



254640

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 244.576",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ALFA-BETA,
DELTA-EPSILON-INSATURADOS", a favor de la firma italiana MONTE-
CATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,
domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento
del procedimiento objeto de la patente nº 244 576 por "Procedi-
miento para la preparación de compuestos alfa-beta, delta-epsi-
lón-insaturados", y que consiste en hacer reaccionar derivados
5. de cloro, del tipo alílico, con acetileno, monóxido de carbono,
niquelcarbonilo y compuestos hidroxilados para obtener ácidos
y ésteres insaturados.

Los derivados de cloro que han constituido el objeto
de la citada solicitud de patente no contienen ninguna rami-
10. ficación en la agrupación alílica $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, y los áci-
dos correspondientes son lineales.

254640

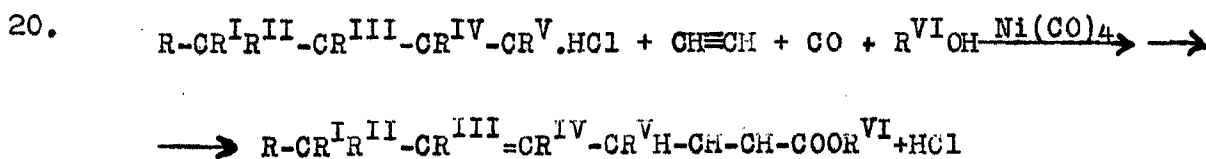


Por el contrario, los derivados de cloro que constituyen el objeto del procedimiento de la presente invención contienen sustituyentes en la agrupación alílica y, por consiguiente, ocasionan derivados diferentes.

5. La reacción está limitada a determinados substituyentes en posiciones determinadas, y muy a menudo, más allá de los límites aquí reivindicados, no se efectúa reacción apreciable. Además, hay que hacer constar que, en muchos casos, las reacciones de transposición alílica se efectúan juntamente con la reacción de carboxilación, de modo que se obtienen ácidos que son isómeros de aquellos que resultan de la reacción normal.

10. Los ácidos y ésteres que pueden ser obtenidos fácilmente por este procedimiento, la mayoría de los cuales no son conocidos aún debido a su difícil preparación, son intermedarios útiles para productos orgánicos de naturaleza diferente, como plastificantes, aditivos para resinas, disolventes, etc.

El esquema de la reacción es como sigue:



- en el que R es un radical orgánico que, para fines prácticos, puede contener hasta 10 átomos de carbono; los 4 átomos de carbono remanentes del derivado de cloro están enlazados al carbono de, a lo menos, un substituyente: R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, pueden ser hidrógeno o radicales alkilo saturados, conteniendo hasta 3 átomos de carbono; en lugar del grupo R-CH^IR^{II} íntegro, también puede haber: hidrógeno, CH₃, un grupo fenilo

- 4 - 254640



la naturaleza del derivado de cloro usado. Ello es debido principalmente a las reacciones secundarias, como la bien conocida reacción de duplicación del derivado de cloro.

5. En general los substituyentes capaces de hacer fluir electrones al carbono enlazado al enlace doble, son los mejor adecuados para una reacción con consumo más reducido de níquelcarbonilo, siempre que, naturalmente, el producto reaccional no sea de la naturaleza que hace complejo el níquel.

10. Efectos del impedimento estérico pueden también interferir para reducir la reactividad de un compuesto.

Los derivados de cloro secundarios reaccionan, en general, más lentamente que los derivados de cloro primarios.

15. La temperatura de reacción puede variar dentro límites bastante amplios, pero es preferible mantenerla dentro de 20 y 60°C y, de acuerdo con el orden de reacción, preferiblemente entre 25 y 45°C. Esto permite que sean disminuidos el consumo del níquelcarbonilo y las reacciones secundarias.

20. Los gases reaccionales son introducidos de acuerdo con la exigencia reaccional, preferiblemente con porcentajes de CO en la mezcla del 30 al 60%.

La reacción es efectuada a presión atmosférica en un recipiente mantenido continuamente en agitación también por el mismo flujo gaseoso, el cual puede ser reciclado para evitar pérdidas del níquelcarbonilo.

