



267420

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANICOS, PARTIENDO DE COMPUESTOS ACETILENICAMENTE INSATURADOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere en general a un procedimiento para la preparación de valiosos compuestos orgánicos a base de compuestos insaturados con respecto al acetileno, como acetileno, o derivados de acetileno, o a base de mezclas de acetileno y derivados de acetileno. El procedimiento se caracteriza porque se utiliza en la preparación de los compuestos orgánicos como catalizadores compuestos de elementos del 5º grupo secundario.

Ya son conocidos numerosos procedimientos que tienen por objeto la formación, o bien la preparación, de compuestos en forma de cadena o en forma de anillo, a base de ace-

2 267420



tileno y de derivados de acetileno. Particularmente ha encontrado interés creciente, a consecuencia del incremento del consumo en la técnica, la obtención de compuestos aromáticos a base de acetileno.

5. En el procedimiento conocido de Berthelot el acetileno es conducido a través de tubos de vidrio incandescentes, a cuyo efecto se forman en medida subordinada benceno y otros compuestos aromáticos, juntamente con cantidades considerables de productos secundarios indeseados, como carbón y alquitrán.

10. Por esta razón ha sido el objetivo de trabajos más recientes el hacer posible la ciclización del acetileno a temperaturas más bajas, ante todo, por adición de catalizadores apropiados. Así se utiliza, por ejemplo, según Reppe compuestos de níquel complejos que son obtenidos mediante transposición de carbonilo de níquel con trifenilfosfina.
15. En este procedimiento de ciclización, no obstante, es necesaria una sobrepresión de 15 atmósferas, por lo cual resultan necesarias particulares disposiciones técnicas y medidas de seguridad para la eliminación de riesgos de explosión.

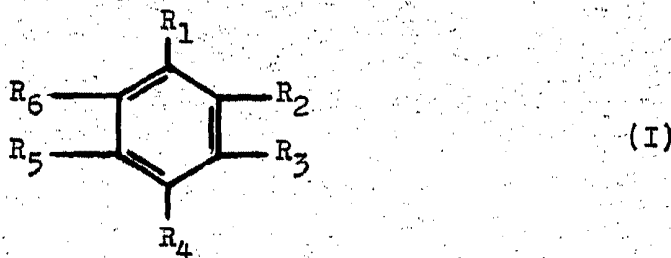
20. Ahora bien, se ha encontrado sorprendentemente que la preparación de valiosos compuestos orgánicos, por ejemplo de compuestos aromáticos, es posible dentro de un orden relativamente bajo de temperaturas y a presión normal, a lo sumo, ligeramente aumentada, a base de acetileno, derivados de acetileno, o de sus mezclas, si se utiliza al efecto como catalizadores compuestos de elementos del
25. 5º subgrupo. Las desventajas relacionadas con los procedimientos conocidos antes indicados, por lo tanto, quedan evi-
- 30.



tadas por la presente invención.

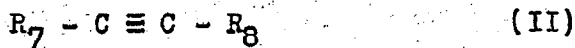
Como ejemplos para compuestos aromáticos que pueden ser preparados con arreglo al procedimiento según la invención se indica los compuestos seis veces sustituidos de fórmula general

5.



en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son iguales o distintos y significan sustituyentes, por ejemplo radicales alquilo. Como sustancias de partida para los compuestos de fórmula general (I) entran en consideración, por ejemplo compuestos de fórmula general

10.



en la que R₇ y R₈ son iguales o diferentes y significan sustituyentes, por ejemplo radicales alquilo. Así se obtiene, por ejemplo, con empleo de dimetilacetileno como material de partida, hexametilbenceno.

15.

De modo muy ventajoso se presta el procedimiento según la invención para la preparación de bencenos tres veces sustituidos que contienen como sustituyentes por ejemplo grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos arilo, o grupos cicloalquilo, a base de acetilénhomólogos de fórmula general



20.

en la que R₉ significa un sustituyente, por ejemplo un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, o un grupo



4-257420

cicloalkilo, y particularmente para la preparación de 1,3,5-, o bien 1,2,4-trimetilbenceno a base de metilacetileno, así como de 1,3,5- o bien 1,2,4-trietilbenceno a base de etilacetileno.

5.

