

377159

SECCION	
CLASSIFICACION	
CLASE	607
SUBCLASE	c

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 3506/3661.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la desperoxidación de hidroperóxidos.

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de aldehidos aromáticos con el alcohol correspondiente.

Durante muchos años, la preparación de aldehidos aromáticos tales como el benzaldehido se ha

- 1.



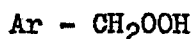
5. efectuado esencialmente por hidrólisis de un compuesto bencénico que posea un sustituyente diclorometilo. Pero los aldehidos asi preparados están contaminados con impurezas cloradas corrosivas y necesitan una purificación laboriosa cuando se les destina a usos nobles tales como la perfumería.

10. En la patente francesa 1.366.078 se ha descrito un procedimiento para la preparación de alcohol bencílico y debenzaldehido y que está exento de estos inconvenientes. Según este procedimiento, se oxida tolueno con aire en fase líquida, en ausencia de catalizador entre 170° y 220°, a continuación se calienta la solución de oxidación a 180-200° con el fin de descomponer el hidroperóxido formado, esta descomposición puede efectuarse
15. igualmente a una temperatura inferior cuando se añade un catalizador tal como una sal de cobalto de ácido carboxílico o un derivado bórico.

20. Este procedimiento conduce globalmente a buenos rendimientos en alcohol bencílico y benzaldehido pero proporciona principalmente alcohol bencílico.

25. El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención permite, por el contrario, preparar mezclas formadas esencialmente por un aldehido aromático y el alcohol correspondiente y que contienen una proporción mayor de aldehido.

Este procedimiento se caracteriza porque se somete en fase líquida, entre 20° y 180°, hidroperóxido aril alifático de fórmula general:



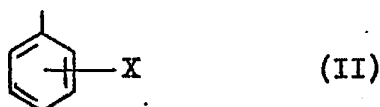
(I)



en la cual el símbolo Ar representará un radical aromático monovalente, a la acción de un catalizador constituido por una sal metálica que conduce a un ácido catiónico en solución acuosa, o con un óxido metálico de carácter ácido, operando en presencia de una cantidad de agua al menos igual a la que se forma al término de la desperoxidación. En la práctica, esta cantidad mínima corresponde a una cantidad aproximada de un mol de agua por mol de hidroperóxido arilalilifático utilizado.

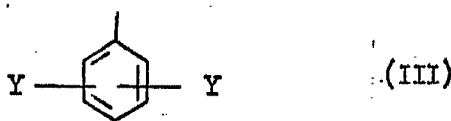
- 5.

10. Entre los hidroperóxidos utilizables, se pueden citar los compuestos (I) en los que el radical Ar posee la fórmula general:



en la que el símbolo X puede representar un átomo de hidrógeno o de cloro, un radical alquilo tal como metilo o

15. t-butilo, un agrupamiento alcoxi tal como metoxi, un agrupamiento ciano o nitro. Se pueden citar igualmente los compuestos (I) cuyo radical Ar tiene por fórmula general:



en la que el símbolo Y representa un radical alquilo tal como metilo o t-butilo.

20. A título de ejemplo, se pueden citar en particular los hidroperóxidos de bencilo, de p-metilbencilo, de

377159-5 M



p-metoxibencilo, de p-cianobencilo y de dimetil-3,5-bencilo.

5. Los hidroperóxidos (I) pueden utilizarse en forma de soluciones o de suspensiones en agua; por razones de orden tecnológico y económico, es entonces ventajoso emplear cantidades de agua tales que el grado ponderal en hidroperóxido de la solución o de la suspensión esté comprendido entre 2 % y 20 %.

10. También se puede conducir el procedimiento en presencia de un disolvente orgánico del hidroperóxido, miscible o no con el agua. Este disolvente puede ser por ejemplo un éter-óxido lineal o cíclico, un alcohol tal como un alcohol inferior, un ácido orgánico tal como un ácido alcanoico inferior o bien incluso un hidrocarburo.