25. Se opera con soluciones que contienen disolventes hidroxilados solos o mezclados con disolventes inertes, preferiblemente con dilución inferior a una parte de derivado de cloro por 10 partes de disolvente, adicionando simultáneamente los reactivos lentamente para controlar el calor de la reacción, sin interrumpir, no obstante, la reacción, lo cual con-
- 30.

254640



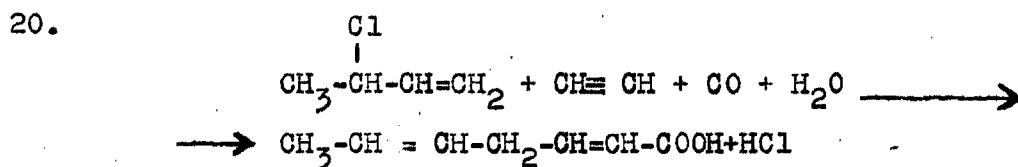
duciría a un mayor consumo del níquelcarbonilo.

El ácido clorhídrico que es liberado como resultado de la reacción catalítica puede ser, en el caso de productos fácilmente hidrolizables, neutralizado con sustancias de tampón, como carbonatos de calcio o de magnesio. El mismo procedimiento es aplicable, cuando son formados productos secundarios clorados, como en el caso del cloruro de metalilo.

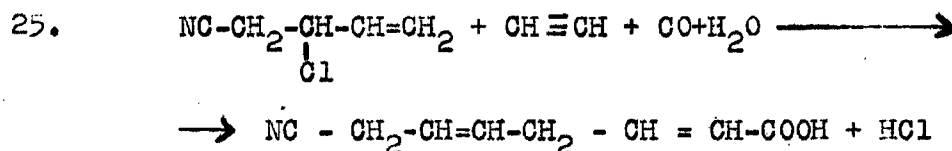
Un exámen más detallado de los varios aspectos de la reacción con diferentes tipos de derivados de cloro conduce a la determinación de ciertos puntos de naturaleza general. (Por razones de simplificación, en las ecuaciones siguientes se omitirá el níquelcarbonilo y, entre los disolventes hidroxilados, será ejemplificada solamente el agua):

1) Los derivados de cloro secundarios con un enlace doble vinílico dan origen con mucha facilidad a la transposición alílica, para formar principalmente el producto de reacción que deriva del isómero primario.

Así, del ácido 3-cloro-1-buten-2,5-heptadienoico se obtiene:



y del ácido 3-cloro-4-ciano-1-buten-7-ciano-2,5-heptadienoico se obtiene:



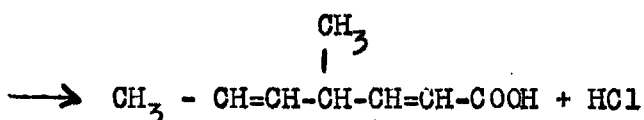
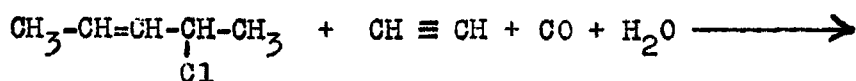
Los dos compuestos de partida se obtienen fácilmente del butadieno y ácido clorhídrico el primero, y de 3-cloro, 1-buteno y ácido cianhídrico el segundo.

-6-

254640

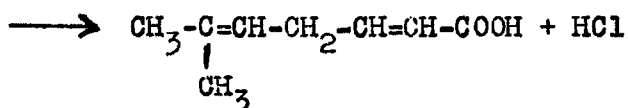
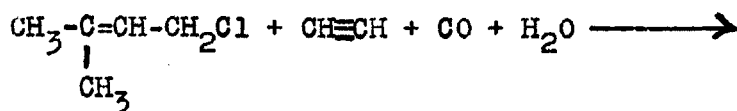