Además es posible según el nuevo procedimiento, preparar bencenos substituídos dos veces o una vez, utilizando una mezcla a base de acetilénhomólogos, por ejemplo metilacetileno, o etilacetileno y acetileno como material de partida.

10.

Es posible, por ejemplo, con empleo de una mezcla de acetileno y de metilacetileno como gas de partida, obtener una mezcla de hidrocarburo que contiene tanto benceno, como asimismo bencenos una hasta tres veces substituídos, vg. tolueno, xilenos, mesitileno y pseudocumol. Con empleo de

15.

una mezcla de acetileno y etilacetileno se obtiene por ejemplo una mezcla de monodi-, y trietilbencenos.

20.

Los compuestos de los elementos del 5º subgrupo, utilizados según la invención como catalizadores, pueden estar presentes en los diversos grados de valencia. Con particular ventaja se emplea compuestos que contienen halógeno del vanadio, niobio, y tantalio y, particularmente halogenuros, o bien oxihalogenuros de niobio o tantalio, o bien sus compuestos superiores de coordinación o acumulación. Así se prestan en la preparación de los compuestos aromáticos, partiendo de compuestos insaturados acetilénicamente según el procedimiento conforme al invento, de modo particular como catalizadores, los cloruros, fluoruros y bromuros del niobio y del tantalio, o bien los oxihalogenuros correspondientes, así como los compuestos de acumulación de los mismos con halogenuros alcalinos o alcalinotérreos,

25.

particularmente según el procedimiento conforme al invento, de modo particular como catalizadores, los cloruros, fluoruros y bromuros del niobio y del tantalio, o bien los oxihalogenuros correspondientes, así como los compuestos de acumulación de los mismos con halogenuros alcalinos o alcalinotérreos,

30.

de los mismos con halogenuros alcalinos o alcalinotérreos,



267420

o con cloruros de fósforo, o bien oxiclорuros de fósforo, o con aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo metilamina, dimetilamina, anilina, o NH_3 .

5. Ventajosamente son utilizadas, asimismo, mezclas de los compuestos indicados como catalizadores. Como catalizadores particularmente apropiados para el procedimiento según la invención se cita a título de ejemplo: NbCl_5 , NbF_5 , NbBr_5 , NbOCl_3 , TaCl_5 , TaBr_5 , TaF_5 , los productos de acumulación de estos halogenuros a halogenuros alcalinos, particularmente a tales del sodio y del potasio, el producto de acumulación de NbCl_5 a POCl_3 , o bien a PCl_5 , así como el producto de acumulación de NbCl_5 a una amina, por ejemplo a la butilo-terciario-amina.
- 10.

15. Los compuestos de los elementos del 5º subgrupo antes mencionados, pueden ser utilizados, eventualmente juntos con otros compuestos metálicos, por ejemplo con tales de los subgrupos restantes y/o de los grupos principales del sistema periódico, y particularmente tales del tercer grupo principal y del 4º subgrupo. Al efecto resulta particularmente conveniente, utilizar cada vez una fracción preponderante de los compuestos de los elementos del 5º subgrupo, particularmente del niobio y del tantalio.
- 20.

25. La puesta en práctica del procedimiento según el invento puede efectuarse de manera diversa. Así, por ejemplo, la reacción puede ser llevada a cabo en la fase gaseosa, a cuyo efecto el catalizador es empleado en forma sólida, preferentemente anhidra, convenientemente en un tubo reaccional calentable, y a cuyo efecto es conducida sobre el catalizador una corriente gaseosa que contiene la substancia de partida. El catalizador, además, puede ser aplicado a un soporte poroso, a cuyo efecto eventualmente es conveniente
- 30.

267420



una activación del sistema catalizador/sopORTE, por ejemplo mediante calentamiento a temperatura apropiada, antes de utilizarse en la reacción.

5. El propio catalizador, o bien el sistema catalizador/sopORTE puede contener a efecto, además, aún masas de carga inertes, como por ejemplo granos de piedra pómez o amianto. Mediante moldeo del modo usual, por ejemplo en una extrusora, mediante granulación, o trituración se puede proporcionar a la masa de catalizador, además, el tamaño de grano que resulte más favorable en los conjuntos de aparatos reaccionales utilizados.
- 10.