15. En razón de su facilidad de acceso, la invención se refiere particularmente a los alcanos que tengan de 6 a 20 átomos de carbono, los cicloalcanos que tengan de 6 a 16 átomos de carbono en el ciclo, eventualmente sustituidos por radicales alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono así como el benceno y sus derivados mono- o polisustituidos por un halógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, un agrupamiento tal como alcoxi que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, ciano o nitro, un radical fenilo derivado de uno de los derivados sustituidos del benceno descritos mas arriba.

20. Igualmente se pueden utilizar hidrocarburos aromáticos con núcleos condensados parcialmente o totalmente hidrogenados tales como tetralina y decalina. Por las razones invocadas precedentemente, es entonces ventajoso emplear cantidades de agua y de disolvente orgánico tales que el grado ponderal en

25.

30.



hidroperóxido de la mezcla puesta en reacción esté comprendido entre los valores dados anteriormente.

5. La acidez de las sales metálicas en solución acuosa utilizables como catalizadores está definida en el sentido de BRÖNSTED. Entre estas sales metálicas, se mencionarán esencialmente las sales solubles alcalino-térricas y las sales solubles de los metales de los grupos IV A a V B de la clasificación periódica de los elementos editada en 1965 por la Societé Chimique de France.
10. En lo que se refiere a los metales de los grupos III B a V B, se refieren a la definición dada por PAULING: "College Chemistry", cap. 24. Según el metal considerado, puede tratarse de halogenuros, sulfatos, nitratos, cromatos, formiatos, acetatos, oxalatos, lactatos, tartratos, arilsulfonatos, benzoatos, salicilatos, glicero-fosfatos. Las sales de ácidos fuertes tales como cloruros, nitratos, sulfatos son de un empleo ventajoso. En lo que se refiere a los cationes, se dará preferencia a los que derivan del cobre y de los metales de transición, en particular del hierro y del vanadio.
- 15.
- 20.

- Entre los óxidos metálicos, se considera que tienen un carácter ácido aquellos cuyo comportamiento es el de un ácido de BRÖNSTED en presencia de agua o de un hidróxido alcalino. A título de ejemplos, se mencionarán los óxidos que derivan del vanadio, del manganeso, del rhenio, sobre todo del cromo, del molibdeno, del tungsteno y en los que el metal interviene con su valencia máxima.
- 25.

- Se utilizan cantidades de catalizador tales que aporten de 0,05 a 20 y de preferencia de 0,1 a 15 átomos-
- 30.

377159⁵ MA



-gramo de metal elemental por 100 moles de hidropéroxido utilizado.

5. La temperatura adoptada depende en una cierta medida del catalizador empleado. De este modo con las sales derivadas del hierro y del vanadio, se obtiene velocidades de reacción ya satisfactorias desde la temperatura ordinaria (20° a 25°). Para los óxidos y las sales derivadas de otros metales, es necesario generalmente calentar la mezcla, al menos al comienzo de la operación;
10. se alcanzan entonces velocidades de reacción satisfactorias sin que sea necesario calentar por encima de 180° y temperaturas inferiores a 150° son convenientes generalmente.

15. Prácticamente, para ejecutar el procedimiento según la invención, se mezcla a la temperatura ordinaria el hidropéroxido, el agua y eventualmente el disolvente orgánico, después se añade el catalizador; a continuación se calienta, en caso dado, hasta la temperatura adoptada.

20. Según una variante se puede introducir el catalizador en la mezcla de los restantes constituyentes previamente llevada a la temperatura elegida. Cuando la mezcla comprende fases no miscibles, es recomendable favorecer el contacto por cualquier medio de agitación usual en esta técnica. Como la reacción es exotérmica,
25. la temperatura puede regularse a continuación por cualquier sistema de regulación apropiado a la evacuación de las calorías proporcionadas por la reacción. Según la naturaleza de los catalizadores, sus proporciones y la temperatura adoptada, la duración de la reacción puede
30. variar de algunos minutos a algunas horas. Cuando la tem



