

4 1 2 2 1 4

P.- 53.698

2483 S/RAP



Memoria descriptiva

F.E. 24-3-75

Incl. Cl. 2: C 07 D

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Post Office Box 10, Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3,4,5,6,7,8-
HEXAHIDROCUMARINA"

(Clase Internacional CO7d)

412214



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 3, 4, 5, 6, 7, 8-hexahidrocumarina (denominada en adelante hexahidrocumarina) a partir de 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona (denominada en adelante carboxietilciclohexanona).

La hexahidrocumarina puede prepararse de manera conocida (véase Zhurn. Obschei Khim. 26, 1956, pags. 861-865) por lactonización de carboxietilciclohexanona. Con este fin, la carboxietilciclohexanona es calentada durante unas pocas horas con un exceso de anhídrido de ácido acético. No obstante, este procedimiento no es particularmente atractivo para aplicación práctica, porque la recuperación de la hexahidrocumarina en un estado suficientemente puro a partir de la mezcla de reacción es una operación muy laboriosa, sólo se obtiene un rendimiento moderado, y hay que emplear una gran cantidad de material auxiliar (anhídrido de ácido acético). La aplicación de agentes de deshidratación distintos al anhídrido de ácido acético, tal como el pentacloruro de fósforo, tiene desventajas similares.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hexahidrocumarina que es particularmente adecuado para aplicaciones prácticas, en el que la carboxietilciclohexanona es lactonizada sin un agente de deshidratación, evitando así las desventajas unidas al uso de un agente de deshidratación.

La invención proporciona un procedimiento para la preparación de 3,4,5,6,7,8-hexahidrocumarina por lactonización de 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona, en el que la 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona es calentada

412214



5 en una zona de reacción a una temperatura de 140-245°C a una presión de 6-200 mm Hg. en presencia de una cantidad catalítica de un ácido fuerte con un punto de ebullición superior a 200°C a presión atmosférica, y se recupera la hexahidrocomarina del vapor así formado.

10 En el procedimiento según la invención, la hexahidrocomarina puede recuperarse llevando el vapor resultante del tratamiento de calentamiento hasta una temperatura comprendida entre los puntos de ebullición del agua y de la hexahidrocomarina, con formación de un producto de condensación. La hexahidrocomarina se condensa de este modo, mientras que el agua formada permanece en la fase de vapor. La hexahidrocomarina puede recuperarse también condensando el vapor resultante del tratamiento
15 de calentamiento a una temperatura inferior a 30°C, preferiblemente entre 5 y 20°C, con formación de un sistema de dos capas líquidas, y separando la capa acuosa superior. La hexahidrocomarina así obtenida puede contener una pequeña proporción de carboxietilciclohexanona, por ejemplo 3% en peso. Si se desea, esta carboxietilhexanona puede separarse de la hexahidrocomarina por destilación, y recircularse a la zona de reacción.

25 En el procedimiento según la invención pueden emplearse diversos ácidos fuertes con un punto de ebullición, a presión atmosférica, superior a 200°C, por ejemplo ácidos fosfóricos derivados del pentóxido de fósforo, ácido bencenosulfónico, ácido paratoluensulfónico, ácido orto-toluensulfónico y ácido sulfúrico. Cuando se emplea ácido sulfúrico, la hexahidrocomarina puede contaminarse con azufre combinado. No obstante, la propor-

412214



373

ción de azufre combinado es extremadamente pequeña, y no excede de unas partes por millón. Si esta pequeña proporción de impureza es inadmisibles, el inconveniente puede obviarse usando ácido fosfórico, por ejemplo.

5 El ácido requerido, o bien puede añadirse como tal a la carboxietilciclohexanona, o puede ser formado in situ por adición de un compuesto que por reacción con agua produce el ácido requerido; en el caso, por ejemplo, de ácido fosfórico, se emplea pentóxido de fósforo como
10 aditivo. La proporción de ácido a emplear en el procedimiento según la invención es muy pequeña, por ej. 0,001 mol de ácido por cada mol de carboxietilciclohexanona. Preferiblemente, sin embargo, se emplea una proporción mayor, por ej. 0,003 a 0,03 moles de ácido por cada mol de carboxietilciclohexanona, ya que la velocidad de reacción es
15 entonces superior. También es posible el empleo de más de 0,03 moles de ácido por cada mol de carboxietilciclohexanona, pero no ofrece ninguna ventaja.

En una realización del procedimiento según
20 la invención, el vapor formado es llevado a una temperatura comprendida entre los puntos de ebullición del agua y la hexahidrocumarina. Si esta temperatura es demasiado próxima al punto de ebullición del agua, no sólo condensará la hexahidrocumarina, sino también algo de agua, que entonces reacciona con la hexahidrocumarina condensada formando
25 carboxietilciclohexanona. En la práctica, la hexahidrocumarina condensada puede mantenerse exenta de una cantidad excesiva de carboxietilciclohexanona llevando el vapor formado a una temperatura de 30 a 50°C por encima de la temperatura de ebullición del agua.
30

412214



La hexahidrocomarina puede ser deshidrogenada con ayuda de un catalizador de deshidrogenación, por ejemplo paladio sobre óxido de aluminio, a 200-400°C, formando dihidrocomarina, un compuesto que se usa en la industria de la perfumería.

