

18873



PATENTE DE INVENCION

Ref. SC 4133.

Int. Cl. C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACIDOS DICARBOXILICOS.

Solicitante: RHONE-POULENC, entidad francesa, residente en
22 avenue Montaigne, Paris 8^a, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de ácidos alcanodicarboxílicos - de cadena larga. Mas particularmente tiene por objeto la preparación de ácidos dicarboxílicos que comprenden al menos 8 átomos de carbono en la cadena que separa -



los dos grupos hidrocarbonilos.

Los ácidos dicarboxílicos de cadena larga, tales como los ácidos decanodióico-1,10, dodecanodióico-1,12, dimetil-4,9 dodecanodióico-1,12, son productos industriales importantes, -
5 utilizados en especial para la preparación de policondensados - del tipo de los poliésteres y poliamidas destinados a la fabri- cación de las fibras.

Se han propuesto numerosos procedimientos de obtención de los ácidos dicarboxílicos de cadena larga; entre los mas in-
10 teresantes se pueden distinguir dos grupos según la naturaleza del producto de partida. Según un primer grupo de procedimien- tos el ácido de cadena larga se obtiene a partir de un compues- to que tiene el mismo número de átomos de carbono que el pro- ducto deseado. Así pues, el ácido decanodióico puede ser obte-
15 nido por oxidación del ciclodecano por medio de oxidantes usua- les y el ácido dodecanodióico por oxidación de hidrocarburos - cíclicos tales como el ciclododecano y el ciclododeceno. Según otros grupos de procedimientos el ácido alifático dicarboxíli- co que se obtiene a partir de cicloalcanonas que comprenden -
20 dos veces menos átomos de carbono que el ácido deseado. Este - procedimiento consiste en preparar en una primera etapa los pe- róxidos de la cicloalcanona (ciclopentanona, ciclohexanona, me- tilciclohexanona, cicloheptanona) por oxidación de esta última por medio de agua oxigenada en un disolvente orgánico (eteró-
25 xidos ó alcoholes): véase patente americana nº 2.298.405; N. A. MILAS et al J. Am. Chem. Soc. 61 2430-32 (1939) ó en ausencia de disolvente orgánico: K.G.E. HAWKINS J. Chem. Soc. 1955 3463 -67 M. KARASH et al J. Org. Chem. 23 1322-26 (1958). En una se-
30 reducción duplicativa bajo la acción de un compuesto reductor



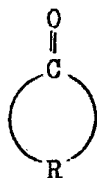
tales como los iones de metales de valencia variable y en espe-
cial los iones férricos: véase patente americana nº 2.601.223.
Esta reacción es preferentemente conducida en un disolvente -
orgánico (alcoholes; benceno; ésteres; eteróxidos); el metanol
5 es un disolvente que conviene mejor a este tipo de reacción -
ya que es el mejor disolvente del sulfato férreo condensado -
como el mas eficaz agente de deperoxidación. Los rendimientos
en ácido dicarboxílico referidos a la cicloalcanona son varia-
bles según las condiciones de oxidación de esta última (con-
10 diciones que determinan la naturaleza de los peróxidos obte-
nidos) y de peroxidación duplicativa de los peróxidos. Al la-
do del ácido dicarboxílico de cadena larga se forman subpro-
ductos tales como la ciclanona de partida y ácidos carboxíli-
cos, hidrocarboxílicos (ó sus poliésteres) que tienen el mis-
15 mo número de átomos de carbono que la cetona de partida; es -
así que al lado del ácido dodecanodióico se forma la ciclohe-
xanona del ácido caprónico y del ácido hidroxí-6-hexanóico.

Aunque el procedimiento en el arranque de las cicloal-
canonas presenta un gran interés industrial en razón del cos-
20 to relativamente poco elevado de las materias primas y por el
hecho de las cicloalcanonas son productos corrientes, numero-
sos inconvenientes están ligados al empleo del parmetanol/sul-
fato férreo que es el mejor sistema de deperoxidación duplica-
tiva. Por ejemplo se ha comprobado que operando en un alcohol
25 y en especial en el metanol, se produce una cetalización de -
la cicloalcanona y una esterificación parcial de los ácidos -
dicarboxílicos. Es preciso por tanto someter los cetales y los
ésteres a una saponificación para recuperar la cicloalcanona
y el diácido. Se ha comprobado además que durante la reacción
30 el sulfato férreo heptahidratado es transformado en sulfato -



