

AÑO 1958

Expediente núm.



244576

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE invención

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de

MONTECATINI, Soc. Gen. par l'Industria Mine- de nacionalidad  
raria e Chimica.-

italiana domiciliado en MILAN (ITALIA)

calle de via F. Turati núm. 18

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ALFA-BETA,

DELTA-EPSILON-INSATURADOS"

Nº 10219

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLS

9 OCT



244576

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS ALFA-BETA, DELTA-EPSILON-INSATURADOS", a favor de la firma italiana MONTE-CATINI, Societá Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILÁN (Italia), via Filippo Turati, N° 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos carboxílicos alfa-beta, delta-epsilon-insaturados, más precisamente ácidos y ésteres de derivados clorados insaturados, acetileno, monóxido de carbono, níquel-carbonilo y compuestos hidroxílicos.

Es sabido que los derivados clorados de alilo, por tratamiento con níquel-carbonilo bajo presión atmosférica, dan productos de duplicación (1).

10. También es sabido que el acetileno, por tratamiento con níquel-carbonilo en presencia de agua y/o alcoholes dan



244576

ácido acrílico y ésteres acrílicos (2).

5. Ahora se ha encontrado por el solicitante que, si se hace reaccionar acetileno y un derivado clorado del tipo alílico con níquel-carbonilo en presencia de disolventes hidroxílicos (ROH), se obtiene un producto que resulta de la combinación lineal de ROH, monóxido de carbono, acetileno y el derivado clorado.

10. El procedimiento permite obtener derivados carboxílicos que contienen 3 átomos de carbono más que los derivados clorados de partida.

15. La preparación de los compuestos de este tipo ha hecho necesario el empleo, hasta ahora, de operaciones que a veces son muy difíciles y complejas, de modo que algunos de los compuestos cuya preparación será descrita en lo que sigue, no parecen ser conocidos hasta ahora.

20. Su preparación por otro método habría requerido, por ejemplo, la cloración y dehidrocloración de moléculas alifáticas y olefínicas que tienen un átomo de carbono menos que el producto a obtener (en cuyo caso se podrían formar otros isómeros) y la cianuración y saponificación de los derivados clorados así obtenidos.

25. Por el procedimiento descrito a continuación, por el contrario, es posible obtener la síntesis de una amplia variedad de compuestos carboxílicos insaturados de una manera sorprendentemente fácil, ya que el procedimiento es llevado a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura no muy distinta, bajo presión atmosférica, y el producto deseado es obtenido en una sola fase.

30. De esta manera, resulta fácilmente accesible un número considerable de ácidos carboxílicos y ésteres de los mismos,

244576

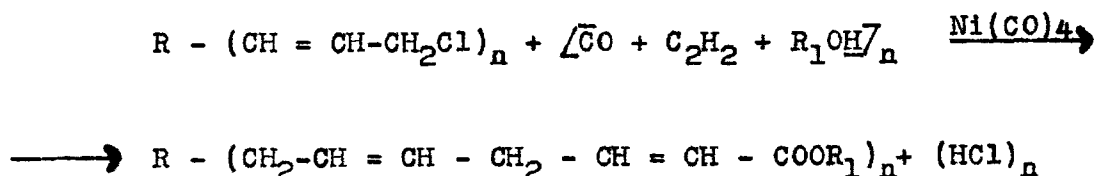


tanto en la forma insaturada como la saturada, siendo los últimos fácilmente obtenibles de los primeros por los métodos de hidrogenación convencional.

5. Tanto los compuestos insaturados como los saturados tienen varios usos posibles, por ejemplo en el terreno de los plastificantes y disolventes, como intermediario para la síntesis de otros productos orgánicos, etc.

10. Esta síntesis también presenta ventajas ulteriores ya que, como materiales de partida, se puede utilizar derivados clorados que contienen otras funciones, tales como grupos carboxilo o hidroxilo, lo que hace posible obtener ácidos insaturados polifuncionales.

La síntesis puede ser representada esquemáticamente y brevemente por la siguiente ecuación:



15. en la cual  $n$  puede ser 1, 2, etc.;  $R$  puede ser  $H$  siendo  $n = 1$  o un radical, incluido el hidrógeno, enlazado por un grupo  $\text{CH}_2$  al átomo de carbono que lleva el enlace doble, y contiene (como gama de interés práctico), de 0 a 20 átomos de carbono, y posiblemente otros grupos funcionales tales como  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CN}$ , mientras que  $\text{R}_1$  es un radical del tipo alcohólico (alifático, cicloalifático o aril-alifático, que contiene, como gama de interés práctico, de 0 a 20 átomos de carbono), tal como, por ejemplo, hidrógeno, metilo, isopropilo, bencilo, etc.;
20. posiblemente con otros grupos  $\text{OH}$  no enlazados directamente con el hidroxilo, tales como por ejemplo, el radical etilénico del glicol y, en caso deseado, también con otros grupos funcionales
- 25.