Se exponen los Ejemplos siguientes de la invención:

Ejemplo I

1190 g de carboxietilciclohexanona fueron colocados en un matraz de destilación de un alambique de vacío que comprendía un matraz de destilación y agitador, un refrigerante, un recipiente de recogida y una bomba de vacío, y después fueron calentados a 155°C. a una presión de 13-14 mm Hg.

Después se introdujeron en el matraz de destilación, durante un período de 1,5 horas con agitación, 5 g de ácido ortofosfórico concentrado (85% en peso). Durante esta operación, el refrigerante y el recipiente colector se mantuvieron a 65-70°C. Después de la adición del ácido fosfórico, la destilación fué continuada durante media hora, siendo entonces la temperatura del producto en el matraz de destilación de aproximadamente 170°C. Por este medio se obtuvieron 1024 g. de producto de condensación, mientras que quedaban 31 g de residuo en el matraz de destilación. El agua formada durante la lactonización fué extraída en forma de vapor por medio de la bomba de vacío.

El residuo contenía 10 g de carboxietilciclohexanona, y el producto de condensación 41 g. El grado de

412214



5 conversión es, por consiguiente, igual a 95,7%. El contenido de hexahidrocumarina del producto de condensación es de 95% en peso, que corresponde a un rendimiento de 95,5% basado en la cantidad de carboxietilciclohexanona convertida.

10 La destilación del producto de condensación dió hexahidrocumarina sustancialmente pura (punto de ebullición 135,5-136°C a 12 mm. Hg, n_D^{20} : 1,5054). El residuo, que contiene carboxietilciclohexanona y algo de hexahidrocumarina, puede recircularse a la zona de reacción, si se requiere.

Ejemplo II

15 En el matraz de destilación del Ejemplo I, 850 g de carboxietilciclohexanona se calentaron a 160°C a una presión de 13-14 mm Hg. Después se añadieron 8 g de ácido ortofosfórico concentrado (85% en peso), durante un período de media hora, con agitación, y la destilación se continuó durante media hora. La temperatura del producto del matraz aumentó a 175°C. El refrigerante y el recipiente
20 colector fueron mantenidos a 65-70°C. Los 706 g de producto de condensación así obtenidos contenían 94% en peso de hexahidrocumarina, y casi 6% en peso de carboxietilciclohexanona. El residuo pesaba 35 g, y contenía 12 g del
25 producto de partida.

El grado de conversión fué de 93,6% y el rendimiento de 94%.

Ejemplo III

30 En el matraz de destilación del Ejemplo I, 920
24-4-73 - 6 -

412214



g de carboxietilciclohexanona fueron calentados a 160°C a 13-14 mm.Hg de presión. Después se añadieron 6 g de ácido sulfúrico concentrado (96%), durante un período de media hora con agitación simultánea, y la destilación se continuó durante 1 hora. La temperatura del producto del matraz era entonces de 175°C. El refrigerante y el recipiente colector se mantuvieron a 65-70°C.

Los 781 g de producto de condensación así obtenidos contenían 98% en peso de hexahidrocumarina, casi 2% en peso de producto de partida, más 20 partes por millón de compuesto de azufre (calculado en forma de azufre). El residuo pesaba 26 g y contenía 3 g de producto de partida.

El grado de conversión fué de 98% y el rendimiento de 95%.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 2 de Marzo de 1.972, bajo el No. 7202745 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la preparación de 3,4,5,6,7,8-hexahidrocumarina por lactonización de 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona, en el que la 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona es calentada en una zona de reacción a una temperatura de 140-245°C a una presión de 6-200 mm.

412214



Hg en presencia de una cantidad catalítica de un ácido fuerte que tiene un punto de ebullición de más de 200°C a presión atmosférica, y es recuperada hexahidrocumarina a partir del vapor así formado.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la hexahidrocumarina es recuperada ajustando la temperatura del vapor formado en el tratamiento de calentamiento a un valor comprendido entre los puntos de ebullición del agua y de la hexahidrocumarina, para formar un producto de condensación.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la hexahidrocumarina es recuperada condensando el vapor formado en el tratamiento de calentamiento a una temperatura inferior a 30°C, con formación de un sistema de dos capas líquidas, y separando la capa acuosa superior.

15 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-3ª, en el que se usan de 0,003 a 0,03 moles de ácido por cada mol de 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la temperatura del vapor formado es ajustada a una temperatura en el intervalo de 30° a 50°C por encima del punto de ebullición del agua.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la 2-(beta-carboxietil)-ciclohexanona que queda en la hexahidrocumarina recuperada es eliminada de la misma por destilación, y seguidamente es recirculada a dicha zona de reacción.

30 7ª.- Un procedimiento para la preparación de

412214



3,4,5,6,7,8-hexahidrocumarina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

-4 MAYO 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Per Feder. *Arta*

Arta

3.5.73 IFG

- 9 -