



COFC; BOIJ

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 4290.

427918

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar ácidos alcanodicarboxílicos lineales o ramificados.

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

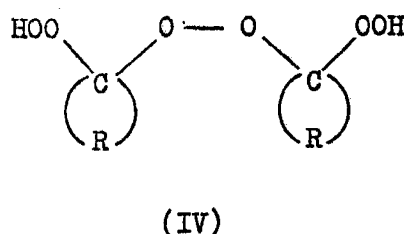
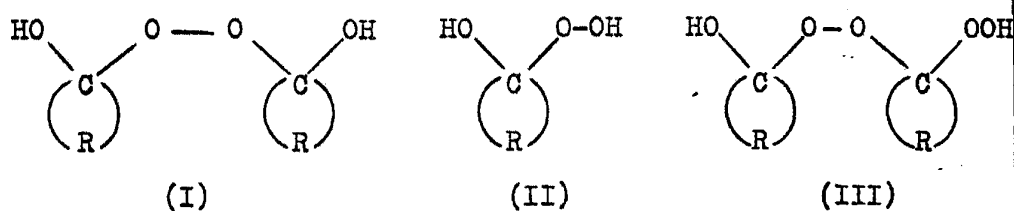
El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de ácidos dicarboxílicos saturados de cadena larga y, particularmente, ácidos dicarboxílicos saturados que comprenden al menos 8 átomos de carbono en la cadena que separan los grupos hidroxí

carbonilos, a partir de peróxidos ciclánicos.

Se han propuesto numerosos procedimientos de obtención de ácidos dicarboxílicos de larga cadena; entre los más interesantes pueden distinguirse grupos según la naturaleza del producto de partida. Según un primer grupo de procedimientos, el ácido de cadena larga se obtiene a partir de un compuesto que posee el mismo número de átomos de carbono que el producto deseado. Así, el ácido decanodioico puede obtenerse por oxidación del ciclodecano por medio de oxidantes corrientes y el ácido dodecanodioico por oxidación de hidrocarburos cíclicos tales como el ciclododecano y el ciclododeceno.

Según otro grupo de procedimientos, el ácido alifático dicarboxílico se obtiene a partir de cicloalcanonas o de cicloalcanoles que comprenden dos veces menos átomos de carbono que el ácido deseado, por un método en dos etapas que implican en primer lugar la formación de compuestos peróxidos y después la reducción duplicativa de estos últimos.

Sabido es que en el curso de la oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada se forman diversos peróxidos y en particular los que responden a las fórmulas siguientes:





de la patente americana 2.298.405; N.A. MILAS y J. Am.Chem. Soc. 61 2430 - 32 (1939); E.G.E. HAWKINS J. Che.Soc. 1955 3463 - 67; M. KARASH et al J. Org.Chem. 23 1322-26 (1958). La repartición de estos peróxidos parece variar según las condiciones de la reacción, y, según M.S. KARASH et al loc. cit. y V.L. ANTONOVSKI J. Appl.Chem. URSS 40 2443 (1967) se obtendría solamente el peróxido de fórmula (I) cuando la oxidación de las cicloalcanonas se conduce en medio neutro y solamente los peróxidos de fórmula (III) y (IV) cuando se opera en presencia de ácidos minerales. Por último, el peróxido de fórmula (II) aunque no aislado se ha descrito como el elemento intermedio de la formación del peróxido (I) en el curso de la oxidación de cicloalcanonas por H_2O_2 en equilibrio con él y la cicloalcanona de partida en las soluciones brutas de oxidación de las cicloalcanonas (cf VL. ANTONOVSKI et al Russian J. of Phys.Chem. 39 1549 - 52). Los mismos compuestos peroxídicos pueden igualmente prepararse por oxidación de los cicloalcanoles (ciclohexanol, ciclopentanol) por oxígeno en presencia o no de iniciadores de radicales libres (de la patente americana 2.601.223; N. BROWN et al J. Am. Chem. Soc. 77 1756 - 59 (1955)).