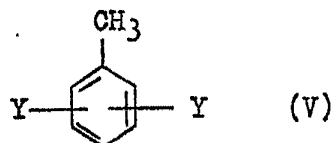
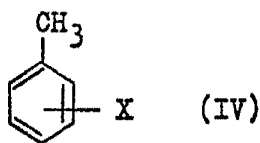
5. temperatura adoptada es superior a la temperatura de ebullición de la mezcla, la reacción puede realizarse en un aparato colocado bajo presión; el mantenimiento de la mezcla en fase líquida puede eventualmente asegurarse por la introducción de un gas inerte tal como nitrógeno o argón. Al final de la reacción, el aldehído y el alcohol pueden separarse de la mezcla final por los medios usuales, por ejemplo por destilación de la fase orgánica.

10. De acuerdo con uno de los objetos particulares de la invención, el procedimiento puede realizarse a partir de hidroperóxidos obtenidos por oxidación de los hidrocarburos correspondientes por medio de oxígeno o de un gas que le contenga. Entonces se puede extraer el hidroperóxido de la solución bruta de oxidación y purificarle por los procedimientos usuales, por ejemplo por intermedio de la sal de sodio, antes de someterle a la desperoxidación en las condiciones descritas precedentemente. Entonces se puede ventajosamente utilizar el hidroperóxido en solución en un alcohol inferior o en el hidrocarburo correspondiente al hidroperóxido.

15.

20.

El procedimiento según la invención es igualmente notable porque se aplica directamente a las soluciones brutas de oxidación obtenidas oxidando con aire un hidrocarburo de fórmula general:



25. en las cuales los diferentes símbolos se han definido pre

377159



- cedentemente. En este caso el beneficio que se obtiene del procedimiento según la invención es tanto mas importante en cuanto que se realizan oxidatos mas especialmente preparados con vistas a la formación de hidróperóxido, la proporción de productos indeseables en la materia prima de partida es entonces mínima. Asi pues en la práctica, será generalmente ventajoso partir de un oxidato obtenido por oxidación en fase líquida de hidrocarburos de fórmula (IV) o (V) con aire, sin catalizador, eventualmente en presencia de iniciadores y de agentes estabilizantes de los hidróperóxidos, eventualmente bajo presión, la temperatura y el grado de transformación se eligen de forma que se limite al máximo la producción de productos indeseables. Cuando se trata mas especialmente de la obtención del hidróperóxido, se limita en general la oxidación a un grado de productos de oxidación en la solución inferior al 10 %, de preferencia comprendido entre 2 % y 7 %.

15. Junto al hidróperóxido, estos productos de oxidación contienen el aldehído y el alcohol correspondientes así como productos secundarios diversos tales como ácidos y ésteres. El oxidato puede llevarse a cualquier concentración deseada antes de ser sometido al tratamiento según la invención. Como la oxidación se conduce a menudo bajo presión, un medio simple de concentrar el oxidato asi producido es hacer sufrir una descompresión al oxidato caliente que sale del oxidador. Del oxidato preconcentrado o no, se puede eliminar eventualmente los ácidos presentes por ejemplo por lavado con agua o por medio de una solución acuosa de un bicarbonato alcalino.

20. El procedimiento según la invención se presta par-
- 25.
- 30.



5. ticularmente bien a la desperoxidación en régimen continuo de estas soluciones brutas de oxidación. En este caso se puede operar sin aporte de agua exterior y aprovechar el agua formada por la reacción y presente en la zona de desperoxidación. La introducción de una cantidad de agua adicional permite sin embargo disminuir el tiempo de residencia y acrecentar la productividad horaria de la instalación.

10. Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestran de que forma puede ser puesta en práctica.

EJEMPLO 1

15. En un matraz de 100 cm³ provisto de un refrigerante ascendente y de un agitador, se introducen 51,7 g de una solución bencénica que contiene 5,7 g de hidropéroxido de parametilbencilo que tiene una pureza del 80 %. Se le añade progresivamente, en 15 minutos bajo agitación, una solución acuosa preparada por disolución de 0,35 g de sulfato ferroso heptahidratado en 2 cm³ de agua.