76

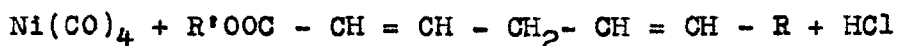
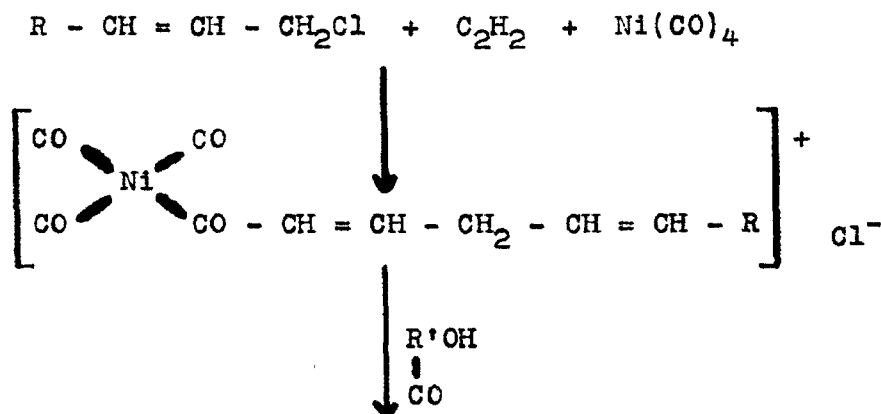
que no son reactivos bajo las condiciones de reacción.

5. La síntesis tiene lugar en general a temperaturas de 0 a 75°C en presencia de acetileno y monóxido de carbono. La gama de temperatura para la ejecución práctica de la reacción depende de la reactividad de los derivados clorados y alcoholes individuales utilizados y, en general, está comprendida entre 25 y 60°C.

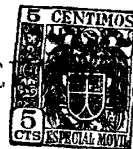
10. El monóxido de carbono necesario para la síntesis es suministrado por el níquel-carbonilo y por el CO gas introducido junto con el acetileno en la zona de reacción.

15. La síntesis real, de hecho no requiere el uso de la cantidad estequiométrica de níquel-carbonilo para formar cloruro de níquel a partir del derivado clorado de partida, sino únicamente la renovación de la cantidad de níquel-carbonilo que se pierde por otras vías.

El esquema siguiente puede representar de modo aproximado la acción del níquel-carbonilo en la síntesis:



Las varias sustancias empleadas reaccionan en la proporción de 1 mol de derivado clorado monofuncional por 1 mol



de acetileno, 1 mol de monóxido de carbono y 1 mol de compuesto hidroxílico monofuncional.

5. El cloro de estos derivados, no obstante, reacciona con facilidad con el níquel—carbonilo para dar, por ejemplo, productos de duplicación del radical orgánico enlazado con el átomo de cloro y cloruro de níquel. El consumo de níquel-carbonilo puede, por consiguiente, variar de acuerdo con la facilidad de las reacciones secundarias del derivado clorado y, por tanto, también la cantidad de monóxido de carbono suministrado como gas es variable.

10. Otra causa de reacciones secundarias es la presencia de ácido clorhídrico cuya acción, no obstante, puede ser neutralizada utilizando ya sea tampones ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $NaH_2PO_4$ ), ya sea disolventes inertes como acetona, éteres de glicol, dietilcetona, etc.

15. El uso de disolventes también sirve para facilitar la formación de una fase homogénea cuando esto es necesario a causa de la dificultad de disolver los reactivos.

20. Se puede utilizar los mismos alcoholes reactivos en un alto exceso a fin de obtener una buena solubilidad así como la dilución del ácido clorhídrico libre, de modo que las reacciones de saponificación durante la reacción pueden ser evitadas.

25. Esta precaución aún es más necesaria cuando se opera a temperaturas de algunos grados más altas que la temperatura ambiente.

En presencia de agua es conveniente diluir con disolventes inertes tales como acetona.

Quando se utiliza mezclas de agua y alcoholes, se forma predominantemente ésteres si la proporción de agua no es crecida.

30. Un exceso de compuesto hidroxílico con respecto a la



4576

cantidad estequiométrica resulta ventajoso para la ejecución de la síntesis y para el rendimiento del producto útil.

5. También es útil un exceso de acetileno con respecto al cloro del derivado clorado reactivo, y debe ser, preferiblemente, mayor que 20%; no obstante, hay que tener en cuenta el hecho de que, en presencia de ácido clorhídrico y acetileno, estando el último en exceso con respecto al derivado clorado y al monóxido de carbono, se favorece la reacción que conduce a la formación de ácido acrílico y ésteres acrílicos.
10. A fin de limitar esta reacción es útil operar con una mezcla gaseosa que contiene una cantidad suficiente de monóxido de carbono. Operando sin CO en la mezcla gaseosa, se forma cantidades mayores de ácido acrílico o ésteres del mismo y de otros subproductos, mientras que al mismo tiempo se aumenta el consumo en níquel-carbonilo.
15. El níquel-carbonilo ha de estar presente también en la zona reaccional, preferiblemente en exceso con respecto al derivado clorado reaccional. Cuando se opera con una corriente de gas, el exceso de níquel-carbonilo con respecto de la cantidad requerida para la reacción, es eliminado predominantemente por los gases que, si se desea, pueden ser reciclados.
20. Al término de la reacción, el níquel-carbonilo es encontrado en forma de cloruro de níquel.
25. Los derivados clorados a utilizar para la reacción son del tipo alílico. Su preparación puede ser llevada a cabo por varios métodos, principalmente por cloración directa de olefinas, tales como cloruro de alilo a partir de propileno y cloro; por adición de ácido clorhídrico a dienos tales como, en el caso del cloruro de crotilo, de butadieno y ácido clorhídrico; por cloración de alcoholes insaturados con  $PCl_3$  o HCl tal como en el
- 30.