Se sabe además que los peróxidos que resultan de la oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada, o que resultan de la oxidación autocatalítica de los cicloalcanoles por oxígeno, que se designarán a continuación indistintamente por las expresiones "peróxidos del tipo de los obtenidos en el curso de la oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada" o "peróxidos de cicloalcanonas", se descomponen en ácidos dicarboxílicos por reductores como los iones de metales de valencia variable y más particularmente por los iones ferrosos



5 tomados la mayor parte de las veces en forma de sulfato eventual-
tualmente en presencia de un ácido mineral como el ácido sul-
fúrico (cf patente americana 2.601.223; M.S. KARASH et al loc.
cit.; E.G.E. HAWKINS loc. cit.) e igualmente en forma de car-
boxilatos ferrosos (caproato, acetato, heptanoato ferroso).
Esta reacción se conduce con preferencia en un disolvente or-
gánico (alcoholes; benceno; tolueno; ésteres; eteróxidos), pe-
ro también en soluciones acuosas de sulfato ferroso que con-
tienen eventualmente ácido sulfúrico. En el curso de esta
10 reacción, que se designará a continuación bajo el término de
deperoxidación duplicativa, se forma, al lado del ácido dicar-
boxílico que comprende dos veces más átomos de carbono que
la cicloalcanona de partida en particular un ácido monocarbo-
xílico que comprende tantos átomos de carbono como la cetona
de partida, regenerándose una parte de esta última. Esta de-
15 peroxidación duplicativa puede conducirse tras aislamiento
previo de los peróxidos de cicloalcanonas y en particular de
los peróxidos de dihidroxi-1, 1'cicloalquilo o, más cómodamen-
te, en la solución bruta de oxidación de la cicloalcanona o
del cicloalcanol. En este caso es preferible utilizar en la
20 fase de oxidación, muy particularmente en el caso de la oxida-
ción de las cicloalcanonas por agua oxigenada, el mismo disol-
vente que en la fase de deperoxidación duplicativa.

25 La deperoxidación duplicativa de los peróxidos de ci-
cloalcanonas constituye un medio atractivo de preparación de
los ácidos dicarboxílicos de larga cadena tales como los áci-
dos decanodioico - 1,10, dodecanodioico - 1,12, dimetil - 4,9
dodecanodioico - 1,12 que son productos industriales importan-
tes utilizados en particular para la preparación de policonden-
30 sados del tipo de los poliésteres y poliamidas lineales desti-



5 nados a la fabricación de fibras textiles, puesto que las
cicloalcanonas y los cicloalcanoles de partida son productos
corrientes y de un precio poco elevado. No obstante la re-
generación de los iones ferrosos a partir de los iones férricos
10 cos formados en el curso de la deperoxidación se muestra como
uno de los obstáculos para la realización industrial de tal
procedimiento. En efecto, sean cuales fueren el agente de
deperoxidación, el disolvente utilizado, el origen y la natu-
raleza de la entidad peroxídica sometida a la deperoxidación,
15 la cantidad de hierro ferroso utilizada representa al menos
un ión ferroso por átomo de oxígeno activo presente en el ma-
terial peroxídico implicado en la reacción. En el curso de
esta reacción los iones ferrosos son transformados en iones
férricos. Conviene pues por razones de tipo económico y pa-
20 ra evitar el rechazo de importantes cantidades de efluentes
regenerar los iones ferrosos a partir de los iones férricos
a fin de poder reciclarlos en el proceso de deperoxidación.

El presente invento se propone resolver el problema
planteado por la regeneración de los iones ferrosos en el cur-
20 so del proceso de deperoxidación de los peróxidos del tipo de
los que se obtienen por oxidación de cicloalcanonas por agua
oxigenada.

Más específicamente, el presente invento tiene por obje-
to un procedimiento de preparación de ácidos alcanodicarboxí-
25 licos lineales o ramificados 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 ferrosos en un disolvente apropiado de los per-
30 óxidos del tipo de los que se obtienen por oxidación de ci-
cloalcanonas por agua oxigenada, caracterizado por el hecho



de que la reacción se conduce en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación.

5 Los peróxidos de cicloalcanonas justificables del procedimiento de deperoxidación según el invento pueden prepararse por uno cualquiera de los procedimientos que se citan anteriormente.

10 Así, para realizar el procedimiento de deperoxidación duplicativa según el invento, puede utilizarse uno de los peróxidos o una mezcla de dos o más de los peróxidos obtenidos en el curso de la oxidación por agua oxigenada de cicloalcanonas de fórmula general:



15

o de la autoxidación de los cicloalcanoles de fórmula general:



20

25 en las cuales R representa un radical hidrocarbonado divalente, saturado, lineal que comprende de 5 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilo que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono, previamente aislados de su medio de obtención o preferentemente en forma de sus soluciones en las masas reaccionales brutas que resultan de la oxidación de las cicloalcanonas y de los cicloalcanoles por los procedimientos habituales. Entre estos peróxidos se utilizan con preferencia los de fórmula (I) solos o asociados a los peróxidos de fórmula (II) y/o (III) y/o (IV) en las cua-

30



les R tiene el significado dado anteriormente.