15. La velocidad de la corriente gaseosa que contiene la substancia de partida, por ejemplo el acetileno, puede diferir dentro de amplios límites, siendo establecida convenientemente con conjuntos de aparatos de tamaño distinto y con cantidades diferentes de catalizador, mediante un previo ensayo de orientación en su valor óptimo. Eventualmente se puede mezclar a la corriente de gas también gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

20. La temperatura que reina en el interior del espacio reaccional puede oscilar en la forma de realización anterior del procedimiento dentro de límites relativamente amplios.

25. Como muy conveniente se ha probado en el caso de la preparación del benceno según la forma de realización anteriormente mencionada del presente invento una zona de temperaturas de entre 0°C y 250°C, y particularmente entre 80°C y 200°C.

30. Es posible, además, aislar el producto final deseado, por ejemplo benceno, de la corriente gaseosa que va saliendo del espacio reaccional, por ejemplo mediante condensación a



267420

- apropiada temperatura baja, y conducir en un proceso de ciclización las fracciones aún presentes eventualmente en la corriente gaseosa de gas de partida no consumido, por ejemplo acetileno, nuevamente al catalizador. No obstante, se pueda proceder también de modo que la entera corriente de gas que va saliendo del espacio reaccional, siempre que todavía contenga fracciones no transpuestas del gas de partida, es conducida otra vez en el ciclo al catalizador en el espacio reaccional.
- 5.
10. Según otra forma de realización preferida del presente invento, el catalizador a utilizar es suspendido en un disolvente orgánico inerte, y convenientemente anhidro, e introducido en la suspensión una corriente de gas que contiene el compuesto que sirve de substancia de partida en la reacción. El principio de la reacción al efecto se conoce porque el gas introducido es absorbido por la suspensión en escala visible. La suspensión es llevada, eventualmente antes, o durante la introducción de la corriente gaseosa, a la temperatura deseada.
- 15.
20. También en esta forma de realización del procedimiento las temperaturas en el recipiente reaccional pueden ser seleccionadas dentro de límites relativamente amplias. Así se han mostrado como muy convenientes, por ejemplo en el caso de la forma de realización mencionada en último lugar, de la preparación según el invento, de benceno a base de acetileno, las temperaturas entre -30°C y 200°C ; obteniéndose resultados particularmente buenos a temperaturas entre -30°C y 130°C . La velocidad de introducción de la corriente gaseosa es seleccionada convenientemente de tal manera que la mayor parte de la substancia de parti-
- 25.
- 30.



267420

da es absorbida por la solución; no obstante se puede proceder, asimismo, de modo que la substancia de partida que sale como gas no consumido, por ejemplo acetileno, es conducida repetidas veces en un ciclo otra vez en la suspensión de catalizador.

- 5.
- Como disolvente pueden ser utilizados en la forma de realización anterior del procedimiento, compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Es particularmente conveniente, seleccionar un disolvente, cuyo punto de ebullición, se distingue del punto de ebullición del producto final a obtener tan marcadamente que disolvente y producto final pueden ser separados uno del otro mediante destilación. Así es posible, por ejemplo, en el caso de la preparación según la invención de benceno, con selección de un disolvente apropiado que presenta un punto de ebullición de modo correspondiente más alto que el benceno, y con aplicación de una temperatura en el interior de la suspensión que está situada entre el punto de ebullición del benceno y el punto de ebullición más elevado del disolvente, separar continuamente el benceno formado del recipiente reaccional mediante destilación y aislarlo.
- 10.
- 15.
- 20.

Una forma de realización preferida ulterior del procedimiento según la invención, además, consiste en utilizar el catalizador en presencia de una mezcla que contiene (a) por lo menos un hidrocarburo alifático saturado, o un hidrocarburo alicíclico, como por ejemplo el metilciclohexano, y (b) un hidrocarburo aromático, o un hidrocarburo alifático, o bien alicíclico, insaturado, particularmente un dieno. Esta forma de realización es particularmente conveniente, si se utiliza como catalizador un compuesto del

30.



