



258194

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

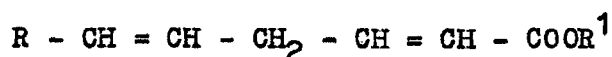
por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 244 576",  
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ALFA-BETA-  
-DELTA-EPSILON-INSATURADOS", a favor de la firma italiana MON-  
TECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica,  
domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, núm. 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a unas mejoras en el objeto de la patente principal nº 244 576, por "Procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta-delta-epsilon-insaturados".

5. Por anteriores solicitudes de patente presentadas por la peticionaria se sabía que cuando se hacen reaccionar cloderivados alílicos con acetileno, óxido de carbono y compuestos hidroxilados (agua o alcoholes) en presencia de níquelcarbónilo, se obtienen productos de la fórmula general:

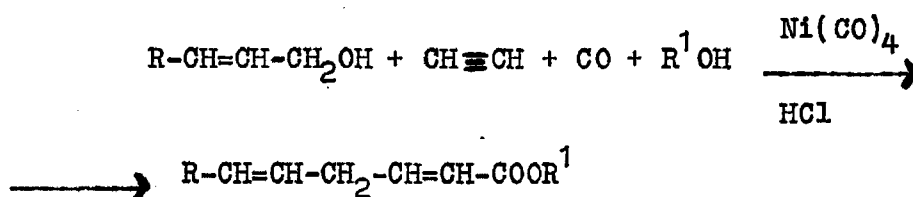




258194

en la cual R y R<sup>1</sup> son residuos orgánicos.

- Se ha descubierto ahora que pueden prepararse ventajosamente los mismos compuestos partiendo de alcoholes alílicos, acetileno, óxido carbónico y agua o alcoholes, en presencia de níquelcarbonilo y ácido clorhídrico. La reacción se representa esquemáticamente por la ecuación :



- en la cual R es H, un fenilo o un residuo orgánico de 1 a 10 átomos de carbono, alifático o cicloalifático, incluso substituído, con tal de que no estén presentes substituyentes electronegativos (OH, Cl, COOCH<sub>3</sub>, etc.) en posición conjugada con enlace doble; R<sup>1</sup> es H, o bien un residuo cicloalifático o arilalifático saturado, lineal o ramificado, de 1 a 10 átomos de carbono.

- Aquí se consideran los cloroderivados alílicos primarios, estando sometida a otras limitaciones la reacción de los derivados secundarios.

- La reacción constituye una mejora, no solamente por que la preparación de los cloroderivados, que en la mayoría de los casos se efectúa partiendo de los correspondientes alcoholes alílicos con ácido clorhídrico, se desarrolla directamente en la solución reaccional, sino sobre todo porque el ácido clorhídrico se emplea solamente en la cantidad estrictamente necesaria para formar el cloroderivado, durante la reacción, de la cual se libera parcialmente a su vez



258194

el ácido clorhídrico a continuación de la reacción catalítica.

- De esta manera se permite actuar en condiciones en que el ácido clorhídrico no puede causar perjuicio respecto a las reacciones secundarias y el consumo de níquelcarbonylo. Los alcoholes alílicos que se emplean como material de partida se preparan, por lo general, con facilidad mediante reducción selectiva de los aldehídos insaturados correspondientes.
5. La reacción se desarrolla de manera extremadamente conveniente entre 35 y 65°C, aunque en muchos casos es posible actuar fuera de estos límites.
10. Los disolventes hidroxilados (agua o alcoholes) deben usarse de preferencia en exceso abundante (por lo menos un 50%) respecto al cloroderivado. Si se emplea agua, es aconsejable mezclarla con un disolvente que sea inerte en las condiciones de la reacción y facilite la formación de una solución homogénea. Para tal fin es adecuada la acetona. También es aconsejable emplear alcohol alílico en proporciones inferiores al 20% respecto a la mezcla reaccional, a fin de asegurar la mayor transformación posible.
15. Tanto el óxido de carbono como el acetileno pueden emplearse dentro de amplios límites, de preferencia en mezclas que contengan de 25 a 75% de óxido de carbono en el acetileno.
20. El níquelcarbonylo debe emplearse de preferencia en exceso respecto al cloro reaccionante, a fin de asegurar la continuidad de la reacción catalítica. Como el cloro reactivo se forma in situ, agregando ácido clorhídrico, es evidente la oportunidad de graduar la adición de este ácido pa
25. 30.