Como ejemplo de cicloalcanonas que pueden ser oxidadas por agua oxigenada para conducir a los peróxidos utilizables en el presente invento pueden citarse ciclopentanona, ciclohexanona, metil-2 ciclohexanona, metil-3 ciclohexanona, metil-4 ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona. El ciclopentanol y el ciclohexanol son ejemplos de cicloalcanoles de fórmula (VI).

Entre los peróxidos de fórmula (I) pueden citarse en particular peróxido de dihidroxi-1, 1'ciclohexilo; peróxido de dihidroxi-1, 1'ciclopentilo; peróxido de dihidroxi-1, 1'dimetil-2,2'ciclohexilo; peróxido de dihidroxi-1,1'dimetil-3,3'ciclohexilo; peróxido de dihidroxi-1, 1'cicloheptilo; peróxido de dihidroxi-1,1'ciclooctilo.

El procedimiento de deperoxidación duplicativa puede conducirse en los disolventes orgánicos utilizados habitualmente tales como los alcoholes alifáticos saturados y en particular los que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono como el metanol, el etanol o el propanol; los hidrocarburos aromáticos como el benceno; los ésteres o los eteróxidos (óxido de etilo, dioxano por ejemplo) y en presencia de los agentes deperoxidantes corrientes tales como las sales ferrosas de ácidos minerales (en particular sulfato ferroso) o carboxílicas o en soluciones acuosas ácidas de sulfato ferroso. El procedimiento del invento puede igualmente aplicarse cuando se utilicen conjuntamente ácidos carboxílicos como disolventes y carboxilatos ferrosos como agente de deperoxidación. Se ha comprobado en efecto que es particularmente ventajoso preparar los ácidos dicarboxílicos de larga cadena:

a) por deperoxidación duplicativa de los peróxidos de



5 cicloalcanonas, y en particular de los de fórmula general (I) solos o asociados a los peróxidos de fórmulas generales (II) y/o (III) y/o (IV) preparados por cualquiera de los procedimientos citados anteriormente (y después aislados), conduciendo la deperoxidación en un ácido carboxílico alifático saturado que comprende al menos dos átomos de carbono y con preferencia como máximo 12 átomos de carbono (ácidos acético, propiónico, butírico, pentanólico, caprónico, heptanólico, octanólico por ejemplo) por medio de carboxilatos ferrosos (acetato, 10 propionato, butirato, pentanoato, caproato, heptanoato, octanoato, resinato, naftenato, benzoato ferroso). En general se escoge el carboxilato que corresponde al ácido disolvente.

15 b) por deperoxidación duplicativa por medio de carboxilatos ferrosos de los oxidatos que resultan de la oxidación de las cicloalcanonas de fórmula (V) por medio de agua oxigenada en un ácido carboxílico saturado que comprenda al menos dos átomos de carbono y con preferencia a lo sumo 12 átomos de carbono.

20 Se utiliza en general como ácido carboxílico el que se forma en el curso de la deperoxidación, por ejemplo el ácido caprónico para la deperoxidación de los peróxidos de ciclohexanona (y eventualmente para la oxidación de la ciclohexanona por agua oxigenada). La oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada en los ácidos carboxílicos, que no constituye por otra parte uno de los objetos del presente invento, 25 puede realizarse en las condiciones habituales de los procedimientos conocidos (por ejemplo patente americana 2.298.405).

30 Además de la ventaja constituida por la regeneración continua "in situ" de iones ferrosos a partir de iones férricos, el procedimiento de deperoxidación duplicativa con hidró