- 2) Los derivados de cloro secundarios con enlace doble inter-no también pueden proporcionar el isómero que se deriva de la transposición alílica, a menos que el isómero no sea idéntico al producto normal como para el 4-cloro, 2-penteno (del pentanol y ácido clorhídrico) del cual se obtiene solamente el ácido 4-metil-2,5-heptadienoico, aún desconocido:

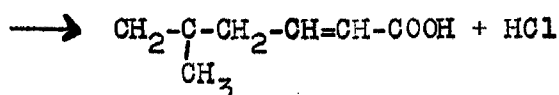
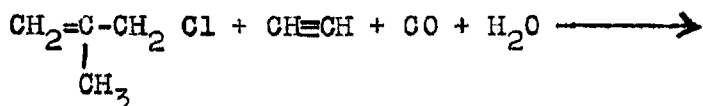


- 3) Los derivados de cloro primarios que contiene substituyentes alquílicos en los átomos de carbono que tienen el enlace doble, proporcionan principalmente el producto de reacción normal.

Del 1-cloro, 3-metilo, 2-buteno (del isopreno y ácido clorhídrico) se obtiene el ácido 6-metil-2,5-heptadienoico, aún desconocido:



- Del cloruro de metalilo (del isobutilo y cloro) se obtiene el ácido 5-metil-2,5-hexadienoico, aún desconocido:



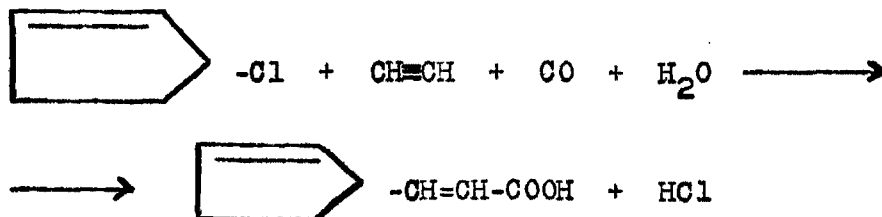
- 4) El enlace doble alílico puede también pertenecer a un anillo cicloalifático.

Del 1-cloro, ciclopenteno-2 (del ciclopentadieno y ácido clorhídrico) se obtiene el ácido ciclopentenacrílico,



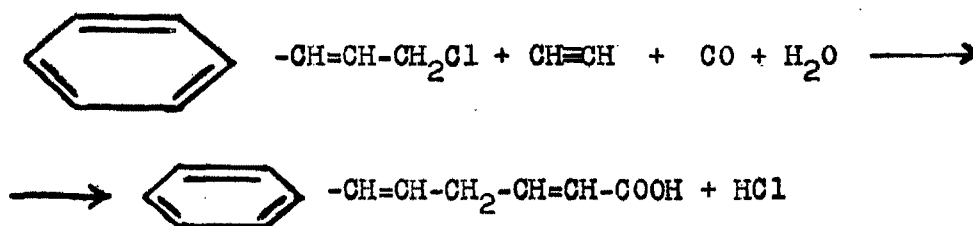
aún desconocido:

254640



5) En el caso de un grupo fenilo adyacente al enlace doble de carbono, aún se produce reacción.

5. Del cloruro de cinnamilo (del alcohol cinnámico y ácido clornárico), se obtiene el ácido 6-fenil-2,5-hexadienoico, aún desconocido:



10. Todos estos compuestos presentan principalmente, en el examen infrarrojo, una estructura cis para el enlace doble conjugado con el grupo carboxilo. Como se sabe, los tratamientos térmicos pueden modificar la configuración originaria cis, que se deriva de la elevada estereoespecificidad de la reacción acetilénica.

La separación de los productos puede ser obtenida fácilmente por destilación o cristalización.