20. En el transcurso de esta operación la temperatura se eleva progresivamente y alcanza finalmente 67°. Se agita aún durante 30 minutos y a continuación se separa la fase orgánica en la cual se valoran 4,6 g de parametilbenzaldehído y 0,2 g de alcohol parametilbencílico.

25. El hidropéroxido utilizado se ha preparado de la manera siguiente:

30. Se oxidan 400 g de paraxileno en fase líquida a 130°C, durante 6 horas con aire (9 l/h) empobrecido que contiene 10 % de oxígeno y en presencia de 0,054 g de pirofosfato sódico y 0,45 g de perbenzoato de t.butilo. Tras refrigeración, la solución de oxidación se lava con agua y

377 159



5. a continuación se extrae por 155 cm³ de una solución acuosa de sosa 1,6 N en presencia de 370 cm³ de hexano. A partir de la fase acuosa, se libera el hidroperóxido por adición de bicarbonato y a continuación se extrae por medio de éter.

Se elimina finalmente el éter por destilación bajo presión reducida.

EJEMPLO 2

10. En un matraz de 2 litros equipado como se ha dicho en el ejemplo 1, se introducen 580 g de una solución técnica de oxidación de tolueno que contenga en peso 9,9 g de hidroperóxido de bencilo y 9,9 g de productos de oxidación diversos de los cuales 2,5 g son de benzaldehído y 3,2 g de alcohol bencílico. Se le añaden a continuación 348 cm³
15. de agua y se lleva el conjunto a ebullición. Se introducen entonces, bajo agitación, 0,8 cm³ de una solución preparada a partir de 92 g de agua y 8 g de óxido crómico. Se mantiene aún la mezcla a ebullición (85°) y bajo agitación durante 2 h 30 min y a continuación se refrigera.

20. Se separa la fase orgánica en la cual se valoran 11,05 g de benzaldehído y 3,2 g de alcohol bencílico.

25. La solución técnica de hidroperóxido utilizada se ha preparado por oxidación del tolueno en fase líquida a 190° bajo una presión de 13 bares con aire empobrecido que contenga 10 % de oxígeno y limitando la oxidación a un grado de productos pesados del 4 %. A continuación sufre un lavado con agua a razón de 200 cm³ por kg de solución y después una deshidratación por calentamiento y destilación del azeotropo agua-tolueno.

30. EJEMPLO 3 - Se efectúa una serie de experiencias en el

- 1 377159

- 5



transcurso de cada una de las cuales, en la instalación descrita en el ejemplo 1 o en un autoclave agitado, se introduce una solución preparada por disolución de 6,8 g de hidroperóxido de bencilo que tenga una pureza del 91% en 55,8 g de benceno.

5.

Se le añade a continuación una mezcla preparada a partir de 6,2 g de agua y de un catalizador según la invención, la cantidad de catalizador empleada es tal que aporta 10 átomos-gramo de metal elemental por 100 moles de hidroperóxido. La mezcla obtenida se ha sometido a las condiciones que figuran en la tabla siguiente. En función de la naturaleza del catalizador utilizado, esta tabla reagrupa igualmente los resultados obtenidos después de cada experiencia.

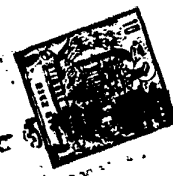
10.

15.

El hidroperóxido utilizado se ha aislado de la solución técnica de oxidación obtenida como se ha dicho en el ejemplo 2, por extracción por medio de una solución acuosa de sosa 1,5 N adición de bicarbonato sódico a la solución acuosa, extracción por tolueno y eliminación del tolueno por destilación.

20.