5 geno permite la utilización de cantidades de sales ferrosas muy inferiores a la cantidad estequiométrica y que pueden ser hasta de 10^{-3} iones ferrosos por átomo de oxígeno activo de origen peroxídico, y con preferencia comprendidas entre 10^{-2} y 0,75 iones ferrosos por átomo de oxígeno peroxídico, lo que representa una ventaja económica considerable. Otra ventaja se desprende de esta posibilidad: en efecto es necesario, para asegurar un desarrollo satisfactorio de la reacción, que las sales ferrosas utilizadas sean en solución en los disolventes empleados, lo cual, en razón de su escasa solubilidad en los disolventes orgánicos, implica el empleo de cantidades muy importantes de estos últimos; de ello se desprende pues una reducción de la productividad de la instalación. Por el contrario, la utilización de escasas cantidades de sales ferrosas como consecuencia de la utilización del procedimiento según el invento permite disminuir de forma considerable el volumen de disolvente implicado en el proceso de deperoxidación duplicativa y aumentar por consiguiente la productividad de la instalación. Es evidente que el alcance del invento no se limita a la utilización de cantidades de iones ferrosos comprendidas entre los límites definidos anteriormente, que no constituyen más que una realización preferente del presente procedimiento. El empleo de cantidades de iones ferrosos sensiblemente iguales o superiores a la cantidad estequiométrica (por ejemplo 2,5 iones ferrosos por átomo de oxígeno activo) no se aparta del marco del presente invento. En definitiva el procedimiento del invento puede utilizarse con cantidades de iones ferrosos comprendidas entre 10^{-3} y 2,5 iones ferrosos por átomo de oxígeno activo.

30 Como catalizadores de hidrogenación que convienen para



la realización del presente procedimiento, puede recurrirse a aquellos a base de un metal tomado de entre el grupo formado por el platino, el paladio y el níquel. Aunque estos diversos catalizadores puedan utilizarse indistintamente, se ha comprobado que es preferible operar en presencia de un catalizador a base de platino o de paladio, cuando la sal ferrosa se deriva de un ácido mineral (por ejemplo sulfato ferroso) o cuando la deperoxidación se conduce en medio acuoso ácido.

El níquel conviene muy particularmente cuando la deperoxidación se conduce en el seno de un disolvente orgánico (tal como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos) en presencia de un carboxilato ferroso; permite una reducción rápida de los iones férricos a medida que se forman.

La cantidad del metal empleado como catalizador puede variar entre 0,001 % y 10 % en peso, y con preferencia entre 0,01 % y 5 % en peso con relación al medio reaccional. El metal puede utilizarse solo o ser depositado sobre un soporte inerte como los negros de carbón, la alúmina, la piedra pómez, las tierras activas. Puede recurrirse por ejemplo a paladio o a platino sobre carbón activo o a níquel Raney.

La deperoxidación duplicativa según el invento se conduce en las condiciones habituales consignadas por la industria anterior y en particular por la patente americana 2.601.223. Así, la temperatura de la reacción puede estar comprendida entre -100 y $+100^{\circ}\text{C}$ y con preferencia entre 0 y 100°C . La presión absoluta de hidrógeno puede estar comprendida entre 0,01 y 100 bares; sin embargo, no es necesario sobrepasar una presión de hidrógeno de 50 bares. En general, la presión y la temperatura de la reacción se escogen en función del catalizador utilizado para asegurar una reducción rá



5 pida de los iones férricos sin por ello provocar una hidrogenación de los grupos carboxílicos y de las cicloalcanonas formadas. No obstante, si el material de partida que sirve para la preparación de los peróxidos es un cicloalcanol, se pueden escoger sin inconveniente condiciones que permitan simultáneamente la hidrogenación de las cicloalcanonas formadas en cicloalcanoles que podrán ser reenviados, tras la separación, a la zona de oxidación. En todos los casos las condiciones óptimas pueden determinarse por medio de pruebas simples.

10 La deperoxidación duplicativa por los iones ferrosos en presencia de hidrógeno puede conducirse siguiendo los métodos corrientes apropiados para efectuar el contacto de un gas y de un líquido en presencia de un sólido. Se puede por ejemplo hacer pasar en continuo la fase líquida que contiene el catalizador en suspensión por una columna convenientemente dispuesta (columna de revestimiento o columna de platillos) a favor o a contracorriente de un flujo de hidrógeno. El procedimiento según el invento se presta particularmente bien a una realización continua.

20 Los ejemplos siguientes ilustran el invento y muestran la forma en que puede ser llevado a la práctica.

EJEMPLO 1:

25 En un matraz de vidrio de 250 cm³ equipado con un termómetro, una redoma de colada, un sistema de agitación, una llegada de gas por tubo sumergido y refrigerado por un baño de agua fría, se carga bajo atmósfera de nitrógeno:

30 . 26,5 g de una solución de hexanoato ferroso en ácido hexanóico a 0,75 at.g de hierro por kilo de solución (o sea 0,02 at.g),



5 . 1,4 cm³ de níquel Raney,
después se purga el aparato con hidrógeno y se introduce en
3 h 40 en el matraz enfriado a 20°C, bajo una presión relativa
de hidrógeno de 30 cm de agua, una mezcla reaccional obtenida
por reacción a 20°C durante 5 mn de:

- . 9,8 g de ciclohexanona (0,1 mol),
- . 2,57 g de agua oxigenada a 67 % en peso (0,0505 mol),
- . 20 cm³ de ácido hexanoico

10 y que está constituida por una mezcla equilibrada de hidroper
óxido de hidroxil-1 ciclohexilo, peróxido de dihidroxil-1,1'ci
clohexilo y ciclohexanona. La relación del número at.g de
hierro ferroso con respecto al número de átomo de oxígeno ac
tivo es de 0,39.