244576

caso del cloro acetoxi-buteno a partir de acetoxi-butenol; además, por dehidrocloración de derivados diclorados, o deshidrogenación de alcoholes clorados.

5. En la práctica la reacción es efectuada con gran facilidad. En un recipiente que contiene el disolvente o el compuesto hidroxílico, o ambos, mantenido en agitación bajo una corriente gaseosa de monóxido de carbono y acetileno, se introduce los derivados clorados y el níquel-carbonilo, solos o en solución, preferiblemente a una razón de flujo tal que permite controlar el calor de la reacción. Al cabo de cierto tiempo (o bien casi inmediatamente si se ha eliminado cuidadosamente el oxígeno del equipo reaccional) la solución adopta un color amarillo a rojo amarronado que vira sucesivamente a un color verde.

10. La velocidad de adición de los reactivos ha de ser ajustada convenientemente de tal manera que se evite el viraje al color verde, a fin de evitar un consumo excesivo de níquel-carbonilo. El calor reaccional, a parte de la adición gradual de los reactivos, también puede ser controlado por los sistemas de refrigeración usuales conocidos para las personas expertas en el arte.

15. La baja temperatura hace disminuir la reacción secundaria. El tiempo de reacción depende de la temperatura y de la naturaleza particular del derivado clorado utilizado.

20. Operando continuamente con circulación de gas, se presenta la ventaja de introducir cantidades de níquel-carbonilo algo más grandes que las consumidas efectivamente durante la reacción, reduciendo de esta manera las pérdidas.

25. También se da la posibilidad de un control cuidadoso de las condiciones de reacción, manteniendo constante la composición de la mezcla de gases circulantes e introduciendo gas fres-

30.



244576

co en el ciclo de acuerdo con los requisitos de la reacción.

En consecuencia, se produce un aumento en el rendimiento y una disminución en el consumo de níquel-carbonilo.

5. La mezcla gaseosa que es hecha circular a través del líquido contiene acetileno y monóxido de carbono en proporciones tales que, preferiblemente, se inclinan un poco hacia el lado del acetileno, con respecto a las proporciones resultantes de tomar en cuenta que la adición de monóxido de carbono al acetileno tiene lugar en la proporción de 1:1 y que una porción del monóxido de carbono es suministrada por el níquel-carbonilo.

10. La porción suministrada por el níquel-carbonilo puede variar de acuerdo con la naturaleza del derivado clorado que se utiliza y con las condiciones de reacción.

15. En el caso del clorociano-buteno es preferible mantener la concentración del acetileno en el gas a 55-75% y la del monóxido de carbono a 24-45%. Una circulación de gas efectiva favorece el mezclado y tiene una influencia favorable en el curso de la reacción.

20. La lenta y regular introducción de los reactivos en solución diluida favorece la reacción y permite obtener los mejores resultados.

25. Preferiblemente, se utiliza soluciones diluídas de modo que, en total, se introducen más de 10 partes de disolvente por parte de derivado clorado.

30. Al término de la reacción es conveniente neutralizar el ácido clorhídrico libre, destilar primeramente el alcohol y el disolvente, y luego el producto, tanto directamente como después de haber añadido agua y separado la solución de cloruro de níquel.



En el caso de producirse ácidos, éstos pueden ser retirados como sales alcalinas y luego ser liberados por acidificación.

5. La solución residual de cloruro de níquel permite recuperar fácilmente el níquel como carbonilo, utilizando el método conocido, ya empleado para recuperar el níquel en la síntesis de los ésteres acrílicos a partir del acetileno. De hecho, transformándolo en hidróxido de níquel o en un complejo de amonio y sometiendo la suspensión o solución así obtenida a la acción de monóxido de carbono bajo presión, se puede obtener níquel-carbonilo sin ninguna dificultad.

10. Los productos obtenidos, tal como ya se ha dicho, se caracterizan porque están presentes en ellos agrupaciones de átomos de carbono que contienen dos enlaces dobles no conjugados, uno de los cuales está conjugado con el grupo carboxílico.

15. Estos son productos más bien estables en los que el enlace doble conjugado con el grupo carboxílico está presente de modo predominante en forma cis. Calentando a unos 250°C, tiene lugar la transformación en la forma trans, por lo general rápidamente y junto con reacciones secundarias.

20. Estos productos pueden ser hidrogenados fácilmente por los métodos conocidos a las personas expertas en el arte. De este modo, se obtiene derivados saturados, muchos de los cuales tienen un amplio uso.

25. Algunos de los compuestos obtenidos por esta síntesis merecen ser mencionados a causa de su importancia práctica y de la baratura de los materiales de partida utilizados. Son particularmente interesantes el ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico y sus ésteres, los cuales son obtenidos de 1-cloro-4-ciano-buteno-2.