377159



Catalizador	Temperatura	Presión	Duración (h)	Benzaldehído (g)	Alcohol bencílico (g)
VOCl_2	25° (sin calentamiento)	Atmosférica	0,5	5,2	0,1
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	idm.	idm.	idm.	5,2	0,1
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ebullición (72°C)	idm.	4	5,2	0,1
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	idm.	idm.	idm.	4,9	0,5
CuCl_2	idm.	idm.	1	4,95	0,45
ZnCl_2	idm.	idm.	4	4,9	0,5
TiCl_3	125°	autógena	3	5,2	0,1
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	idm.	idm.	idm.	4,6	0,65
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	idm.	idm.	idm.	3,9	1,3
SnCl_4	idm.	idm.	idm.	5,1	0,23
MoO_3	idm.	idm.	idm.	5,4	0
W O_3	idm.	idm.	idm.	4,25	1,1
Pd Cl_2	idm.	idm.	idm.	5,0	0,25

EJEMPLO 4

5. a) En la instalación descrita en el ejemplo 1, se introducen 60 g de una solución técnica de oxidación de tolueno que contiene 1,54 g de hidroperóxido de benzaldehído y 1,5 g de productos de oxidación diversos de los cuales 0,348 g son de benzaldehído y 0,41 g de alcohol bencílico. Se le añaden, bajo agitación, 5,7 cm³ de una solución acuosa preparada por disolución de lactato ferroso y que contiene en peso 0,47 % de metal.

10. La temperatura se eleva progresivamente y alcanza 41°. Se agita aun la mezcla durante 30 minutos y a conti-

377159⁹



nuación se separa la fase orgánica en la cual se valoran 1,66 g de benzaldehido y 0,55 g de alcohol bencílico.

5. b) La instalación se compone de un aparato cilíndrico (altura: 200 mm, diámetro: 170 mm) de acero inoxidable cuyas paredes internas están pasivadas por medio de pirofosfato sódico. Este cilindro comprende un agitador rotativo axial y un recinto externo en el cual circula un fluido calentador. Se introducen en el aparato 50 g de agua y 1000 g de una solución técnica de oxidación de tolueno que contiene 19,1 g de hidroperóxido de bencilo y 19,8 g de productos de oxidación diversos de los cuales 3,7 g son de benzaldehido y 5,1 g de alcohol bencílico. Se cierra el aparato y a continuación se hace circular en el recinto un fluido calentador a 125°. Se inyectan entonces 20 cm³ de una solución acuosa preparada por disolución de cloruro férrico hexahidratado, y que contiene en peso 0,19 % de metal. El calentamiento se mantiene a 125° durante 1 hora. Tras refrigeración, se valoran en la fase orgánica 19 g de benzaldehido y 6 g de alcohol bencílico.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 5

- En la instalación descrita en el ejemplo 4 b) se introducen 50 g de agua y 1000 g de una solución técnica de oxidación de parametoxibenzaldehido y 0,9 g de alcohol parametoxibencílico. Se cierra el aparato y a continuación se hace circular en el recinto un fluido calentado a 125°. Se inyectan entonces 20 cm³ de una solución acuosa preparada por disolución de sulfato ferroso heptahidratado y que contiene en peso 0,6 % de metal. Se mantiene la mezcla a 125° durante 1 h 15 min y tras refrigeración se
- 25.
- 30.

377159⁵



valoran en la fase orgánica 21,5 g de parametoxibenzaldehído y 0,9 g de alcohol parametoxibenoílico.

5. El hidropéroxido utilizado se ha preparado de la manera siguiente: En un aparato de vidrio "Pyrex" se oxidan 1.000 g de parametoxitolueno que contiene 1,6 g de perbenzoato de terciobutilo, 0,2 g de pirofosfato de sodio, a 160° con aire (200 l/h) empobrecido a un grado de 10 %.

EJEMPLO 6

10. En 50 g de una solución acuosa que contiene en peso 3 % de hidropéroxido de bencilo, se añade bajo agitación una solución acuosa preparada a partir de 0,1 g de sulfato ferroso heptahidratado y 2 g de agua.

15. La temperatura se eleva hasta 34°; se agita aun la mezcla durante 30 minutos y a continuación tras refrigeración se valoran en la mezcla final 1,27 g de benzaldehído.

EJEMPLO 7

20. En la instalación prevista en el ejemplo 1, se introducen 50 g de una solución bencénica que contiene 5,45 g de hidropéroxido de bencilo que tiene una pureza del 91%. Se lleva esta solución a 80° y a continuación se la añaden bajo agitación 0,2 g de agua, 1,12 g de sulfato ferroso heptahidratado. Se calienta entonces el conjunto a 80° durante 8 horas.