15 Una parte del ácido dodecanodioico formado precipita
durante la reacción; al final de esta, se filtra la masa reac
cional para separar el precipitado y el catalizador y se lava
todo ello sobre filtro con 50 g de tetrahidrofurano para ex
traer el ácido; se obtiene de esta forma 107,5 g de una solu
ción en la cual se dosifica por cromatografía gas líquido
20 (tras formación de los ésteres metílicos de los ácidos presen
tes):

- | | | | |
|----|--------------------------------|---|---------|
| 25 | . ciclohexanona | : | 5,6 g |
| | . ciclohexanol | : | 0,05 g |
| | . ácido n-butil-2 octanodioico | : | 0,115 g |
| | . ácido dodecanodioico | : | 3,26 g |

o sea un rendimiento en ácido dodecanodioico de 67 % con rela
ción a la ciclohexanona transformada y de 56 % con relación
al oxígeno activo.

30 El volumen total de hidrógeno absorbido, medido en las
condiciones normales de presión y de temperatura, es de 0,7301



Al final de la reacción, se dosifica en el medio reaccional 0,02 at.g de hierro ferroso.

EJEMPLO 2

5 Se opera en el aparato y según la forma de realización descrita en el ejemplo 1 reemplazando el hexanoato ferroso por el pentanoato ferroso y el ácido hexanoico por el ácido pentanoico. Las cantidades de reactivos y las condiciones son las siguientes:

- 10 . solución de pentanoato ferroso en ácido pentanoico a 0,79 at.g de hierro/kg : 22,6 g
- . níquel Raney : 1,4 cm³
- . solución peroxídica obtenida como en el ejemplo 1 pero en ácido pentanoico
- 15 . duración de adición de la solución peroxídica : 2 h 30
- . temperatura : 15 °C
- . presión de hidrógeno : 30 cm de agua
- . relación hierro/óxido activo : 0,35

20 Tras filtración del precipitado y lavado con tetrahydrofurano se recupera 90,9 g de una solución en la cual se dosifica por cromatografía gas-líquido:

- 25 . ciclohexanona : 5,15 g
- . ciclohexanol : 0,05 g
- . ácido hexanoico : 1,5 g
- . ácido n-butil-2 octanodioico : 0,115 g
- . ácido dodecanodioico : 3,72 g

El rendimiento en ácido dodecanodioico es de 64 % con relación al oxígeno activo y de 69 % con relación a la ciclohexanona transformada.

30 El volumen total de hidrógeno absorbido, medida en las



condiciones normales de presión y de temperatura, es de 0,740 l.

Se dosifica 0,0178 at.g de hierro ferroso al final de la reacción, o sea 100 % del hierro ferroso cargado.

5

EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 2 con las cantidades de reactivos siguientes:

- . solución de pentanoato ferroso en ácido pentanoico del ejemplo 2 : 23,4 g
- 10 . níquel Raney : 1,4 cm³
- . solución peroxídica preparada como en el ejemplo 1 a partir de
 - ciclohexanona : 29 g
 - H₂O₂ al 67 % en peso : 7,5 g
 - 15 - ácido pentanoico : 80 g

Las condiciones de la reacción han sido las siguientes:

- . temperatura : 15°C
- . duración de adición de la solución peroxídica : 6 h 25
- 20 . presión de H₂ : 30 cm de agua
- . relación hierro/oxígeno activo : 0,125

Tras filtración y lavado de la pasta con 115 cm³ de tetrahidrofurano, se recupera 221 g de una solución en la cual se dosifica:

25

- . ciclohexanona : 16,1 g
- . ciclohexanol : 0,12 g
- . ácido hexanoico : 4,6 g
- . ácido n-butil-2 octanodioico : 0,36 g
- 30 . ácido dodecanodioico : 9,2 g



El rendimiento en ácido dodecanodioico se eleva a 55 % con relación al oxígeno activo y a 62 % con relación a la ciclohexanona transformada.