30.



El ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico es separado como un aceite viscoso. El éster metílico de este ácido destila a 134-138°C/7 mm Hg,  $n_D^{20}$  1.4788. El éster isopropílico destila a 160-165°C/13 mm Hg. El éster ciclohexílico, por el contrario, destila a 180-183°C/5 mm Hg.

5.

El ácido 2,5-hexadienoico,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  es aislado como un líquido que tiene un punto de ebullición de 95-105°C/12 mm Hg. El ácido caproico es obtenido por hidrogenación de este ácido.

10.

El éster metílico del ácido 2,5-hexadienoico hierve a 63-66°C/34 mm Hg,  $n_D^{20}$  1.4495; su éster etílico, por el contrario hierve a unos 50-55°C/10 mm Hg, su éster isopropílico a 36-42°C/5 mm Hg y su éster bencílico a 150-165°C/20 mm Hg.

15.

Del cloruro de crotilo obtenible del butadieno y ácido clorhídrico, se obtiene ácido 2,5-heptadienoico  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  como líquido que hierve a 117-124°C/15 mm Hg. Por hidrogenación se obtiene ácido enántico.

El éster metílico de este ácido hierve a unos 72-75°C/20 mm Hg,  $n_D^{20}$  = 1.4567.

20.

El cloroacetoxibuteno, obtenible de 1,4-diclorobuteno-2 y acetato sódico, se obtiene el éster metílico del ácido 7-acetoxi-2,5-heptadienoico, líquido que hierve a 122-129°C/6 mm Hg y tiene la siguiente fórmula:  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ .

25.

Del éster metílico del ácido 5-cloro-3-pentenoico se obtiene el diéster metálico del ácido 2,5-octadienoico, líquido con un punto de ebullición de 133-138°C/8 mm Hg, que tiene la fórmula:  $\text{H}_3\text{C}-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ .

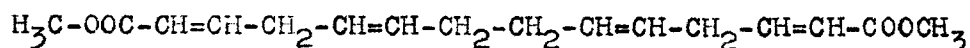
Por hidrogenación de este éster se obtiene suberato de metilo.

30.

A partir de 1,8-dicloro-2,6-octadieno, obtenido por clo-



ración del producto de duplicación del cloroacetoxi-buteno, se obtiene metil-tetradeca-2,5,9,12-tetraendioato, aislado como un líquido que hierve a unos 200-210°C/10 mm Hg:



5. Por hidrogenación sobre paladio en metanol, se obtiene el tetradecandioato metílico, producto conocido que cristaliza ya durante la hidrogenación, punto de fusión 41°C.

En lo que sigue se relaciona algunos ejemplos ilustrativos que no limitan el alcance de la presente invención.

10. EJEMPLO 1.

En un frasco de 500 cc que contiene 200 cc de alcohol metílico y está provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubo de entrada de gas y dos embudos separadores unidos en un tubo único que se sumerge en el líquido, se hace pasar acetileno a una razón de 10 litros por hora, a 45°C, después de su lavado con nitrógeno, y entretanto se hace gotear dos soluciones de 100 cc de metanol que contienen 30 g de níquel-carbonilo y 40 g de clorocianobuteno, respectivamente.

Al cabo de 4 horas de reacción, el todo es enfriado y el alcohol es destilado junto con un poco de acrilato de metilo. El residuo es recogido nuevamente con agua, la doble capa es separada, secada sobre sulfato sódico y destilada, obteniéndose así 25 g de la fracción que destila a 140-150°C bajo 13 mm Hg, la cual contiene el éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico.

Del contenido en níquel de la solución acuosa resulta que han reaccionado 25 g de níquel-carbonilo.

Análisis del destilado:

30.	encontrado	C 64.91%	H 6.87	N 8.06
	calculado para C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	C 65.44%	H 6.71	N 8.48



244576

E J E M P L O 2.

5. En un frasco de 500 cc provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubo de entrada de gas y dos embudos separadores unidos a un tubo único, se introduce una mezcla de 10 litros/h de acetileno y 10 litros/h de monóxido de carbono, a 45°C (después de lavado con nitrógeno).

El gas es hecho burbujear por un tubo sumergido en 200 cc de metanol.

10. Se hace gotear a través de ambos embudos volúmenes de 2 soluciones que contienen respectivamente 50 g de níquel-carbonilo y 40 g de clorocianobuteno en 100 cc de metanol, dentro de 3 horas; con el gas salen 13 g de níquel-carbonilo. Se continúa la introducción de gases hasta que la solución toma un color verdoso. Entonces es enfriada, se hace pasar nitrógeno y alcohol metílico y se destila un poco de níquel-carbonilo.

15. El residuo es recogido nuevamente con agua y se separa una capa doble. Después de secar sobre sulfato sódico y destilar a 140-160°C/13 mm Hg, se obtiene 40 g de éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico consistente en un líquido que se vuelve amarillo rápidamente.

20.

Del contenido en níquel de la solución acuosa resulta que se ha descompuesto 15 g de níquel-carbonilo.

E J E M P L O 3.

