente invento, debido a los trabajos de los
25 Sres. Arsène ISARD y Francis WEISS, se refiere pues a un
procedimiento de transposición de peróxidos de ciclohexano-
nas, más particularmente de los peróxidos cíclicos de fór-
mulas I y II, en ϵ -caprolactonas y en ácidos ϵ -formiloxi-
caproicos, procedimiento que consiste en poner en íntimo
30 contacto a una temperatura comprendida entre unos 0 y 40°C



- 7

1 los citados peróxidos, disueltos previamente en un disolven
te no polar inerte, con soluciones de ácido fórmico con me-
nos del 25 % de agua, que contienen una pequeña cantidad
de un ácido mineral u orgánico fuerte, decantar seguidamen-
5 te las fases no miscibles y extraer de la solución fórmica
la ϵ -caprolactona y el ácido ϵ -formiloxicaproico produci-
dos.

El disolvente no polar, inerte frente al ácido fór-
mico y no miscible con éste, puede seleccionarse entre los
10 hidrocarburos saturados, tal como las parafinas lineales o
ramificadas de 5 a 12 átomos de carbono aproximadamente, o
los cicloalcanos, como el ciclopentano, el ciclohexano y el
ciclodecano. Igualmente son adecuados los hidrocarburos aro-
máticos, como el benceno, el tolueno, los xilenos, o los
15 disolventes halogenados como el tetracloruro de carbono.

No es crítica la concentración de los peróxidos en
esta solución. A título indicativo las concentraciones pon-
derales pueden en la práctica hallarse comprendidas entre
el 2 y el 25 % en peso respecto a la solución.

20 El ácido fórmico debe ser concentrado y contener me-
nos del 25 % de agua. Los resultados mejores se obtienen
con ácido fórmico del 98-99 %. Se emplea un exceso molar
respecto al oxígeno peroxídico de los peróxidos, es decir,
una relación de por lo menos 2 moles por átomo-gramo de oxí-
25 geno peroxídico. Una cantidad menor alargaría enormemente
la duración de la transformación y disminuiría el rendimien-
to.

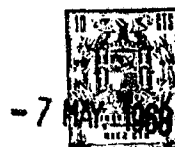
No existe un límite superior impuesto para la canti-
dad de ácido fórmico. Si la solución fórmica resultante del
30 procedimiento ha de tratarse para recuperar los derivados



1 del ácido ϵ -hidroxicaproico producidos, no es aconsejable
sobrepasar los 10 moles de ácido fórmico por átomo de oxí-
geno peroxídico, con el fin de que no resulten soluciones
demasiado diluídas. Pero, según las circunstancias, se pue-
5 de rebasar ampliamente este valor y utilizar hasta 100 mo-
les de ácido fórmico por átomo de oxígeno peroxídico, cuan-
do, por ejemplo, debe volverse a utilizar la solución fór-
mica resultante, sin separación inmediata de sus constituyen-
tes, o juntarse con otra mezcla de la misma naturaleza con
10 miras a un tratamiento de separación común. En este caso,
cabría, eventualmente, neutralizar la fuerte acidez del ca-
talizador ácido existente.

El ácido mineral u orgánico fuerte se selecciona pre-
ferentemente entre los ácidos sulfúrico, fosfórico, clorhí-
15 drico, metansulfónico, etansulfónico o p-toluensulfónico.
Se utiliza de un 0,25 a un 5 % en peso con respecto al áci-
do fórmico.

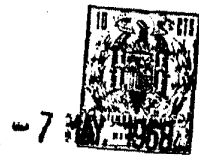
Las soluciones de peróxidos de ciclohexanona pueden
prepararse por disolución de los peróxidos cristalizados en
20 el disolvente no polar. También pueden proceder de una ope-
ración de extracción de estos peróxidos de un medio donde
son perjudiciales. Un caso de este tipo se describe, por
ejemplo, en la patente francesa 1.385.557 y en la solicitud
del primer certificado de adición PV 48.652 del 7 de Febre-
25 ro de 1966 a nombre de la firma solicitante, donde se ex-
trae con un disolvente una pequeña cantidad de subproductos
constituídos por peróxidos del medio de preparación de
 ϵ -caprolactona, resultante de la reacción a baja tempera-
tura de la ciclohexanona con una mezcla de peróxido de hi-
30 drógeno y ácido fórmico.