267420

5. tantalio, por ejemplo $TaCl_5$ o $TaBr_5$. Al efecto se muestra el efecto ventajoso, ante todo, en una reducción de tiempo que media entre la introducción de la substancia de partida, por ejemplo del acetileno, en el disolvente, y el principio de la reacción que conduce a la formación del producto final deseado, por ejemplo al benceno; a temperatura moderadamente aumentada se presenta la reacción incluso las más de las veces inmediatamente con la incorporación de la substancia de partida. Además, en la forma de realización ventajosa mencionada resulta posible una absorción casi completa del acetileno en el disolvente, y lograble un rendimiento particularmente bueno en producto final deseado.
10. Entre los compuestos del componente (b) que contribuyen de tal manera a la activación de los catalizadores, particularmente de los compuestos de tantalio, deben ser destacados, ante todo, los dienos, particularmente el butadieno y el isopreno. Al efecto, los compuestos del componente (b) antes mencionado presentan ya en cantidades reducidas una eficacia sorprendente como activadores. Por regla general no es necesario adicionar los activadores del componente
15. (b) durante toda la duración de la reacción, más bien en la mayoría de los casos basta con una adición inicial de estos compuestos para poner en marcha la reacción. La activación de los catalizadores, por ejemplo de los compuestos de tantalio, con ayuda de los compuestos del componente (b) puede tener lugar mediante simple adición a la mezcla de estos
20. últimos de los compuestos de componente (a) que sirven como disolventes. No obstante se puede proceder también de modo que se mezcla a la corriente gaseosa que contiene la substancia de partida, por ejemplo el acetileno, los compuestos
25. 30.

11-267400



5. del componente (b), antes de la entrada en el espacio reaccional propiamente dicho, por ejemplo mediante un dispositivo de inyección. Además, es posible activar el catalizador, por ejemplo el halogenuro de tantalio, antes de su dispersión en el disolvente, por ejemplo los compuestos del componente (a), mediante tratamiento con una cantidad relativamente reducida de un compuesto del componente (b).

10. La invención es descrita más detalladamente en los ejemplos siguientes. Las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

15. En un tubo reaccional que se encuentra en una estufa tubular eléctricamente calentada son introducidos en una galería de óxido de aluminio 3,78 g de $NbCl_5$ y se introduce a través del tubo reaccional una corriente de nitrógeno continua. En la salida del tubo reaccional se encuentra una compuerta de refrigeración que es mantenida a una temperatura de aproximadamente -50° y que sirve para el alojamiento de los productos reaccionales, a continuación a la misma 20. una botella de lavado vacía y, finalmente, una botella de lavado con 1-N-NaOH.

25. A una temperatura de 100° en el interior del tubo se hace pasar por hora unos 3 litros de acetileno, a cuyo efecto se manifiesta una reacción exotérmica y la temperatura en el tubo reaccional va subiendo a aproximadamente 120° . El $NbCl_5$ amarillo vira al negro bajo considerable aumento en volumen.

30. El benceno formado es congelado en la compuerta de refrigeración, el ácido clorhídrico que se presenta como producto accesorio es interceptado en la lejía de sosa car-

267420



gada previamente.

La Tabla siguiente enseña los resultados de diferentes cargas que son llevadas a cabo a temperaturas crecientes.

T A B L A 1.

Temperatura en °C	Tiempo de servicio en minutos	Acetileno conducido a través, en g	benceno puro formado, en g
100 a 118	250	14,6	0,81
120	940	55	5,45
140 a 200	450	26,4	10,05

5. Después de una duración de servicio ininterrumpido de unas 25 horas el catalizador aún no había perdido su eficacia.

10. En la serie de ensayos de arriba se presentaron como producto secundario aún aproximadamente 20 milimoles de HCl. Por consiguiente se originaron 4,5 g de benceno/g de NbCl₅ y, por lo menos 1,4 moles de HCl/mol de NbCl₅. El benceno purificado mediante destilación repetida presentó los datos físicos siguientes:

15. Punto de fusión: 3 - 4° teórico: 5,5°
 Punto de ebullición 78 - 80° teórico: 80,1°
 y los siguientes valores analíticos:
 C = 91,08% teórico: 92,2%
 H = 8,10% teórico: 7,7%.

20. Al llevar a cabo la reacción anterior con empleo de unos 2 g de TaCl₅ como catalizador, en lugar, de 3,78 g, de NbCl₅, ha sido obtenido benceno de modo similar.

-12- 267420



EJEMPLO 2.