férreo dihidratado menos soluble y poco activo y que una parte del hierro precipita en forma de sal del ácido dicarboxílico. Por lo demás, la pequeña solubilidad de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el metanol implica el empleo de cantidades muy importantes de metanol, lo que limita la productividad de la instalación. Además los ácidos dicarboxílicos son relativamente solubles en el metanol (el ácido dodecanodióico tiene una solubilidad del 8 % en peso en metanol) y es preciso por consiguiente reciclar una cantidad importante de solución metanólica de diácido. - Por todas estas razones importa, por consiguiente, sustituir el par FeSO_4 /metanol por un disolvente y un derivado del hierro elegido de modo a asegurar una excelente solubilidad del segundo en el primero toda la duración de la reacción y a evitar la formación de un dicarboxilato férreo. Además importa - poner en práctica un disolvente en el cual el ácido dicarboxílico tenga una solubilidad lo mas pequeña posible.

Ahora se ha encontrado, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, un procedimiento de preparación de ácidos alcanodicarboxílicos que comprenden al menos 8 átomos de carbono en la cadena divalente lineal que separa los dos grupos hidroxicarbonilos, por deperoxidación duplicativa por medio de iones férreos de los peróxidos del tipo de los obtenidos por reacción de modo conocido, del agua oxigenada con cicloalcanonas de fórmula general:



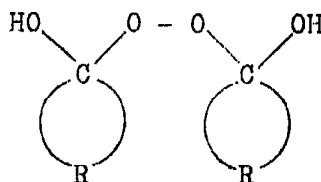
en la que R representa un radical hidrocarbonado saturado divalente lineal ó ramificado que comprende de 4 a 7 átomos de



carbono en la parte lineal de R; caracterizado porque se utiliza como disolvente un ácido alcanócarboxílico líquido en las condiciones de la reacción y que comprende al menos dos átomos de carbono y porque los iones férricos están presentes en forma de carboxilatos.

Como ejemplo de cetonas de fórmula (I) cuyos peróxidos pueden ser utilizados en el procedimiento de la invención se pueden citar en especial la ciclopentanona, la ciclohexanona, la metil-3-ciclohexanona, la metil-2-ciclohexanona, la metil-4 ciclohexanona, la cicloheptanona y la ciclooctanona.

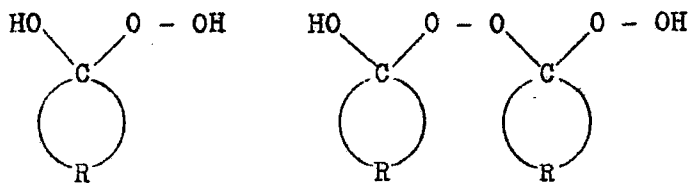
Mas específicamente la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de ácidos alcanodicarboxílicos, que comprenden al menos 8 átomos de carbono en la parte lineal de la cadena que liga los grupos hidroxicarbonilos, por deperoxidación duplicativa de un peróxido de fórmula general:



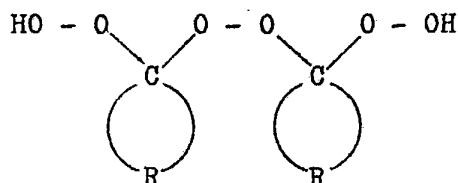
en la que R tiene la significación dada anteriormente, solo ó asociado a otros peróxidos obtenidos por oxidación de las cicloalcanonas de fórmula (I) por medio de agua oxigenada.

En las fórmulas (I) y (II) el radical divalente R puede ser sustituido por uno ó dos radicales metilo ó etilo.

