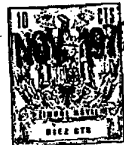


3855 12

13



SECRETARIA DE ECONOMIA
SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASE 07
SUBCLASE e

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 26 478.

3855 12

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de acetato de ciclohexenilo.

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de acetato de ciclohexenilo por reacción de ciclohexanona con ceteno en presencia de un trihaluro de fósforo.

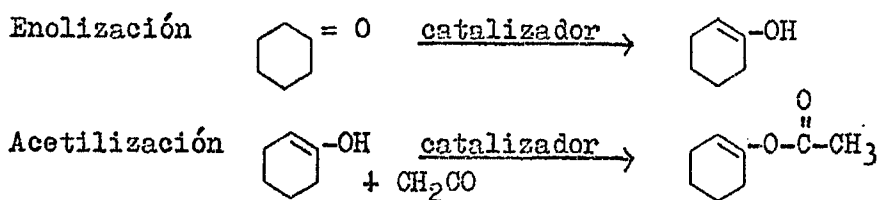
5. Por "Berichte der Deutschen Chemischen Gesell-



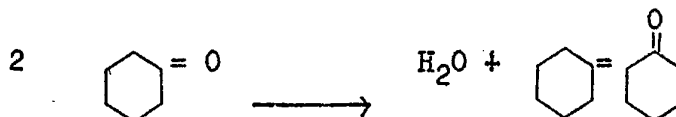
- schaft" tomo 39 (1906), páginas 1594 y siguientes, es sabido que la ciclohexanona se puede hacer reaccionar con anhídrido acético a acetato de ciclohexenilo. También se describe una reacción correspondiente con ceteno, en lugar del anhídrido, empleándose como catalizadores ácido sulfoacético (patente US. 2.461.016), materiales carbonados tratados con medios sulfonantes y oxidantes, por ejemplo, madera, grafito, cok de petróleo (patente US 2.511.423), y ácido difluorfosfórico (patente alemana 1 121 605). Todos estos procedimientos no satisfacen con relación al rendimiento y pureza del producto final. Como reacciones secundarias se presenta la formación de alquitrán, debido a la polimerización del ceteno y condensación de la ciclohexanona con disociación de agua, por ejemplo, al emplear ácido sulfúrico. Los catalizadores mencionados solo pueden obtenerse muy difícilmente con un grado de actividad constante y solo en forma poco económica y pueden originar corrosión en las instalaciones. En el caso de emplear ácido difluorfosfórico el inconveniente reside en que los catalizadores se han de neutralizar antes de la destilación de la solución, por ejemplo, mediante acetato sódico, lo que además produce incrustaciones en los evaporadores.

Se ha descubierto ahora que el acetato de ciclohexenilo se puede obtener ventajosamente por reacción de ciclohexanona y ceteno en presencia de un catalizador, si como catalizador se emplea un trihaluro fosfórico.

La reacción se puede representar mediante las fórmulas siguientes:



En comparación con los procedimientos conocidos el procedimiento de la presente invención suministra el acetato de ciclohexenilo en forma económica y con mejor rendimiento y pureza. Ya no se presentan productos secundarios alquitranosos en forma destacada. Estos resultados ventajosos son sorprendentes, pues debido a las reacciones secundarias en presencia de ácido sulfúrico hubiese sido de esperar que los haluros fosfóricos, como ácidos reactivos fuertes y fuertemente deshidratantes fomentasen la condensación de la ciclohexanona según la ecuación



Los catalizadores empleados según la presente invención son mas favorables debido a su grado de acción reproducible, su economía y reducido efecto corrosivo, que los hasta ahora conocidos.. No es necesaria una neutralización del catalizador antes del aislamiento del producto final, se evitan por lo tanto las incrustaciones en las instalaciones por el catalizador o el agente de neutralización.