5 El volúmen de hidrógeno total absorbido es de 2,020 l y se dosifica al final de la reacción 0,0185 at.g de hierro ferroso en el medio reaccional o sea 100 % del hierro ferroso cargado.

EJEMPLO 4

10 Se opera como en los ejemplos anteriores con las cantidades siguientes de reactivos:

- . solución de pentanoato ferroso en ácido pentanoico a 1,25 at.g de hierro/kg : 16 g
- . níquel Raney : 1,4 cm³
- . solución peróxídica obtenida como en el ejemplo 1 a partir de
15
 - ciclohexanona : 78 g
 - H₂O₂ a 67 % en peso : 20 g
 - ácido pentanoico : 210 g

20 Las condiciones de la reacción son las del ejemplo 3 con excepción de la duración de adición de la solución peroxídica que es de 10 h 30 y de la relación hierro/oxígeno activo que es de 0,050.

25 En el curso de la reacción se forma un precipitado que se separa por filtración y después se lava con 300 cm³ de benceno; se recupera 603,9 g de una solución en la cual se dosifica:

- . ciclohexanona : 42,2 g
- . ciclohexanol : 0,4 g
- . ácido hexanoico : 16 g
- 30 . ácido n-butil-2 octanodioico : 1,15 g



. ácido dodecanodioico : 7,57 g

5 La mezcla separada anteriormente y que contiene el catalizador y ácido dodecanodioico es lavada por 170 cm³ de tetrahidrofurano. Se obtiene de esta forma 164,9 g de una solución en la cual se dosifica 11,2 g de ácido dodecanodioico.

10 El rendimiento total en este ácido es de 41 % con relación al oxígeno activo y de 45 % con relación a la ciclohexanona transformada.

El volúmen total de hidrógeno absorbido es de 5,5 l y la cantidad de hierro ferroso presente en el medio de reacción de 0,020 at.g.

EJEMPLO 5

15 Se opera como en los ejemplos anteriores con las cantidades siguientes de reactivos:

- . solución de pentanoato ferroso en ácido pentanoico a 1,015 at.g de hierro/kg : 43,5 g
- . níquel Raney : 3,7 cm³
- . solución peroxídica obtenida como en los ejemplos anteriores a partir de:

- ciclohexanona : 9,8 g
- H₂O₂ a 68 % en peso : 2,52 g
- ácido pentanoico : 20 cm³

25 Las condiciones de la reacción son las del ejemplo 4 con excepción de la duración de la colada que es de 3 h 10 y de la relación hierro/oxígeno activo que es de 0,9.

Se obtiene, tras filtración y lavado del catalizador por 50 cm³ de tetrahidrofurano, 141,4 g de una solución en la cual se dosifica:

30 . ciclohexanona : 5 g



- . ciclohexanol : 0,04 g
- . ácido hexanoico : 1,18 g
- . ácido n-butil octanodioico : trazas
- . ácido dodecanodioico : 3,77 g

5 El rendimiento en este ácido es de 65,5 % con relación al oxígeno activo y de 67 % con relación a la ciclohexanona consumida.

10 El volumen de hidrógeno absorbido es de 0,75 l y la cantidad de hierro ferroso dosificada al final de la reacción de 0,044 at.g.

EJEMPLO 6

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se carga bajo atmósfera de nitrógeno:

- . $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 2,9 g
- 15 . H_2SO_4 a 98 % en peso : 2,04 g
- . metanol : 40 cm^3
- . platino en negro de carbón a 5 %
en peso de metal : 27 mg

20 El aparato es purgado a continuación con hidrógeno, su contenido enfriado a 10°C y después se establece una presión de hidrógeno de 30 cm de agua. Se agrega entonces en 5 h 30 una solución peroxídica obtenida por reacción a 20°C durante 5 mn de :

- . 15,7 g de ciclohexanona
- 25 . 3,96 g de H_2O_2 a 69 % en peso
en 20 cm^3 de metanol y a continuación diluida en 40 cm^3 por
adición de metanol.

La relación hierro/oxígeno activo es de 0,130.

30 Cuando se termina la adición, se separa el catalizador por filtración y se lava por 5 cm^3 de metanol. Se obtiene de



esta forma 82,8 g de una solución en la cual se dosifica por cromatografía gas-líquido:

- . ciclohexanona : 8,15 g
- . ciclohexanol : 0,06 g
- 5 . ácido hexanoico : 2,62 g
- . ácido hidroxí-6 hexanoico : 0,09 g
- . ácido n-butil-2 octanodioico : 0,83 g
- . ácido dodecanodioico : 3,2 g

10 El rendimiento en ácido dodecanodioico se eleva a 35% con relación al oxígeno activo y a 36,5 % con relación a la ciclohexanona transformada.