1 Cuando se opera en forma discontinua, el tratamien-
to se efectúa en un recipiente provisto de agitación mecá-
nica eficaz, por ejemplo una turbina o una bomba de circula-
ción, así como de un dispositivo de refrigeración que ex-
5 trae las calorías liberadas durante la reacción.

 Si se trabaja en forma continua se puede operar en
paralelo en una serie de reactores con agitación, dispues-
tos en cascada, a continuación de los cuales se encuentra
un decantador. Se introducen los dos reactivos en el primer
10 reactor que está situado en la parte más alta y se hace pa-
sar la mezcla por gravedad a los reactores siguientes con
un caudal regulado de suerte que el tiempo de residencia
sea lo suficiente para asegurar la transformación de los
peróxidos. Finalmente el decantador separa el disolvente de
15 la solución fórmica de los derivados del ácido ϵ -hidroxica-
proico.

 Asimismo se puede trabajar en contra-corriente en
una serie de reactores y decantadores o mejor en una colum-
na de extracción rellena de anillos Raschig o provista de
20 platos perforados o de cualquier otro dispositivo habitual
de las columnas de extracción. La solución de los peróxidos
en el disolvente no polar se introduce por la parte infe-
rior de la columna siempre que sea menos densa que la fase
fórmica. El ácido fórmico que contiene el ácido fuerte se
25 introduce por la parte superior de la columna. El disolven-
te, ya agotado, se recoge en la parte alta de la columna
mientras que de la parte baja se extrae la solución fórmica
de los derivados del ácido ϵ -hidroxicaproico. Se utiliza
una disposición inversa cuando después de elegir el disol-
30 vente entre los enumerados a continuación, la solución de



1 los peróxidos resultante es más densa que la fase fórmica.

Este invento presenta un gran interés técnico. En efecto, como los derivados del ácido ε-hidroxicaproico resultante de la transposición de los peróxidos permanecen disueltos en la fase fórmica, el tratamiento con ácido fórmico, al que se añadió ácido fuerte, de una solución de peróxidos en un disolvente no polar puede considerarse como una verdadera extracción líquido-líquido de los peróxidos. lo que permite recuperar el disolvente sin destilación, por simple decantación, en un estado de pureza suficiente para ser reutilizado como tal.

Así pues, el ácido fórmico que contiene una pequeña cantidad de ácido fuerte puede considerarse como un verdadero disolvente de extracción reactivo.

Como ya se indicó se pueden emplear soluciones de peróxidos puros, así como productos brutos que provienen de una extracción de los citados peróxidos, en reactores de preparación de caprolactona. En este caso, las soluciones pueden contener, además de los peróxidos de la ciclohexanona, diversos constituyentes de la mezcla que había sido tratada por el disolvente, a saber, pequeñas cantidades de ciclohexanona, peróxido de hidrógeno, caprolactona y ácido fórmico. Estas soluciones son utilizadas como tales.

Los ejemplos que se exponen a continuación, no limitativos, ilustran el procedimiento objeto del presente invento.

EJEMPLO 1

Se utiliza una solución al 15,8 % (en peso de mezcla) de peróxidos de la ciclohexanona en ciclohexano. Estos peróxidos están constituidos fundamentalmente por el trímero



1 cíclico (II) (alrededor del 85 % en peso del total de pe-
róxidos) y por el dímero cíclico (I) (alrededor del 15 %).
La solución que proviene de una extracción de peróxidos de
un medio de preparación de ϵ -caprolactona, según la patente
5 francesa 1.385.557 y la solicitud del certificado de adi-
ción PV 48.652 del 7 de Febrero de 1966, contiene además el
2 % en peso de ciclohexanona y el 0,3 % de caprolactona.