230204 18 M5

ra mantener un equilibrio apropiado respecto al níquelcarbónilo presente.

La cantidad de níquelcarbónilo consumido será, pues, inferior a la cantidad estequiométrica correspondiente a

5. la formación de cloruro de níquel a base del cloro del derivado clorado obtenible del alcohol alílico reaccionado. El exceso de níquelcarbónilo puede, o bien recuperarse de los gases mediante lavado con los mismos disolventes empleados en la reacción, o bien reciclizarse junto con los gases reaccionales.
10. En los ejemplos que se dan a continuación no se toman en consideración ni la recuperación ni la reciclización del níquelcarbónilo, ya que estas operaciones son conocidas a través de la literatura técnica o de las patentes principales presentadas por la peticionaria. Los gases se
15. envían en una proporción previamente establecida (1 : 1 aproximadamente) a un ritmo suficiente para mantener saturada la solución con la mezcla de la composición deseada, con lo que se evita tanto el enriquecimiento en acetileno, que causa reacciones secundarias, como el enriquecimiento en óxido de
20. carbono, que podría interrumpir la reacción. El curso de la reacción puede observarse fácilmente por la coloración rojo oscura que toma la solución reaccional. La interrupción de la reacción a causa de escasez de ácido clorhídrico o de níquelcarbónilo se acompaña de un viraje hacia el verde o de
25. una decoloración de la solución.

En la práctica, es aconsejable empezar con una solución que contenga alcohol alílico y el disolvente, por lo cual se hace pasar una corriente de óxido de carbono y acetileno y en la cual se vierte gradualmente el ácido clorhídrico en una solución acuosa o alcohólica y el níquelcarbónilo.

30.

258134



nilo.

Los productos de síntesis tienen el enlace conjugado doble con grupo carboxílico en la forma cis.

Su separación se efectúa de acuerdo con la técnica conocida.

5.

A continuación se dan algunos ejemplos con el fin de ilustrar el invento aquí reivindicado, sin que ellos constituyen empero limitación ninguna del alcance del mismo.

E J E M P L O 1

10.

En un matraz de 250 cc, provisto de agitador mecánico, refrigerador de reflujo, termómetro, tubo para admisión de gas y dos embudos separadores y que contiene 100 g de alcohol metílico y 20 g de alcohol alílico, se hace pasar respectivamente una corriente de 5 l/h de CO y 5 l/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,

15.

a la temperatura de 60°C. En 5 horas se introducen 20 cc de níquelcarbonilo, en 30 cc de alcohol metílico, y 20 cc de una solución metilada al 20% de ácido clorhídrico, dejando que caigan por los embudos separadores.

20.

La solución toma un color rojo oscuro, que vira rápidamente al verde si no se agregan níquelcarbonilo y ácido clorhídrico.

25.

Al cabo de 6 horas se hace pasar una corriente de nitrógeno y se destila la parte que pasa hasta 80°C, después de lo cual, salificando con solución saturada de cloruro cálcico, se obtiene una pequeña cantidad de producto que se añade al que ha quedado después de la destilación de alcohol.

30.

Recogiendo otra vez con agua el residuo de la destilación, se obtiene una solución de cloruro de níquel que contiene 2,9 g de níquel, y un aceite que recoge en éter.



93819418

De la destilación del producto se obtienen 9 g compuestos de 2,5-metil-hexadienoato, el cual pasa bajo presión atmosférica a 150-155°C.

EJEMPLO 2

5. En condiciones análogas a las del ejemplo anterior, se introducen en el matraz 20 g de alcohol alílico y 100 g de alcohol isopropílico.

En 4 horas y a temperatura de 45°C se instilan 12 cc de níquelcarbonilo en 20 cc de alcohol isopropílico y 10 cc de ácido clorhídrico acuoso concentrado, mientras se hace pasar una corriente de CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Después de los tratamientos usuales, se obtienen por destilación a presión atmosférica 17 g de una fracción a 170-180°C que contiene el 2,5-isopropil-hexadienoato y 8,5 g de residuo.