Se sabe que durante la oxidación de las cicloalcanonas por H_2O_2 , se forma según las condiciones de la reacción, y en especial según la acidez del medio, diversos peróxidos que responden a las fórmulas generales (II) y:



5



10

Sin embargo, según M. S. KARASH et al loc. et V. L. ANTONOVSKI J. Appl. Chem. URSS 40 2443 (1967), se obtiene solamente un peróxido de fórmula (II) cuando se conduce la oxidación en medio neutro y solamente peróxidos de fórmula (IV) y (V) cuando se opera en presencia de ácidos minerales. Por último el peróxido de fórmula (III) aunque no aislado ha sido descrito como el elemento intermedio de la formación del peróxido (II) durante la oxidación de las cicloalcanonas por H_2O_2 y se encontraría en equilibrio con él en las soluciones brutas de oxidación de las cicloalcanonas (cf V.L. ANTONOVSKI et al Russian J. of Phys. Chem. 39 1549-52 (1965). Por consiguiente, aunque el peróxido de fórmula (II) sea considerado como el compuesto de partida utilizable preferentemente para poner en práctica el procedimiento de la invención, y aunque pueda ser aislado fácilmente en estado puro a partir de las mezclas de oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada, se puede igualmente utilizar ó bien sus mezclas sólidas con en especial los peróxidos de fórmula (IV) y (V) ó bien soluciones brutas de oxidación que contienen a la vez (II) y (III) y/ó (IV) y/ó (V).

15

20

25

30



Entre los peróxidos de fórmula (II) a los que se puede recurrir para preparar los ácidos alcanodicarboxílicos de cadena larga figura el peróxido de dihidroxi-1,1' ciclopentilo; el peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1' dimetil-2,2' ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1' dimetil-3,3' ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1' dimetil-4,4' ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1' cicloheptilo; el peróxido de dihidroxi-1,11' ciclooctilo.

El procedimiento según la invención conviene en particular para la obtención del ácido dodecanodiódico a partir del peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo solo ó asociado al hidroperoxi-1 ciclohexanol y/ó al peróxido de hidroxi-1 hidroperoxi-1' ciclohexilo y/ó al peróxido de dihidroperoxi-1,1' ciclohexilo.

Los ácidos alcanocarboxílicos utilizados como disolventes conforme a la invención pueden comprender hasta 12 átomos de carbono y preferentemente hasta 8 átomos de carbono y comprenden en especial los ácidos acéticos propiónico, butílico, pentanóico, caproico, heptanóico, octanóico. Preferentemente, se utiliza un ácido de punto de ebullición superior al de la cicloalcanona que se forma durante la reacción, lo que permite recuperarla fácilmente por destilación y reciclarla para la preparación del peróxido de partida. Preferentemente todavía, entre estos ácidos, se utilizan los que corresponden al ácido alcanocarboxílico formado durante la deperoxidación. Así pues, durante la preparación del ácido dodecanodiódico se utiliza preferentemente el ácido caproico como disolvente.

El ácido carboxílico disolvente puede ser utilizado en estado anhidro ó contener una pequeña cantidad de agua, por ejemplo hasta el 10 % en peso.



Aunque de un modo general se puede utilizar cualquier carboxilato férreo como agente reductor, tales como los acetato, propionato, butilato, pentanoato, caproato, heptanoato, -
resinato, naftenato y bencenocarboxilato férreo, se prefiere,
5 por razones de comodidad, poner en práctica la sal férrea del ácido utilizado como disolvente. Por ejemplo, es mas cómodo utilizar el caproato férreo durante la deperoxidación duplicativa del peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo en el ácido - caprónico.

10 Como se ha dicho anteriormente los peróxidos de ciclanonas y en especial los de fórmula (II) pueden ser puestos en práctica tras la separación a partir del medio reaccional que resulta de la oxidación de las cicloalcanonas según los métodos habituales ó en forma de la masa reaccional bruta obtenida durante esta oxidación. Aunque nada se opone en este último caso a la utilización de masas reaccionales que resultan
15 de la oxidación de las cicloalcanonas en disolventes orgánicos tales como los alcoholes (metanol; etanol; t-butanol); los éteres (óxido de etilo; dioxano; tetrahidrofurano); los ésteres de ácidos alifáticos saturados (acetato de etilo); los hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno), se pierde entonces una parte de las ventajas procuradas por la utilización de - los ácidos carboxílicos como disolventes en la peroxidación. Por el contrario se ha comprobado que es particularmente ventajoso, y esto constituye otro objeto de la presente invención,
25 utilizar durante esta fase las soluciones brutas de oxidación de la cicloalcanona por agua oxigenada en el ácido alcanocarboxílico utilizado como disolvente en la peroxidación. Para realizar esta última fase no hay mas que añadir la cantidad -
30 conveniente del carboxilato férreo elegido eventualmente en -



solución en el ácido alcanocarboxílico. Operando así el procedimiento es considerablemente simplificado.