25. En un frasco de 1000 cc provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubo de entrada de gas y dos embudos separadores unidos a un tubo único, se introduce una mezcla de 10 litros/h de acetileno y 10 litros/h de monóxido de carbono a 35°C (después de lavar con nitrógeno). El gas es hecho burbujear a través de 400 cc de metanol. Se hace gotear dentro de 6

30. horas volúmenes iguales de las dos soluciones metanólicas que



244576

5. contienen respectivamente 30 g de níquel-carbonilo y 40 g de clorocianobuteno respectivamente en 100 cc. Operando tal como en el ejemplo precedente, se destila una fracción que pesa 45 g y contiene el éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico entre 140 y 160°C bajo 13 mm Hg.

Del contenido en níquel de la solución acuosa resulta que se ha descompuesto 6 g de níquel-carbonilo.

E J E M P L O 4.

10. En un frasco equipado de agitador, condensador de reflujo, termómetro, tubo de entrada de gas y embudos separadores, se coloca 100 cc de acetona y 10 cc de agua. La temperatura es elevada a 40°C y se hace pasar una corriente de 6 litros/h de acetileno y 6 litros/h de monóxido de carbono. Simultáneamente se introduce 20 g de clorocianobuteno y 11 cc de níquel-carbonilo durante unas 3 horas. La solución se vuelve marrón y se separa cloruro de níquel.

15. Se destila acetona, el residuo es recogido nuevamente con agua y el aceite así formado es separado; se extrae 13 g de ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico con bicarbonato sódico y luego es liberado por tratamiento con ácido sulfúrico.

E J E M P L O 5.

20. En un frasco de 500 cc idéntico al ilustrado en los ejemplos anteriores, se hace reaccionar una mezcla de 20 g de clorocianobuteno y 15 g de níquel-carbonilo en alcohol isopropílico, a 45°C mientras se hace pasar una corriente de 4 litros por hora de monóxido de carbono y 6 litros/h de acetileno al mismo tiempo.

25. Después de 4 horas de reacción se destila alcohol isopropílico bajo un ligero vacío, el residuo es recogido nuevamente con agua, la capa aceitosa es separada y destilada bajo un

30.



vacío de 13 mm Hg. A 160-165°C se recoge 20 g de un líquido claro consistente en el éster isopropílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico.

Análisis:

5.	encontrado	C 68.17% H 8.01 N 7.84
	calculado para C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	C 68.37% H 7.82 N 7.25

E J E M P L O 6.

10. Se hace reaccionar 50 cc de ciclohexanol a 45°C, bajo una corriente de monóxido de carbono y acetileno, con 10 g de clorocianobuteno y 6 cc de níquel-carbonilo, durante 4 horas.

El producto es destilado en vacío a fin de eliminar el ciclohexanol, recogido nuevamente con agua, extraído con éter y destilado bajo un vacío de 5 mm Hg.

15. A 180-183°C, se recoge 7-ciclohexiléster del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico, líquido viscoso que contiene dicianoctadieno como impureza.

Análisis:

	encontrado	C 70.78% H 8.03 N 6.82
	calculado para C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	C 72.07% H 8.21 N 6.00

E J E M P L O 7.

20. En un frasco mantenido a 35°C por medio de un baño maría, se introduce 250 cc de acetona y 20 cc de agua. La mezcla es mantenida bajo agitación por un agitador mecánico. Se elimina el aire por medio de una corriente de nitrógeno libre de oxígeno y se introduce entonces una corriente de gas que consiste

25. en 10 litros/h de CO y 10 l/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Entonces se añade a gotas dos soluciones de acetona que contienen 25 g de cloruro de alilo y 30 g de níquel-carbonilo respectivamente. La solución toma gradualmente un color marron-amarillo. La adición de los

30. reactivos requiere 6 horas.



De la solución se separa cristales de cloruro de níquel. La mezcla es mantenida a la temperatura mencionada anteriormente durante 1 hora, entonces se hace pasar nitrógeno nuevamente y los compuestos volátiles son destilados bajo un ligero vacío. El residuo es recogido nuevamente con agua y extraído con éter.

5.

La solución residual contiene 3.9 g de cloruro de níquel correspondientes a 11.3 g de níquel-carbonilo consumido.

Destilando el residuo del extracto etéreo bajo una succión de 12 mm Hg, se recupera 17 g de ácido 2,5-hexadienoico entre 95 y 105°C. Equivalente acidimétrico, 114.

10.

Se obtiene ácido caprónico hidrogenando este ácido sobre plomo a temperatura ambiente.

#### E J E M P L O 8.

En un frasco provisto de agitador mecánico y condensador de reflujo, que contiene 400 cc de alcohol metílico, mantenido a 35°C y a través del cual se hace pasar una corriente de 10 litros/h de CO y 10 litros/h de acetileno, se añade 25 g de cloruro de alilo y 30 g de níquel-carbonilo a gotas, al mismo tiempo, dentro de 6 horas.

15.

La solución toma primeramente un color amarillo y luego un marrón-rojo. Durante el cambio de color la temperatura sube y es necesario enfriar y añadir gradualmente los reactivos a fin de controlar el calor de reacción.

20.