El volumen total de hidrógeno absorbido se eleva a 0,930 l. Al final de la reacción se dosifica 0,0104 at.g de hierro ferroso en el medio reaccional.

15 EJEMPLO 7

Se opera como en el ejemplo 6 cargando en 5 h 10 la misma cantidad de la solución peroxídica en:

- . 5,6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- . 2,9 g de H_2SO_4 a 98 %
- 20 . 50 cm^3 de metanol
- . 35 mg de platino en negro de carbón al 5 % de metal
(o sea 1,75 mg de Pt).

25 La relación hierro/oxígeno activo se eleva a 0,25. Después de tratar la masa reaccional como en el ejemplo 6, se obtiene 114,4 g de una solución en la cual se dosifica:

- . ciclohexanona : 7,95 g
- . ciclohexanol : 0,06 g
- . ácido hexanoico : 1,98 g
- . ácido n-butil-2 octanodioico : 0,29 g
- 30 . ácido dodecanodioico : 5,15 g



Los rendimientos con relación al oxígeno activo y a la ciclohexanona transformada son de 56 %.

El volumen total de hidrógeno absorbido, medido en las condiciones normales de presión y de temperatura, se eleva a 0,93 l. Al final de la reacción se ha dosificado 0,020 at.g de hierro ferroso en el medio reaccional.

- N O T A -

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 Francia, con fecha 3 de julio de 1.973, bajo el número 73 24 435, 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 Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDOS ALCANODICARBOXILICOS LINEALES O RAMIFICADOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar ácidos alcanodicarboxílicos lineales o ramificados, que comprenden al menos 8 átomos de carbono en la cadena divalente lineal que separa los dos grupos hidrocarbonilos, por deperoxidación duplicativa por medio de iones ferrosos de los peróxidos del tipo de los que se obtienen por oxidación de las cicloalcanonas por agua oxigenada, caracterizado porque la reacción se conduce en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deperoxidación duplicativa se conduce en pre



sencia de un catalizador a base de un metal tomado entre el grupo formado por platino, paladio y níquel.

5 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de catalizador representa de 0,001 % a 10 % en peso del medio reaccional.

10 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se conduce en un disolvente orgánico como los alcoholes alifáticos saturados, los ácidos carboxílicos alifáticos saturados que comprenden de 2 a 12 átomos de carbono y los hidrocarburos aromáticos.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido carboxílico utilizado como disolvente es el que se forma como sub-producto de la reacción.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones ferrosos se hallan presentes en forma de sales de ácidos minerales o de ácidos carboxílicos.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los iones ferrosos están en forma de sulfato ferroso.

25 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los carboxilatos ferrosos son acetato, propionato, butirato, pentanoato, caproato, heptanoato, octanoato, resinato, naftenato y benzoato ferroso.

9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se conduce a una temperatura comprendida entre -100 y +100°C y con preferencia entre 0 y 100°C.

30 *RS* 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

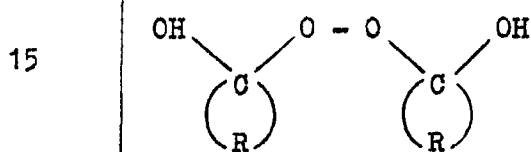


rizado porque la presión absoluta de hidrógeno esta comprendida entre 0,01 y 100 bares y con preferencia entre 0,01 y 50 bares.

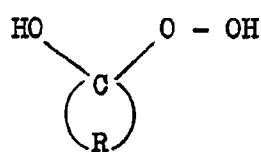
5 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deperoxidación duplicativa se conduce en una solución acuosa ácida de sulfato ferroso.

10 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de iones ferrosos está comprendida entre 10^{-3} y 2,5 iones ferrosos por átomo de oxígeno activo peroxídico.