5 La obtención de las soluciones brutas de oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada que no constituye en sí un objeto de la presente invención, se realiza en las condiciones generales puestas en práctica para esta reacción y descritas en el arte anterior ya referido. Mas precisamente, la temperatura a la que es conducida la peroxidación puede variar entre 0 y 80°C y la relación molar entre el agua oxigenada y la ciclanona está comprendida entre 0,1 y 1, preferentemente 10 próxima de 0,5.

La peroxidación se conduce en las condiciones habituales enseñadas por el arte anterior, en especial por la patente americana 2.601.223. Así pues, la temperatura de la reacción puede estar comprendida entre -100 y +100°C y la presión puede ser superior, inferior ó igual a la presión atmosférica. La cantidad de carboxilato férreo expresada por la relación - del número de iones férreos al número de átomos de oxígeno activo puede variar entre límites bastante amplios. Es sin embargo 20 preferible que esta relación esté próxima a la estequiométrica, es decir próxima a 1. Se puede sin inconveniente utilizar un exceso de iones férreos de modo a llevar esta relación a 2 ó mas, pero ello no presenta interés particular.

25 La concentración de las ciclanonas ó de los peróxidos en el ácido carboxílico disolvente no es crítica y se puede operar con cantidades de ácido carboxílico que aseguran la solubilidad total de los productos de la reacción. Sin embargo es preferible para limitar el volumen de la masa reaccional y evitar tener que realizar destilaciones demasiado importantes, 30 determinar la cantidad de disolvente de modo a provocar la -



precipitación de la mayor parte del ácido dicarboxílico producido a medida de su formación.

Desde un punto de vista práctico la solución peroxídica (aunque se trate de una solución bruta de peroxidación ó -
5 de una solución obtenida por disolución en el disolvente del peróxido de dihidroxi-1,1' cicloalcohilo, sólido sólo ó asociado a otros peróxidos), es introducida en la solución de carboxilato férreo en el disolvente elegido. Generalmente es preferible que una y/u otra de estas soluciones sea saturada de ácido dicarboxílico de modo a asegurar la precipitación del formado durante la deperoxidación. A este efecto, es particularmente ventajoso utilizar como solución de carboxilato férreo -
10 la que resulta de una operación anterior tras la separación de los productos de la reacción y regeneración del hierro férreo a partir del hierro férrico. En lugar de introducir la solución peroxídica en la solución de carboxilato se podría hacer la operación inversa sin salir del marco de la presente invención.
15

Al final de la deperoxidación la masa reaccional es -
20 tratada de la siguiente manera: cuando el ácido dicarboxílico ha precipitado durante la operación se le separa por filtración, se lava y se le recristaliza eventualmente, después el filtrado es sometido a una destilación para eliminar la ciclanona regenerada que es reciclada en la zona de peroxidación, y eventualmente una parte del disolvente que puede ser reutilizado a continuación; cuando el ácido dicarboxílico está totalmente disuelto en el disolvente se procede ante todo a la eliminación de la ciclanona y de una parte determinada del disolvente de modo a obtener una solución sobresaturada de ácido -
25 dicarboxílico que se precipita por enfriamiento y se separa -
30



por filtración. En todos los casos, la solución de carboxilato férreo en el ácido carboxílico saturada por el diácido formado puede ser reutilizada para una nueva operación de peroxidación tras la reducción de los iones férricos en iones fé-

5 reos por los métodos habituales. Estas diferentes operaciones se prestan particularmente a una puesta en práctica continua del procedimiento.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestran como puede ser puesta en práctica. A continuación se designará por la expresión "cicloalcanona consumida" la diferen-

10 cia entre el peso de cicloalcanona puesto en práctica para la preparación del compuesto peroxídico y la cantidad de cicloalcanona dosificada después de la fase de deperoxidación.

EJEMPLO 1.

A. Preparación del caproato férreo.

En un matraz de vidrio de 2 l. equipado de un sistema de agitación y de una llegada de gas por tubo sumergido, se -

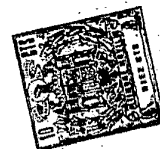
15 carga bajo purga el nitrógeno, 600 cm³ de una solución acuosa de sosa 2N y después 500 g. de ácido caproico manteniendo la

20 temperatura a 20°C. Se agita durante 15 mn. y después se añaden 167 g. de FeSO₄ · 7H₂O en polvo. Después de 30 mn. de agitación se deja decantar la masa reaccional y se elimina la fase acuosa; se obtiene una fase orgánica saturada de agua que se somete a una destilación bajo vacío para expulsar el agua.