Después de una hora es lavado con nitrógeno y la porción volátil, que ha hervido hasta 80°C bajo presión atmosférica, es destilada bajo un vacío ligero.

25.

El residuo es recogido nuevamente con agua. El contenido en níquel de la solución acuosa suma 7.7 g, correspondiente a un consumo de níquel-carbonilo de 21 g.

30.

El producto es recogido con éter, secado sobre sulfato



sódico y filtrado; se elimina el éter y el producto es destilado. Bajo de 12 mm Hg, entre 35 y 40°C pasa una fracción de 16 g que contiene 2,5-hexadienoato metílico.

Este éster, por hidrogenación sobre paladio a temperatura ambiente, da caproato metílico.

5.

E J E M P L O 9.

En un frasco que contiene 300 cc de alcohol etílico, a través del que se hace pasar 10 litros/h de CO y 10 litros/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, se añade 25 g de cloruro de alilo y 30 g de níquel-carbonilo en una solución etanólica, a 45°C durante 3 horas.

10.

Operando tal como en el ejemplo precedente, se obtiene 14 g de una fracción que tiene un punto de ebullición de 50-55°C/10 mm Hg y contiene el éster etílico del ácido 2,5-hexadienoico, y se consume 18 g de níquel-carbonilo.

15.

E J E M P L O 10.

En un frasco que contiene 400 cc de alcohol isopropílico, por el que se hace pasar 10 litros/h de CO y 10 litros/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, se añade dos soluciones de 25 g de cloruro de alilo y 30 g de níquel-carbonilo en 100 cc de isopropanol, a 40°C dentro de 4 horas.

20.

Operando como en el ejemplo precedente se obtiene 16 g de éster isopropílico del ácido 2,5-hexadienoico, con un punto de ebullición de 36-42°C/5 mm Hg, y se ha consumido 22 g de níquel-carbonilo.

25.

E J E M P L O 11.

En un frasco que contiene 130 g de alcohol bencílico y 250 cc de acetona, en el que se hace pasar 10 litros/h de CO y 10 litros/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, se añade 25 g de cloruro de alilo y 30 g de níquel-carbonilo en solución de acetona, a 40°C durante 4 horas.

30.



Operando como en el ejemplo precedente, se obtiene, después del alcohol bencílico, 20 g de una fracción que tiene un punto de ebullición de 150-162°C/20 mm Hg y que contiene el éster bencílico del ácido 2,5-hexadienoico, habiéndose consumido 17 g de níquel-carbonilo.

5.

EJEMPLO 12.

En un frasco que contiene 100 cc de etilenglicol y 300 cc de acetona, se añade dos soluciones acetónicas de 25 g de cloruro de alilo y 30 g de níquel-carbonilo a 40°C durante 4 horas y bajo una corriente de 10 litros/h de CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

10.

De la solución se separa cristales de cloruro de níquel. Operando como en el ejemplo precedente, pero después de haber lavado el extracto etéreo con agua a fin de eliminar el etilenglicol, se destila 23 g de ésteres glicólicos del ácido 2,5-hexadienoico, principalmente monoéster glicólico del ácido 2,5-hexadienoico, entre 80 y 120°C/8 mm Hg.

15.

EJEMPLO 13.

Se hace reaccionar dos soluciones acetónicas de 25 g de cloruro de crotilo y 25 g de níquel-carbonilo introduciéndolas a 30°C en un frasco que contiene 300 cc de acetona y 30 g de agua, mientras se hace pasar por el frasco 10 litros/h de CO y 10 litros/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, durante 6 horas.

20.

De la solución se separa cristales de cloruro de níquel. Los productos son separados operando como en el ejemplo 7.

25.

Bajo un vacío de 15 mm Hg, se destila 19 g de una fracción que tiene un punto de ebullición de 117-124°C y contiene ácido 2,5-heptadienoico. Equivalente acidimétrico, 125.

Se consume 14.8 g de níquel-carbonilo.

El ácido heptadienoico, por hidrogenación sobre paladio a temperatura ambiente, da ácido enántico.

30.



EJEMPLO 14.

214576

5. Se introduce 25 g de cloruro de crotilo y 25 g de níquel-carbonilo a 30°C dentro de 6 horas en un frasco, igual que en los ejemplos precedentes, que contiene 400 cc de alcohol metílico, mientras se hace pasar una corriente de 10 litros/h de CO y 10 litros/h de acetileno a través del frasco.

Operando como en el ejemplo 8, se obtiene 28 g de un producto bruto que, por destilación bajo un vacío de 10 mm Hg, proporciona 20 g de éster metílico del ácido 2,5-heptadienoico.

10. Se consume 14.5 g de níquel carbonilo.

El heptadienoato metílico proporciona enantato de metilo por hidrogenación sobre paladio a temperatura ambiente.

EJEMPLO 15.

15. Se hace reaccionar 18 g de éster metílico del ácido 5-cloro-3-pentenoico y 10 g de níquel-carbonilo a 30°C durante 6 horas en presencia de 5 g de MgCO<sub>3</sub> bajo una corriente de 5 l/h de CO y 5 l/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Se consume 2.7 g de níquel-carbonilo. Por destilación en vacío se obtiene 13 g, que destila a 133-138°C/8 mm Hg y consisten en diéster metílico del ácido 2,5-octadienoico.