15. El punto de ebullición y el punto de fusión de los principales compuestos obtenidos, se relacionan a continuación.

- 8 -

254640



ácido 5-metil-2,5-hexadienoico	Punto de ebullición	107-112°C/13 mm Hg	
metiléster 5-metil-2,5-hexadienoico	" "	65-69°C/18 " "	
isopropiléster 5-metil-2,5-hexadienoico	" "	78-82°C/19 " "	
éster butílico terciario de ácido 5-metil-2,5-hexadienoico	" "	84-87°C/14 " "	
ácido 2,5-heptadienoico	" "	114-117°C/11 " "	
metiléster 6-metil-1,5-heptadienoico	" "	65-70°C/17 " "	
ácido 4-metil-2,5-heptadienoico	" "	102-104°C/6 " "	
ácido beta-2-ciclopenten-acrílico	" "	115-118°C/7 " "	
	Punto de fusión	48-51°C	" "
ácido 6-fenil-2,5-hexadienoico	" "	64-65°C	" "

A continuación se relacionan algunos ejemplos para ilustrar la presente invención, quedando entendido que ellos no limitan en ningún modo el campo de protección.

E J E M P L O 1.

5. 10 g de cloruro de metalilo (producto técnico) diluído en 10 cc de acetona son introducidos, a gotas, juntamente con 8 g de níquelcarbonilo diluído en 15 cc de acetona en un frasco de 250 cc, provisto de agitador mecánico, termómetro, refrigerante a reflujo y tubo de entrada para gas, conteniendo 150 cc de acetona, 20 cc de H₂O y 4 g de carbonato magnésico. En la solución se pasan 3 l/h de CO y 3 l/h de C₂H₂. La temperatura es mantenida a 30°C con baño de agua.

10. La adición de reactivos es realizada en una hora. La solución toma un color amarillo y marrón oscuro y luego se vuelve fuertemente oscura. Después de 2 horas es separado el níquelcarbonilo residual con una corriente de gas; es destilado el disolvente y el residuo es recogido de nuevo con agua acidulada, siendo extraído con éter. La destilación del

254640



producto proporciona, entre 107-112°C/13 mm de Hg, 9 g de una fracción formada de un aceite incoloro que consiste de ácido 5-metil-2,5-hexadienoico.

5. El níquel contenido en la solución como cloruro es igual a 1,3 g.

EJEMPLO 2.

10. En el aparato descrito en el Ejemplo precedente, conteniendo 200 cc de alcohol metílico y 8 g de carbonato de magnesio, son introducidas en una hora dos soluciones metálicas de 50 cc, que contienen respectivamente 20 g de cloruro de metalilo técnico y 15 g de níquelcarbonilo. Se introducen en la solución 5 l/h de CO y 5 l/h de C₂H₂. La temperatura es mantenida a 35°C. La solución oscurece fuertemente y luego vira al verde.

15. Después de una hora y media, es separado el níquelcarbonilo como en el Ejemplo 1, el disolvente es destilado con una porción del producto, el cual es recuperado por precipitación mediante sal del destilado con una solución saturada de cloruro cálcico; luego es extraído con éter y alrededor de 20. 16 g de líquido incoloro son destilados a entre 64 y 70°C/18 mm de Hg.

El producto rectificado entre 65 y 69°C/18 mm, consiste de 5-metil-2,5-hexadienoato de metilo.

25. El níquel transformado en cloruro de níquel corresponde a 2 g.

EJEMPLO 3.

30. Se hace reaccionar dos soluciones de isopropilo de 50 cc, conteniendo respectivamente 20 g de cloruro de metalilo técnico y 15 g de níquelcarbonilo durante 2 horas en un frasco que contiene 100 cc de alcohol isopropílico a 35°C en

-10- 254640



una corriente de 5 l/h de CO y 5 l/h de C₂H₂.

Después de tratamientos análogos a los del Ejemplo 2, son obtenidos por destilación, entre 77 y 87°C/19 mm de Hg, 11 g de un líquido incoloro que consiste del éster isopropílico de ácido 5-metil-2,5-hexadienoico.

El níquel transformado en cloruro de níquel corresponde a 2,9 g.

EJEMPLO 4.

20 g de cloruro de metalilo técnico y 15 g de níquelcarbonilo en una solución de 50 cc de alcohol butílico terciario son hechos reaccionar durante 2 horas en un frasco que contiene 100 cc de alcohol butílico terciario a 25°C, en una corriente de 5 l/h de CO y 5 l/h de C₂H₂.