25. Tras refrigeración, se valoran en la mezcla final 4,2 g de benzaldehído.

EJEMPLO 8

30. Se efectúa una serie de experiencias en el transcurso de cada una de las cuales en un autoclave de 250 cm³ agitado por sacudidas se introducen 100 g de una solución



377159

5. preparada por disolución de 10 g de hidroperóxido de bencilo que tiene una pureza del 82,5 % en 90 g de benceno.

Se le añade a continuación una solución acuosa preparada a partir de 10 g de agua y de un derivado metálico según la invención, la cantidad de catalizador empleada es tal que aporta 10 átomos-gramo de metal elemental por 100 moles de hidroperóxido. La mezcla se calienta a continuación a 125° durante 3 horas bajo presión autógena. En función del derivado metálico utilizado, la tabla siguiente reagrupa las cantidades de benzaldehído valoradas en la mezcla final a la salida de cada experiencia.

Catalizador	benzaldehído (g)
Ba Cl ₂	7 g
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	6,8 g
Pb Cl ₂	7 g
Tl ₂ SO ₄	7 g
Re ₂ O ₇	7 g

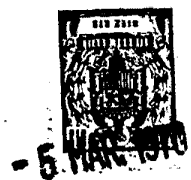
EJEMPLO 9

20. En el autoclave descrito en el ejemplo precedente, se introducen 100 g de una solución técnica de oxidación de p-xileno que contiene 5,14 g de hidroperóxido de p-metilbencilo, 1,9 g de alcohol p-metilbencílico y 1,2 g de p-metilbenzaldehído.

25. Se le añade a continuación una solución acuosa preparada a partir de 10 g de agua y de un derivado metálico según la invención que aporta 10 átomos-gramo de metal elemental por 100 moles de hidroperóxido. Se introduce nitrógeno bajo una presión de 15 bares y a continuación se lleva la mezcla a 125° durante 3 horas.

30. Las cantidades de p-metilbenzaldehído valoradas en

377159



la mezcla final estan indicadas a continuación, en función del derivado metálico utilizado.

	p-metil benzaldehido (g)
Mg Cl ₂	4,6
Al Cl ₃	5,4

- N O T A -

5. 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 una Solicitudes de Patentes, presentadas en Francia con fecha y bajo los números siguientes: 5 de marzo de 1969, número PV.69.06063 y 14 de enero de 1970, número 7001234, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA DESPEROXIDACION DE HIDROPEROXIDOS;
15. caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento para la desperoxidación de hidroperóxidos, para dar mezclas formadas esencialmente por un aldehido aromático y el alcohol correspondiente, que contienen una proporción mayor de aldehido, caracterizado porque se somete, en fase líquida, entre 20° y 180°, un hidroperóxido primario arilalifático de fórmula general



en la cual el símbolo Ar representa un radical aromático

377159



- monovalente, a la acción de un catalizador constituido por una sal metálica que conduce a un ácido catiónico en solución acuosa, o a un óxido metálico de carácter ácido, operando en presencia de una cantidad de agua al menos igual a la que se forma al final de la desperoxidación.
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente orgánico del hidroperóxido.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de catalizador es tal que aporta de 0,05 a 20 átomos-gramo de metal por 100 mg les de hidroperóxido utilizado.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal metálica es una sal soluble alcalino-terrea o una sal soluble de un metal de los grupos IV A a V B de la clasificación periódica de los elementos.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido metálico deriva del vanadio, del manganeso, del rhenio, del cromo, del molibdeno o del tungsteno, estando combinado el metal con su valencia máxima.



377159

6ª.- Procedimiento para la desperoxidación de hidroperóxidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 MAR. 1970

RHONE-POULENC S.A.

GOMEZ ACEBO Y MODER
Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature or scribble in the bottom left corner of the page. It consists of several overlapping loops and lines, characteristic of a cursive signature.