Para el procedimiento de la presente invención se puede emplear el ceteno en forma purificada o en forma de



- ceteno en bruto, tal y como se obtiene después de la disociación del ácido acético, después de la adición de amoníaco y enfriamiento, por ejemplo, a 10°C. Este ceteno en bruto puede contener aún impurezas tales como metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etileno, propeno, butadieno, butino, hidrógeno y especialmente vapores de agua, de ácido acético y de anhídrido acético, por ejemplo, en una composición de un 80,5 % en volumen de ceteno, un 2,5 % en volumen de vapor de ácido acético/anhídrido acético, un 16,5 % en volumen de impurezas gaseosas (gas inerte) y en caso dado un 0,5 % en peso de sales, por ejemplo, fosfato amónico.
- 5.
- 10.

- La reacción se efectúa en presencia de un trihaluro fosfórico, preferentemente tricloruro de fósforo, por regla general en una cantidad de un 0,1 a un 1, preferentemente de un 0,2 a un 0,5 % en peso, referido a la ciclohexanona. Los productos de partida se hacen reaccionar en forma continua o discontinua, por lo general a una temperatura entre 20 y 120°C y a una presión de 0,1 a 1,5 atmósferas, preferentemente a 1,2 atmósferas. En caso dado se emplean disolventes orgánicos inertes bajo las condiciones de reacción, tales como éteres, por ejemplo, dietiléter, dipropiléter; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo; y especialmente anhídridos carboxílicos, por ejemplo, anhídrido acético, o sus mezclas.
- 15.
- 20.
- 25.

- La reacción se puede efectuar como sigue: en una mezcla de ciclohexanona, catalizador y, en caso dado, disolvente, se introduce durante 0,5 a 10 horas ceteno, mezclando perfectamente a temperatura de reacción. De la mezcla de reacción se separa el producto final en la
- 30.



forma usual, por ejemplo, por destilación fraccionada.

5. El acetato de ciclohexenilo obtenible según el procedimiento de la presente invención es un valioso producto de partida para la obtención de agentes pesti-
cidas y especialmente de caprolactama (European Chemical News Caprolactam Supplement, 1969, pág. 28 a 30) y por lo tanto de fibras sintéticas y materiales plásticos.

Las partes indicadas en el ejemplo siguiente significan partes en peso.

10. Ejemplo

En una caldera de agitación con refrigerador al reflujo y tubería para introducción de gas se mezclan 1000 partes de ciclohexanona y 10 partes de tricloruro de fósforo. Después se introducen durante 2 horas 518 partes de gas en bruto de ceteno que contiene 461 partes de ceteno, 21 partes de óxido de carbono, 16 partes de etileno, 15 partes de metano y 5 partes de dióxido de carbono, así como 3 partes de anhídrido acético. La temperatura sube a 100°C y vuelve a descender hacia el final de la reacción. El ceteno es absorbido prácticamente en forma cuantitativa. Se obtienen 1 512 partes de mezcla de reacción. La destilación da las siguientes fracciones:

25. 1) P.eb.25 47° - 78°C: 48 partes (de ellas 32 partes de ciclohexanona)
- 2) P.eb.25 78° - 83°C: 1370 partes de acetato de ciclohexenilo puro ($n_{20}^D = 1,4576$)
- 3) P.eb.25 84° - 155°C: 38 partes
- 4) Resíduos de destilación: 46 partes

30. Se obtienen, por lo tanto, los valores siguientes:



Transformación de ciclohexanona: 96,8 de la teoría
Rendimiento en acetato de ciclohexenilo
(referido a la ciclohexanona empleada) 95,9% de la teoría.

5. (referido a la ciclohexanona reaccionada) 99, 1 %
de la teoría

N O T A

10. 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 solicitud de patente presentada en Alemania con el número P 19 57 299.7 de 14 de noviembre de 1969, 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 INVENCION por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETATO DE CICLOHEXENILO, caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de acetato de ciclohexenilo, caracterizado porque se hace reaccionar ciclohexanona y ceteno en presencia de un trihaluro de fósforo como catalizador.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el trihaluro de fósforo es tricloruro de fósforo.

ME



3.- Procedimiento para la obtención de acetato de ciclohexenilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

13 NOV. 1970

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
n.º Firmado: F. Hernández Rula

ME