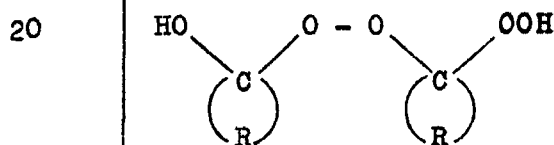
13^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza uno o varios de los peróxidos de fórmula general:



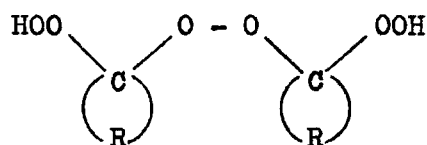
(I)



(II)



(III)



(IV)

25 en las cuales R representa un radical hidrocarbonado divalente saturado, lineal, que comprende de 5 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

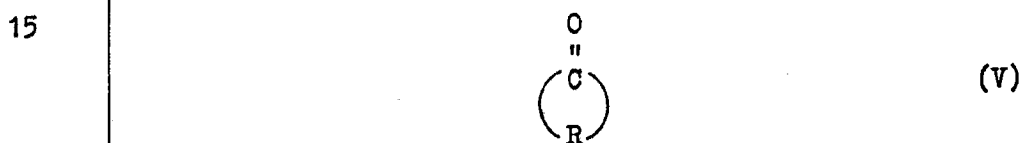
30 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el peróxido sometido a la deperoxidación dupli-



cativa es un peróxido de fórmula (I) solo o asociado a un peróxido de fórmula (II) y/o (III) y/o (IV).

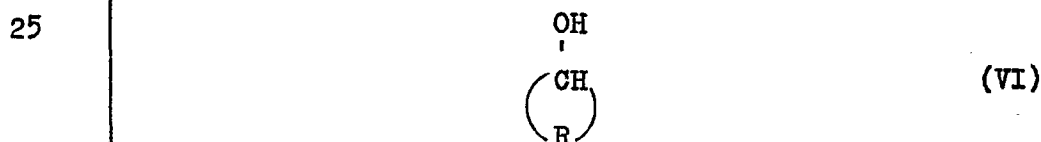
5 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque los peróxidos sometidos a la deperoxidación duplicativa son el peróxido de dihidroxi-1,1'ciclopentilo; el peróxido de dihidroxi-1,1'ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1'dimetilo-2,2'ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1'dimetil-3,3'ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1'dimetil-4,4'ciclohexilo; el peróxido de dihidroxi-1,1'cicloheptilo; el peróxido de dihidroxi-1,1'ciclooctilo.

10 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los peróxidos de fórmula (I) a (IV) han sido obtenidos por oxidación por agua oxigenada de cicloalcanonas de fórmula general



en la cual R tiene el significado dado anteriormente.

20 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los peróxidos de fórmula (I) a (IV) han sido preparados por oxidación de forma conocida por medio de oxígeno o de un gas que contiene cicloalcanoles de fórmula general:



30 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los peróxidos de fórmula (I) a (IV) se utilizan en solución en las masas reaccionales brutas de oxidación

Res



de cicloalcanonas o de cicloalcanoles.

5 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los peróxidos de fórmula (I) a (IV) se utilizan en forma de soluciones brutas resultantes de la oxidación de cicloalcanona de fórmula (V) por agua oxigenada en un ácido carboalifático saturado que comprende de 2 a 12 átomos de carbono.

10 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los peróxidos de fórmula (I) a (IV) se utilizan en forma de soluciones brutas resultantes de la oxidación de cicloalcanonas de fórmula (V) por agua oxigenada en el ácido carboxílico alifático saturado que se forma en el curso de la deperoxidación duplicativa.

15 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la deperoxidación duplicativa se conduce en presencia de un carboxilato ferroso.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el carboxilato ferroso se deriva del ácido carboxílico utilizado como disolvente.

20 23ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para preparar el ácido dodecanodioico-1,12, se somete a la deperoxidación duplicativa una solución de peróxido de dihidroxi-1,1'ciclohexilo solo o asociado al hidroperoxi-1 ciclohexanol y/o al peróxido de hidroxi-1 hidroperoxi-1' ciclohexilo y/o al peróxido de dihidroperoxi-1,1' ciclohexilo, en un ácido carboxílico tomado entre el grupo formado por ácido pentanoico, ácido caproico, ácido heptanoico y ácido octanoico, en presencia de sales ferrosas de estos ácidos, de hidrógeno y de un catalizador que contiene níquel.

30 24ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



5 rizado porque para preparar el ácido dodecanodioico-1,12, se trata la solución reaccional bruta obtenida por oxidación de ciclohexanona por agua oxigenada en un ácido carboxílico alifático saturado, con un carboxilato ferroso en presencia de hidrógeno y de un catalizador que contiene níquel.

25ª.- Procedimiento para preparar ácidos alcanodicarboxílicos lineales o ramificados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 3 JUL 1974

Madrid

RHONE-POULENC, S.A.

A. C. [illegible]
p. B. Firmado: L. Garcia Fernández

129