En un matraz provisto de agitador y enfriado con un
baño de agua se ponen en contacto 72 g de esta solución,
10 equivalentes a 0,1 átomos-gramo de oxígeno peroxídico, con
46 g de ácido fórmico del 99 % (1 mol) en el que se encuen-
tran disueltos 0,5 g de ácido sulfúrico puro, a 20°C. Al cabo de
2½ horas, se ha transformado el 94 % de los peróxidos y la
fase fórmica contiene, aparte de las trazas de peróxidos
15 no transformadas, 2,25 g de ϵ -caprolactona (0,020 moles) y
9,9 g de ácido ϵ -formiloxicaproico (0,062 moles). El rendi-
miento en derivados del ácido ϵ -hidroxicaproico es de un
85 % con respecto a los peróxidos transformados, una vez
efectuada la deducción de la caprolactona que se hallaba
20 presente inicialmente en la solución.

EJEMPLO 2

Se utiliza la misma solución de peróxidos de ciclo-
hexanona que en el ejemplo anterior. Se ponen en contacto
a 20°C 72 g de esta solución, equivalentes a 0,1 átomos-
25 gramo de oxígeno peroxídico con 230 g de ácido fórmico del
99 % (5 moles), que contiene 2,5 g de ácido sulfúrico puro.
Se agita la mezcla durante 30 minutos y se separan a conti-
nuación las fases por decantación. La fase del ciclohexano
pesa 63 g y no contiene más que 2 g de peróxidos, lo que
30 indica un grado de transformación de un 82-83 %. La fase



1 f6rmica, que pesa 239 g, contiene 5,3 g de ϵ -caprolactona
(0,046 moles) y 5,6 g de ϵ -formiloxicaproico (0,035
moles). El rendimiento en derivados del ϵ -hidroxi-
caproico es de un 96 % con respecto a los per6xidos trans-
5 formados, una vez efectuada la deducci6n de la caprolactona
inicialmente presente.

EJEMPLO 3

Se repite el Ejemplo 2 dejando reaccionar la mezcla
durante 2 $\frac{1}{2}$ horas en lugar de 30 minutos. La transformaci6n
10 de los per6xidos es del 97,5 % de suerte que se recoge el
ciclohexano pr6cticamente puro: 61 g del 98,8 % en peso no
contienen m6s que el 0,5 % en peso de per6xidos y trazas
de ciclohexanona, caprolactona y ϵ -formiloxicaproico. La fase f6r-
mica contiene 2,4 g de ϵ -caprolactona (0,021 moles) y 11 g
15 del ϵ -formiloxicaproico (0,069 moles). Se logra un
rendimiento del 92,5 % del te6rico con respecto a los per6-
xidos transformados, teniendo en cuenta la caprolactona ini-
cialmente presente.

A t6tulo comparativo un mismo ensayo efectuado sin
20 ϵ -formiloxicaproico da lugar a una transformaci6n de per6xidos
inferior al 10 %.

EJEMPLO 4

Se efectúa un ensayo continuo utilizando una solu-
ci6n del 16,9 % en peso de per6xidos en ciclohexanona. La
25 naturaleza de los per6xidos y su distribuci6n son los mis-
mos que en el ejemplo precedente. La soluci6n contiene adem-
s 2,1 % de ciclohexanona y 0,3 % de caprolactona. El apa-
rato est6 constituido por 3 reactores de vidrio Pyrex con
agitaci6n, de 750 cm³ cada uno, dispuestos en cascada. Se
30 introduce la soluci6n de per6xidos as6 como la mezcla de



1 ácidos en el primer reactor cuyo contenido se vierte en el
segundo mediante una tubuladura lateral, pasando luego el
contenido de este segundo reactor al tercero.

5 Los tubos se disponen de forma que el tiempo de resi-
dencia de la mezcla sea de 35 a 40 minutos en cada uno de
los dos primeros reactores y de 25 minutos en el tercero.
A la salida de este último, la mezcla se separa en un de-
cantador . Se mantiene la mezcla a 36-37°C en el primer
reactor y a 25-30°C en los dos siguientes.