Después del tratamiento usual, son destilados 12 g del producto líquido incoloro, de un punto de ebullición de 80 a 87°C/14 mm de Hg, que contiene el éster butílico terciario del ácido 5-metil-2,5-hexadienoico.

El níquel transformado en cloruro es igual a 1,95 g.

EJEMPLO 5.

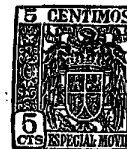
3,2 g de 3-cloro, 1-buteno (obtenido del butadieno y ácido clorhídrico y separado por destilación del isómero de alto punto de ebullición son tratados con 4 g de níquelcarbonilo en 20 cc de acetona en un frasco que contiene 100 cc de acetona y 20 cc de H₂O.

Temperatura: de 35 a 38°C; tiempo de reacción 1 1/2 horas.

En la solución se pasan 2 l/h de CO y 2 l/h de C₂H₂. Después de separar el níquelcarbonilo residual y el disolvente, se efectúa la extracción con éter.

Por destilación a 114-117°C/11 mm de Hg, del residuo

254640



del extracto etéreo se obtienen 1,5 g del ácido 2,5-hetadie-noico (aceite incoloro).

El níquel transformado en cloruro de níquel correspon-de a 0,33 g.

5. EJEMPLO 6.

40 g de 3-cloro, 4-ciano, 1-buteno (obtenibles por cianuración del 1,2-diclorobuteno) son tratados a 35°C con 20 g de níquelcarbonylo en 600 cc de alcohol metílico.

En la solución se pasan 10 l/h de CO y 10 l/h de C₂H₂.

10. Después de 2 horas se obtienen, por destilación, jun-to con clorocianobuteno inalterado, 14 g de 7-ciano-2,5-heta-dienoato de metilo (que tiene un punto de ebullición de 135 a 145°C/8 mm de Hg).

EJEMPLO 7.

15. 2 g de cloropenteno, preparados de 2-pentenol-4 y ácido clorhídrico según las indicaciones facilitadas por la literatura técnica, son diluidos en 20 cc de acetona e intro-ducidos, juntamente con una solución de 3 cc de níquelcarbo-nylo en 20 cc de acetona, en el frasco de los ejemplos ante-riores, el cual contiene 100 cc de acetona y 20 cc de agua.

20. Tiempo de adición: 1 hora. La temperatura es mante-nida a 35°C. Se pasa por la solución una corriente gaseosa de 5 l/h de CO y 5 l/h de C₂H₂.

25. Al final de la reacción, caracterizada por la usual coloración rojiza, es separado el níquelcarbonylo residual y el disolvente, y la solución residual es extraída con éter.

El níquel contenido en la solución corresponde a 0,37 g.

30. La destilación del producto proporciona 1,5 g de acei-te incoloro con punto de ebullición de 102 a 104°C/6 mm de Hg, y consiste de ácido 4-metil-2,5-heptadienoico.

- 12 -

254640



EJEMPLO 8.

5. 17 g de 1-cloro-3-metil-buteno-2, obtenidos de isopreno y HCl, son tratados con 15 g de níquelcarbonilo y 5 g de carbonato magnésico en 400 cc de alcohol metílico en una corriente de 4 l/h de CO y 6 l/h de C₂H₂, durante 3 horas a 35°C.

10. La solución se vuelve intensamente amarilla. Después de separación del níquelcarbonilo residual y del disolvente, se destilan 8 g de 6-metil-2,5-hetadienoato de metilo entre 65 y 71°C/17 mm de Hg.

El níquel transformado en cloruro de níquel corresponde a 1,2 g.

EJEMPLO 9.

15. 30 g de cloruro de ciclopentenilo (obtenido de ciclopentadieno y ácido clorhídrico sin destilarlo) son hechos reaccionar en 300 cc de acetona y 30 cc de H₂O con 25 g de níquelcarbonilo en 2 horas a 35°C en una corriente de 10 l/h y 12 l/h de C₂H₂.

La mezcla presenta la usual coloración rojiza.