De esta manera, 1,5 g de níquel se transforman en cloruro de níquel.

EJEMPLO 3

Se introducen en el matraz 11,5 g de alcohol crotilico junto con 120 g de acetona y 20 g de H<sub>2</sub>O. A 55°C y en corriente de óxido de carbono de acetileno, se instilan 15 cc de níquelcarbonilo y 10 cc de ácido clorhídrico concentrado.

Destilando el producto bajo un vacío de 11 mm, se obtienen, después de una fracción de cabeza, 8 g a un punto de ebullición de 114-117°C que consisten en ácido 2,5-heptadienónico y 4 g de residuo.

El níquel consumido es de 2,5 g.

EJEMPLO 4

30. 15 g de alcohol crotilico en 100 g de alcohol meti-



258194<sup>18 MS</sup>

lico, en una corriente de 4 l/h de óxido carbónico y 6 l/h de acetileno, se hacen reaccionar a 40°C durante 4 horas con 12 cc de níquelcarbonilo y 15 cc de solución clorhídrica al 25% en alcohol metílico.

5. La destilación del producto da 11,5 g que contienen el 2,5-metil-heptadienoato, el cual pasa entre 170 y 185°C a presión atmosférica, y 2,3 g de residuo.

El níquel hallado como cloruro corresponde a 1,1 g.

EJEMPLO 5

10. 10 g de alcohol cinámico en 100 g de alcohol metílico se hacen reaccionar durante 3 horas a 60°C con 15 cc de níquelcarbonilo y 15 cc de una solución metílica al 25% de ácido clorhídrico. Pasan a la solución 3 l/h de acetileno y 3 l/h de óxido carbónico.

15. De la destilación del producto se obtienen 4,5 g de 6-fenil-2,5-hexadienoato de metilo, a un punto de ebullición de 155-160°C/5 mm. 2,1 g de níquel se transforman en cloruro

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser

20. desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a cabo con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

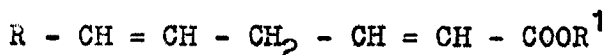


258194

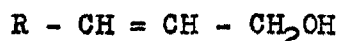
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 8.436, depositada el 19 de Mayo de 1.959:

1. Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 244 576, por "Procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta-delta-epsilon-insaturados", de la fórmula general



10. en la cual R es H, un fenilo o un residuo orgánico alifático o cicloalifático que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, el cual puede substituirse también por grupos inertes en las condiciones de reacción, con tal de que estos no sean substituyentes electronegativos en posición conjugada con enlace doble, y R<sup>1</sup> es H o un residuo alifático o cicloalifático o arilalifático, saturado, lineal o ramificado, que tenga
15. de 1 a 10 átomos de carbono, cuyas mejoras se caracterizan por el hecho de que se hacen reaccionar los compuestos siguientes: alcoholes dotados de la fórmula



20. (en la que R tiene el significado indicado antes), compuestos ROH hidroxilados, en exceso de 50% por lo menos respecto a la proporción estequiométrica (calculada a base del grupo que incluye agua y alcoholes saturados, lineales o ra-



258194

- mificados, alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos, dotados de 1 a 10 átomos de carbono), mezclas de acetileno y óxido carbónico que contengan de 25 a 75% de óxido carbónico, níquelcarbonilo y ácido clorhídrico, hallándose este último en defecto respecto al níquelcarbonilo, a temperaturas situadas entre 35 y 65°C.
- 5.
2. Mejoras, en conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la operación se efectúa con disolventes adecuados para facilitar la formación de una solución homogénea de los reactivos.
- 10.
3. Mejoras, en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque la operación se efectúa con un porcentaje de alcoholes alílicos en la mezcla que es inferior al 20% en peso.
- 15.
4. Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 244 576, por "Procedimiento para la preparación de compuestos alfa-beta-delta-epsilon-insaturados".
- Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de nueve páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y de la documentación correspondiente.
- 20.
- Madrid, a 18 de Mayo de 1.960.
- MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.
- 25.
- p. a.

JANE IGERN MIRALLES

P. F.

tr:sb  
.m.m.