20. Este éster proporciona suberato metílico por hidrogenación sobre paladio.

EJEMPLO 16.

25. Se introduce 30 g de 1-cloro-4-acetoxibuteno-2 en alcohol metílico y 20 g de níquel-carbonilo en alcohol metílico, mientras se agita en un frasco que contiene 300 cc de alcohol metílico y 8 g de carbonato magnésico. Entonces se hace pasar 10 litros/h de CO y 10 litros/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a través del frasco. La temperatura es mantenida a 40°C por medio de un baño de agua. La adición de los reactivos requiere 4 horas. La reacción es

30. continuada durante 5 horas en total. Se consume 10 g de níquel-



244576

-carbonilo. Se obtiene 21 g de producto bruto que, por destilación en vacío proporciona 14 g de una fracción que pasa a 120-130°C/6 mm Hg y contiene metiléster del ácido 7-acetoxi-2,5-heptadienoico.

5. EJEMPLO 17.

Se hace reaccionar 10 g de 1,8-dicloro-2,6-octadieno bruto con 10 g de níquel-carbonilo durante 4 horas a 35°C, bajo CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, en 200 cc de metanol.

10. Por destilación a 200-210°C/10 mm Hg, se obtiene unos 3 g de metiléster del ácido tetradeca-2,5,9,12-tetrandioico.

Este producto, por hidrogenación sobre paladio a temperatura ambiente, proporciona un producto sólido blanco que funde a 41°C y consiste en metiléster del ácido tetradecandioico.

EJEMPLO 18.

15. En una pequeña columna reaccional de vidrio de 1 litro, de 500 mm de diámetro, se introduce 50 cc de metanol y se hace circular una mezcla gaseosa que contiene 65% de acetileno y 35% de monóxido de carbono, a 40°C en el mismo aparato. En el ciclo se inserta un depósito de 10 litros.

20. Entonces se añade, dentro de 7 horas, una solución de 200 cc de clorocianobuteno en 500 cc de metanol y una solución de 45 cc de níquel-carbonilo en 500 cc de metanol. Después de 45 minutos la absorción es tan fuerte que es necesario añadir más acetileno y monóxido de carbono, lo que puede ser regulado a fin de mantener la proporción de acetileno a 60% aproximadamente. La temperatura es mantenida constante haciendo circular aire en la camisa. El líquido que llena la columna reaccional fluye por un rebosadero y es recogido en un colector adecuado. Cuando la reacción está terminada se hace pasar nitrógeno y el

25. producto es descargado.

30.

244576



El consumo total de níquel-carbonilo, encontrado como cloruro de níquel, corresponde a 20 g.

5. Se destila alcohol metílico y el cloruro de níquel es separado como solución acuosa; el producto obtenido es destilado en vacío obteniéndose así las siguientes fracciones: 9 g de cabezas de destilación hasta 140°C/10 mm Hg, 184 g de producto destilado a 140-168°C/14 mm Hg y que contienen 135 g de éster metílico del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico junto con diéster del ácido 2,5-octadienoico y 11 g de colas que destilan hasta 178°C/14 mm Hg.

EJEMPLO 19.

Se coloca 300 cc de alcohol metílico en la columna reaccional del ejemplo precedente.

15. Entonces se hace circular una mezcla de 65% de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y 35% de CO con una razón de flujo de unos 100 litros/h. Luego se introduce, dentro de 3 horas, dos soluciones de 100 cc de metanol, una de las cuales contiene 20 g de clorocianobuteno, y la otra 3 cc de níquel-carbonilo. Después de 45 minutos la solución se vuelve más oscura hasta que toma un color marron-rojo.
20. Se introduce más CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> manteniendo la presión del ciclo a 20 cm H<sub>2</sub>O en el lado de aspiración de la bomba de circulación, y la proporción de acetileno al 65% aproximadamente. La temperatura es mantenida a 40°C. Cuando la reacción es terminada, la solución es decolorada. La solución es descargada
25. del fondo de la columna y la operación es repetida con las mismas cantidades de reactivos.

30. Todo el producto es transferido a un frasco del que se destila el metanol. Se añade agua y la solución de cloruro de níquel es separada. El producto recogido en éter etílico y secado sobre sulfato sódico, es destilado entonces.



24

Después de 2.2 g de cabezas de destilación que contienen clorocianobuteno que no ha reaccionado, pasan 49 g de destilado que contiene metiléster del ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico, a 140-155°C/11 mm Hg.

5. La cantidad de níquel presente en la solución acuosa, como cloruro de níquel, es de 2.07 g.

E J E M P L O 20.

10. Se introduce 300 cc de acetona y 300 cc de agua en el tubo de reacción. Se hace pasar por él CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> como en el ejemplo precedente. Entonces se introduce dos soluciones acetonáticas, una de las cuales contiene 40 g de clorocianobuteno y la otra 7 cc de níquel-carbonilo. Finalmente el gas es descargado y el aparato es lavado con nitrógeno. La reacción es llevada a cabo como en el ejemplo precedente. Cuando la reacción queda completada se destila la acetona. El producto es separado del cloruro de níquel y tratado con carbonato sódico, extrayéndose así la porción ácida que es liberada después, por acidificación con ácido sulfúrico, y es mezclada con éter. La porción ácida, que contiene el ácido 7-ciano-2,5-heptadienoico suma 34 g. El equivalente acidimétrico es 165.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 21.