10 Los caudales horarios son los siguientes: 86,1 g de
solución de peróxidos del 16,9 %, equivalentes a 0,127 áto-
mos-gramo de oxígeno peroxídico, 245 g de ácido fórmico del
99 % (5,3 moles) y 2,15 g de ácido sulfúrico. El grado de
transformación global de los peróxidos alcanza el 77,5 %
15 en el primer reactor, el 93 % en el segundo y el 95-97 %
en el tercero. En el decantador se recogen por hora 71,5 g
de ciclohexano del 98,6 % conteniendo un 0,7 % de peróxidos
residuales y 261 g de la fase fórmica que contiene 2,9 g
de la ε-caprolactona (0,025 moles) y 14 g del ácido ε-hidro-
20 xicaproico (0,087 moles). El rendimiento es del 91 % del
teórico con respecto a los peróxidos transformados, teniendo
en cuenta la caprolactona inicialmente presente.

25 El ciclohexano recogido en el decantador puede reci-
clarse como tal en la extracción de los peróxidos según se
describió en la adición PV 48.652 de la patente francesa
1.385.557 de la firma solicitante, ya citadas.

En resumen la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:

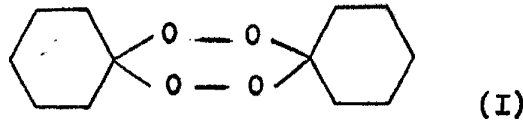


1

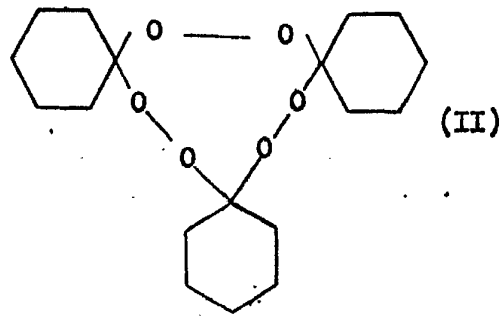
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de transposición de peróxidos de la ciclohexanona y más particularmente de los peróxidos cíclicos I y II

5



10



15

en ϵ -caprolactonas y en ácidos ϵ -formiloxicaproicos, procedimiento que consiste en poner en íntimo contacto entre unos 0 y 40°C dichos peróxidos previamente disueltos en un disolvente no polar, inerte, con ácido fórmico con menos del 25 % de agua y que contiene una pequeña cantidad de un ácido mineral u orgánico fuerte, decantar a continuación las fases no miscibles y extraer de la solución fórmica la ϵ -caprolactona y el ácido ϵ -formiloxicaproico producidos.

20

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por las siguientes combinaciones posibles:

25

- a) el disolvente está seleccionado entre los hidrocarburos saturados tales como las parafinas lineales o ramificadas de 5 a 12 átomos de carbono aproximadamente, o los cicloalcanos como el ciclopentano, el ciclohexano y el ciclodecano; entre los hidrocarburos aromáticos como el benceno, el to-

30



- 7

- 1 lueno, los xilenos, o los disolventes halogenados como el tetracloruro de carbono;
- 5 b) la concentración de los peróxidos está comprendida entre el 2 y el 25 % en peso con respecto a la solución;
- c) se emplea ácido fórmico de por lo menos el 98 % en peso;
- d) se emplean por lo menos 2 moles de ácido fórmico por átomo-gramo de oxígeno peroxídico;
- 10 e) el ácido mineral u orgánico fuerte se elige preferentemente entre los ácidos sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, metanosulfónico, etanosulfónico o p-toluensulfónico;
- f) se utiliza aproximadamente del 0,25 a 5 % en peso con respecto al ácido fórmico de ácido mineral u orgánico fuerte;
- 15 g) se parte de peróxidos de ciclohexanona cristalizados;
- h) se parte de una solución de peróxidos de ciclohexanona resultante de la extracción del medio donde se producen, por ejemplo, del medio resultante de la oxidación de la ciclohexanona con ácido perfo-
- 20 mico.

25 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE TRANSPOSICION DE PEROXIDOS DE LA CICLOHEXANONA".



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 de Mayo 1.968

5

BERNARDO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30