20. Una vez terminada la reacción, es separado el níquelcarbonilo y la acetona, y es extraído con éter. Del residuo del extracto etéreo es obtenida una solución acuosa, con bicarbonato sódico, que contiene una sal alcalina de la fracción ácida que, cuando se libera con ácido sulfúrico y se extrae con éter, pesa 2,6 g.

25. El producto, en forma de un aceite ligeramente viscoso, destila a 115-118°C/7 mm de Hg, y se solidifica en agujas blancas que, cuando se cristalizan de eter de petróleo, funden a 48 a 51°C.



254640

E J E M P L O 10.

2,5 g de cloruro de cinnamilo, preparados de alcohol cinnámico y ácido clorhídrico, en 20 cc de acetona y 3 g de níquelcarbonilo en 20 cc de acetona, son hechos reaccionar en 100 cc de acetona y 20 cc de H₂O a 35-38°C, en una corriente de 2 l/h de CO y 3 l/h de C₂H₂.

5.

Tiempo de reacción: 1 1/2 horas.

El níquel transformado en cloruro de níquel corresponde a 0,2 g.

10.

Después de separado el níquelcarbonilo residual y destilado el disolvente, la mezcla residual es tratada con una solución de carbonato sódico; la parte neutra de la misma, que contiene el dicinnamilo, un producto que se deriva de la duplicación del cloruro de cinnamilo que tiene un punto de fusión de 82°C, es extraído con éter y acidificado.

15.

Luego es separado, por filtración y extracción con éter, el ácido, un sólido blanco que tiene un equivalente acidimétrico de 198 y un punto de ebullición de 58 a 62°C. Entonces, 1 g del producto es cristalizado de agua-alcohol, liberándolo de 0,1 g de aceite. El producto cristalizado funde a 64-65°C. Se trata del ácido 6-fenil-2,5-hexadienoico.

20.

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.

25.

- 14 -

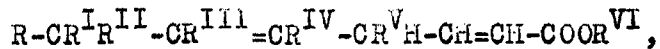


254640

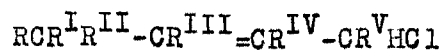
NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana nº 19 438/58 del 31 de Diciembre de 1958:

- 5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 244 576 por "procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta, delta-epsilón-insaturados", caracterizadas esencialmente por la preparación de ácidos insaturados que tienen la siguiente fórmula:



- 10. (en la que R es un radical orgánico con hasta 10 átomos de carbono; estando enlazados los 4 átomos de carbono restantes del derivado de cloro al C de a lo menos un sustituyente; R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V pueden ser hidrógeno o radicales alkilo saturados con hasta 3 átomos de C, R-CR^I=R^{II} puede consistir hidrógeno de CH₃, de un grupo fenilo o de un grupo cicloalifático; los átomos de carbono del sistema alílico también pueden pertenecer a un anillo cicloalifático; R^{IV} es el residuo de un compuesto hidroxilado tomado de la clase que comprende agua y alcoholes monovalentes alifáticos saturados de 1 a 5 átomos de carbono), caracterizadas por el hecho de que dichos derivados de cloro de fórmula:



- 20. (en la que R^I R^{II} R^{III} R^{IV} R^V tienen la significación anterior)
- 25. son hechos reaccionar a una temperatura de entre 20 y 60°C



254640

- y preferiblemente entre 25 y 45^oC, con monóxido de carbono (del 30 al 60%), níquelcarbonilo y acetileno, preferiblemente en exceso sobre el derivado de cloro, y con disolventes hidroxilados tomados de la clase que comprende agua y alcoholes alifáticos de hasta 5 átomos de carbono, solos o mezclados con disolventes inertes, empleando una relación entre el disolvente y el derivado de cloro superior al 8 en peso.
- 5.
2. Mejoras según queda reivindicado en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la reacción de carboxilación puede estar acompañada por la transposición alílica del derivado de cloro de partida, para obtener ácidos que son isómeros de aquellos obtenibles con la reacción normal.
- 10.
3. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 244 576 por "Procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta, delta-epsilon-insaturados".
- 15.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 20.

Madrid, a 30 de Diciembre de 1959.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

tr:jpt
R/rm.