25. Se mezcla 300 cc de metanol con 30 g de acetato de níquel hidratado bajo las condiciones del ejemplo 19, la mezcla es hecha reaccionar con CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub> (6 cc) y clorocianobuteno (40 g).

Se obtiene 37 g de un destilado entre 140 y 160°C (10 mm Hg).

30. El monóxido de carbono absorbido corresponde a 5.14 litros. La cantidad de níquel encontrada en la solución, y que excede de la cantidad de níquel de partida, es de 1 g.



EJEMPLO 22.

5. Se introduce 25 g de cloruro de alilo en 200 cc de solución metanólica y 13 cc de níquel-carbonilo en 100 cc de solución de metanol, dentro de tres horas en el tubo reaccional que ya contiene 300 cc de metanol, bajo una corriente de acetileno y monóxido de carbono.

La temperatura es mantenida a 40°C.

Después de tres horas de reacción, el gas es descargado y la mezcla reaccional es lavada con nitrógeno.

10. La solución obtenida es destilada hasta 80°C y el residuo obtenido es recogido en éter. Del metanol destilado se obtiene más producto por tratamiento con una solución saturada de cloruro cálcico.

15. Por destilación en vacío del producto de dos lotes, se obtiene 28 g de 2,5-metil-hexadienoato, con un punto de ebullición de 63-66°C (34 mm Hg).

Se encuentra en la solución 8 g de níquel como cloruro.

EJEMPLO 23.

20. Se hace pasar continuamente 80 g de cloruro de alilo diluido con 1200 cc de metanol, junto con 36 cc de níquel-carbonilo en 400 cc de metanol, por el reactor a 40-45°C durante 8 horas. La circulación de CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> suma unos 100 litros/h.

25. Destilando el producto y tratando el alcohol con solución de cloruro cálcico se recupera 50 g consistentes en 2,5-metil-hexadienoato. Se encuentra en la solución 17 g de níquel como cloruro.

EJEMPLO 24.

30. Se introduce dos soluciones de 20 g de cloruro de crotilo y 9 cc de níquel-carbonilo, cada una de ellas en 100 cc de metanol, en el tubo reaccional que contiene 200 cc de metanol, a través del cual se hace circular CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> como en los



244570

Ejemplos precedentes.

La temperatura durante la reacción es mantenida a 30°C.

El tiempo de reacción es de 3 horas.

5. Destilando el líquido de reacción, se obtiene 13 g de metil heptadienoato con un punto de ebullición de 72-75°C (20 mm Hg).

Se consume 3.2 g de níquel.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

244576



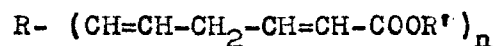
N O T A

244576

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas números 14.486 del 10 de Octubre de 1957; 164/58 del 8 de Enero de 1958; y 6.417 del 24 de Abril de 1958, existiendo en todas ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta, delta-epsilón-insaturados, que tienen la fórmula



en la cual  $n$  es 1 o 2, R puede ser H ( $n = 1$ ) o un radical inerte bajo las condiciones de reacción, que contiene de 0 a 20 átomos de carbono y, en caso deseado, sustituyentes tales como -CN, -OCOCH<sub>3</sub>, -COOCH<sub>3</sub>, etc., estando dicho radical enlazado al átomo de carbono que lleva el enlace doble, mediante un grupo CH<sub>2</sub>, y R' puede ser un radical del tipo alcohólico, seleccionado de la clase consistente en agua y alcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aril-alifáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, estando dicho procedimiento caracterizado porque la reacción de los derivados clorados que tienen la fórmula R-(CH=CH.CH<sub>2</sub>Cl)<sub>n</sub> con monóxido de carbono, níquel-carbonilo, acetileno y compuestos hidroxílicos correspondientes a los radicales R', es llevada a cabo entre 0 y 75°C, preferiblemente entre 25 y 60°C, poniendo en contacto los reactivos, preferiblemente con un exceso de acetileno, níquel-carbonilo, monóxido de carbono y compuestos hidroxílicos con respecto al derivado clorado reactivo, y con una proporción de monóxido de carbono gaseoso a acetileno de 0.75 a 3.

10.

15.

20.

25.



244576

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a fin de facilitar la solubilidad y el mezclado de los reactivos, la reacción es llevada a cabo en presencia de disolventes inertes bajo las condiciones reaccionales, tales como acetona, ciclohexanona, éter dimetílico o etilenglicol, etc.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza tampones tales como  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ , o  $NaH_2PO_4$ , los cuales hacen posible mantener el pH por debajo de 7, ya que reaccionan con el ácido clorhídrico liberado durante la reacción.

4. Procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta, delta-epsilón-insaturados.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Octubre de 1958

MONTECATINI, Società Generale per  
l'Industria Mineraria e Chimica

p.a.

ALVARO MEXALLES