25 Se recoge entonces una solución de caproato férreo en ácido caproico que contiene 0,77 átomos-gramo de hierro por kg. de solución.

B. Preparación del peróxido de dihidroxi-1.1' ciclohexilo.

30 En un matraz de 100 cm³ equipado de un sistema de agi-



tación, de una ampolla de colada y refrigerado por un baño ma-
ria de agua fría, se cargan 41,21 g. de ácido caproico, y 21,
61 g. de ciclohexanona y después se vierte progresivamente en
5 mn. 5,35 g. de una solución acuosa de agua oxigenada al 69%
5 en peso. Se mantiene el contenido del matraz durante 5 mn. a
20°C bajo agitación.

Una muestra de masa reaccional es sometida a un dosi-
ficado por yodometría con ayuda de una solución acética tam-
ponada de yoduro de potasio y después titulado del yodo en ex-
10 ceso por una solución acuosa de hiposulfito de sodio. En estas
condiciones se han obtenido 68 g. de una solución caproica que
contiene 0,108 átomos de oxígeno peroxídico constituida prin-
cipalmente por peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo en equi-
librio con el hidroperoxi-1 ciclohexanol (a 20°C esta solución
15 contiene 93,1 % en moles de peróxido de dihidroxi-1,1' ciclo-
hexilo y 5,8 % de hidroperoxi-1 ciclohexanol).

C. Preparación del ácido dodecanodiólico.

En un matraz de 500 cm³. refrigerado por un baño de -
hielo, equipado de un sistema de agitación y de una llegada de
20 nitrógeno, se carga, bajo barrido de gas inerte, una solución
que contiene 183,6 g. de ácido caproico, 40,6 g. de caproato
férico y 7,7 g. de ácido dodecanodiólico, y después se añaden
en 20 mn. 60,07 g. de una solución peroxídica obtenida bajo B
manteniendo la temperatura a 5°C. Se mantienen estas condicio-
25 nes durante 30 mn. y después se destila el agua y la ciclohe-
xanona formada durante la reacción así como una parte del áci-
do caproico. En este destilado se dosifican 10,5 g. de ciclo-
hexanona por cromatografía gas-líquido.

Sobre una muestra del residuo de destilación (220,9 g)
30 se dosifica el ácido dodecanodiólico por cromatografía gas-lí-



quido en forma de su diester metílico. Se comprueba que el residuo de destilación contiene 14,5 g. de ácido dodecanodiólico, lo que corresponde a la producción de 6,8 g. de este ácido durante la deperoxidación. El rendimiento es del 68 % respecto a la ciclohexanona transformada y de 61,5 % respecto al agua oxigenada puesta en práctica.

Se enfrían 210 g. de la solución caproica a 5°C y se separa por filtración ácido dodecanodiólico precipitado. Se lava el producto sobre filtro con hexano, y después se seca bajo vacío a peso constante. Se obtiene de esta manera 7,66 g. de un producto que contiene 78 % de ácido dodecanodiólico, lo que corresponde al 92 % del ácido formado durante la reacción.

EJEMPLO 2.

Operando como en el ejemplo 1 B se prepara una solución peroxídica a partir de 3 g. de agua oxigenada, 11,8 g. de ciclohexanona, 30 g. de ácido caproico. Se carga en el aparato descrito en el ejemplo 1 bajo C, 69,3 g. de solución caproica de caproato férreo a 0,77 at. g/kg., y manteniendo el contenido del matraz entre 5 y 10°C. se vierten 29,5 g. de la solución peroxídica en 30 mn. Se mantiene la masa reaccional durante todavía 30 mn. bajo agitación a 5°C, y después se la trata como en el ejemplo 1.

El balance de la reacción. establecido por dosificado de los productos formados es el siguiente:

- ciclohexanona, 4,3 g..
- ácido dodecanodiólico: 2,73 g. (rendimientos: 67,5 % respecto a la ciclohexanona transformada y 60 % respecto al agua oxigenada puesta en práctica),
- ácido n-butil-2 octanodiólico: 0,105 g.



EJEMPLO 3.

Operando como en el ejemplo 1 A, se prepara una solución de octanoato férreo en ácido octanóico que contiene 0,7 at.g. de hierro por kg.; se prepara a continuación según el método descrito en el ejemplo 1 B, una solución peroxídica a partir de 9,85 g. de ciclohexanona; 2,504 g. de una solución acuosa al 69 % en peso de H_2O_2 y 25 g. de ácido octanóico. Por último se vierte la solución peroxídica en 93,4 g. de solución octanóica de octanoato férreo en 15 mn. y después se mantiene durante 30 mn. a 30°C. Tras el análisis de la masa reaccional se obtienen los siguientes resultados:

- ciclohexanona formada: 6g.
- ácido dodecanodióico formado: 3,07 g. (rendimiento: 67,5 % respecto a la ciclohexanona consumida),
- ácido caproico formado: 1,08 g.
- ácido n-butil-2 octanodióico: 0,105 g.

EJEMPLO 4.

Operando como en el ejemplo 1 A, se prepara una solución de pentanoato férreo en el ácido pentanoico que contiene 0,7 at.g. de hierro por kg. de solución y después, según el método del ejemplo 1 B, una solución peroxídica a partir de 7,84 g. de ciclohexanona; 1,971 g. de agua oxigenada al 69 % en peso y 20 g. de ácido pentanoico (después del final del vertido del agua oxigenada se mantiene la masa reaccional 4 horas a 20°C.

La deperoxidación se realiza como en el ejemplo 1 C, por vertido en 17 mn. de 18,6 g. de solución peroxídica en 44 g. de solución de pentanoato férreo mantenida a -15°C. Se mantiene la mezcla reaccional durante 30 mn. a -15°C y después se efectúan las dosificaciones habituales. Se han obtenido los re



sultados siguientes:

- ciclohexanona formada: 2,82 g.
- ácido dodecanodiólico: 1,71 g. (ó sea un rendimiento del 70-% respecto a la ciclohexanona transformada)
- ácido caproico producido: 0,62 g.
- ácido n-butil-2 octanodiólico en estado de trazas.

EJEMPLO 5.

Se prepara peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo operando de la siguiente manera: en un matraz se cargan 2,51 g. de agua oxigenada al 69 % y 9,3 g. de agua destilada y después se añaden 9,8 g. de ciclohexanona manteniendo la temperatura a 20°C. Después del final de la adición se mantiene la mezcla reaccional 2 h. a 20°C. El peróxido precipita a medida de su formación. Se le separa por filtración, se le lava con agua - sobre filtro y después se le seca bajo vacío. Se obtiene de esta forma 10,4 g. de un producto al 6,75 % en peso de óxido activo y que está constituido al 97 % por peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo (el peróxido puro tiene un grado de oxígeno activo del 6,95 %).

Se añade por fracción 5,26 g. del producto obtenido - anteriormente en 58,25 g. de una solución de octanoato férreo en el ácido octanóico que contiene 0,5 at.g. de hierro/kg., - bajo atmósfera de nitrógeno y fuerte agitación, siendo mantenida la temperatura a 20°C. Después de 30 mn. de agitación a esta temperatura se trata la masa reaccional como en el ejemplo 1. El balance de la reacción es el siguiente:

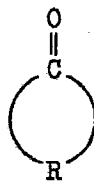
- ciclohexanona formada: 2,32 g.
- ácido dodecanodiólico: 1,38 g.
- ácido n-butil-2 octanodiólico: 0,107 g.
- ácido caproico: 0,6 g.



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 e cuanto no alteren
su principio fundamental. También se hace constar que el inven
to corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Fran
cia, con fecha 18 de septiembre de 1972, bajo el número 72 32
963, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden -
10 Los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que consti
tuye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
DE PREPARACION DE ACIDOS DICARBOXILICOS; caracterizándose
por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento de preparación de ácidos alcanodi
carboxílicos que comprenden al menos 8 átomos de carbono en -
la cadena divalente lineal que separa los grupos hidroxicarbo
nilos, por deperoxidación duplicativa por medio de iones fé
rreos de los peróxidos del tipo de los obtenidos por reacción,
20 de forma conocida, del agua hoxigenada con cicloalcanonas de
fórmula general:



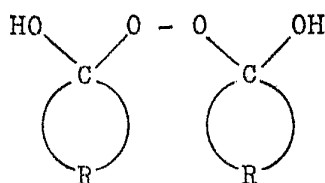
30 en la que R representa un radical hidrocarbonado saturado di
valente lineal ó ramificado, que comprende 4 a 7 átomos de -
carbono en la parte lineal de R, caracterizado porque se uti
liza como disolvente un ácido alcanocarboxílico que comprende



al menos dos átomos de carbono y porque los iones férricos están presentes en forma de carboxilatos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan peróxidos de fórmula general:

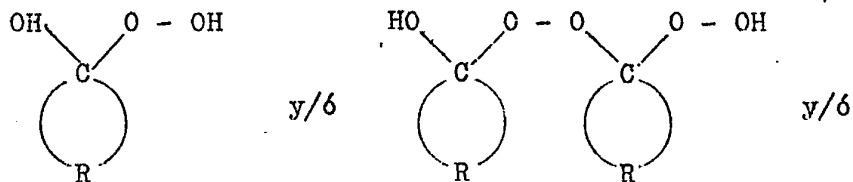
5



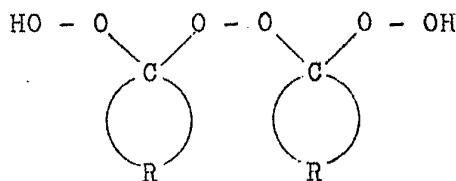
10

en la que R tiene el significado dado anteriormente, solos ó asociados a peróxidos de fórmula general:

15



20



25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los peróxidos son utilizados en forma de soluciones que resultan de la oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada en un ácido alcanocarboxílico que comprende al menos dos átomos de carbono.

30

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracte-



rizado porque el ácido alcanocarboxílico es el mismo que el utilizado durante la fase de deperoxidación.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido alcanocarboxílico disolvente tiene el mismo número de átomos de carbono que la cicloalcanona de fórmula (I).

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre -100 y +100°C y la presión es superior, inferior ó igual a la presión atmosférica.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carboxilato férreo es la sal del ácido alcanocarboxílico disolvente.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de carboxilato férreo expresada por la relación del número de iones férricos al número de átomos de oxígeno activos es de al menos aproximadamente 1.

20 9ª.- Procedimiento de preparación del ácido dodecanoico-1,12. caracterizado porque se somete el peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo solo ó asociado al hidroperoxi-1 ciclohexanol y/ó al peróxido de hidroxi-1 hidroperoxi-1' ciclohexilo y/ó al peróxido de dihidroperoxi-1,1' ciclohexilo; a la deperoxidación por un carboxilato férreo tomado en el grupo formado por el pentanoato, el caproato, el heptanoato y el octanoato férreo, en un ácido alcanocarboxílico tomado en el grupo formado por el ácido pentanoico, el ácido caproico, el ácido heptanoico y el ácido octanoico.

25 30 10ª.- Procedimiento de preparación del ácido dodecanoico según la reivindicación 9, caracterizado porque el peróxido de dihidroxi-1,1' ciclohexilo es tomado en forma de la

N



fórmula (I).

5 6°.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre -100 y +100°C y la presión es superior, inferior ó igual a la presión atmosférica.

7°.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carboxilato férreo es la sal del ácido alcanocarboxílico disolvente.

10 8°.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de carboxilato férreo expresada por la relación del número de iones féreos al número de átomos de oxígeno activos es de al menos aproximadamente 1.

15 9°.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el peróxido puesto en práctica es del tipo del obtenido por reacción del agua oxigenada con la ciclohexanona y en el que el carboxilato ferroso es tomado en el grupo constituido por el pentanoato, caproato, heptanoato y octanoato, y en el que el ácido alcanocarboxílico es tomado en el grupo constituido por: ácido pentanoico, ácido caproico, ácido heptanoico y ácido octanoico.

20

25 10°.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el peróxido es tomado en forma de una solución bruta resultante de la oxidación de la ciclohexanona por agua oxigenada en un disolvente constituido por ácido caprónico.

11°.- Procedimiento de preparación de ácidos dicarboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

11



Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 14 NOV. 1975
RHONE-POULENC.

GOMEZ ACEBO Y MOBEI
p. p. Firmados L. Goeta Fernández

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name of the firm.

A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page.