5. a) A 450 ml de m-xileno anhidro que se encuentran en un matraz de 4 golletes de 1000 ml/provisto de refrigerante de reflujo son adicionados, bajo introducción de nitrógeno, 5,92 g de $NbCl_5$, y mantenidos en suspensión con ayuda de un mezclador de vibración. El $NbCl_5$ amarillo vira a pardo anaranjado al contacto con xileno. Después de calentamiento de la suspensión a 80° es introducido acetileno a través de un tubo sumergido en la suspensión, a cuyo efecto 10. el color de la mezcla cambia sobre verde azulado a negro. La absorción de acetileno es medida mediante sendos medidores de corriente a la entrada y salida del equipo de aparatos.

15. Con una absorción de 200 a 290 ml/minuto han sido absorbidos 45 litros de acetileno por la suspensión; esto corresponde a una cantidad de 7,6 litros de acetileno/g de $NbCl_5$.

20. A la temperatura que prevalece en el recipiente reaccional resulta posible, después de la separación del refrigerante de reflujo y de la conexión del recipiente reaccional, con un matraz antepuesto refrigerado, separar por destilación el benceno formado continuamente de la suspensión, e interceptarlo en el matraz antepuesto. Una vez terminada la reacción, el benceno que aún se encuentra en el 25. recipiente reaccional es separado convenientemente del recipiente reaccional aún por introducción ulterior de la corriente de gas que contiene acetileno, e interceptado igualmente en el matraz antepuesto.

30. En el ensayo anterior han sido obtenidos, después de la rectificación del benceno condensado en el matraz an-



2874

tepuesto, aproximadamente 10 g de benceno puro.

El benceno puro obtenido presentó los datos físicos siguientes:

Punto de fusión: 3 - 4°

Punto de ebullición: 78 - 80°

$n_D^{20} = 1,500$

n_D^{20} teórico: 1,500

5.

b) La realización de la reacción antes descrita a temperaturas de 10°, 50°, 100° y 130° condujo de modo correspondiente a la formación de benceno, a cuyo efecto pudo apreciarse un rendimiento particularmente bueno en el caso de la reacción llevada a cabo a 100°.

10.

c) La realización de la reacción antes descrita a una temperatura de 50° y bajo empleo de uno de los disolventes siguientes (en lugar de m-xileno): tetracloruro de carbono, metilciclohexano, o bien de la mezcla de hidrocarburos alifática "Shellsol T" de la Shell Chem. Corp.; denominación de marca protegida (cantidades de acetileno absorbidas 7,1 l/g de NbCl₅), condujo igualmente de modo respectivo a la

15.

formación de benceno. Al efecto ha sido logrado un rendimiento particularmente bueno en el caso del empleo de metilciclohexano como disolvente; la suspensión de catalizador al efecto no presentó al cabo de unas tres horas de duración de servicio aún ninguna merma de su eficacia.

20.

EJEMPLO 3.

25.

a) A una mezcla a base de 500 ml de metilciclohexano y 100 ml de m-xileno que se encuentra en un matraz de 4 gollates apropiados, son adicionados 10,3 g de TaCl₅ y mantenidos mediante un mezclador de vibración en suspensión. Des-

14- 267420



5. pués de un calentamiento a 98° durante una duración de 10 minutos, la solución de color anaranjado, bajo viraje a verde y, finalmente, al negro, absorbe acetileno en medida visible. Después del principio de la reacción es enfriado a 80°, y se introduce 400 ml de acetileno por minuto, cuya cantidad es totalmente absorbida por la solución.

Después de 16 1/2 horas de duración de la reacción sigue siendo absorbida por la suspensión todavía acetileno en medida invariada.

10. Con una absorción total de unos 400 litros de acetileno han sido obtenidos 310 g de benceno purificado por destilación repetida.

15. b) A 250 ml de m-xileno que se encuentran en un matraz de 4 golletes apropiado son adicionados 2,97 g de TaCl₅ y mantenidos en suspensión con ayuda de un mezclador de vibración.

20. La reacción que se inicia después del calentamiento a 100° es interrumpida después de la absorción de 30 litros de acetileno por la suspensión. Se obtiene unos 20 g de benceno purificado mediante rectificación que presenta los datos físicos siguientes:

punto de ebullición: 80°

punto de fusión: 2 - 4°

n_D^{20} : 1,500 (teórico: 1,500).

En la reacción han sido desarrollados por mol de TaCl₅ 2,23 moles de HCl.



267420

- c) En un matraz de 4 golletes de 1500 ml con refrigerante de reflujo, son suspendidos 10 g de $TaCl_5$ bajo nitrógeno en 400 ml de metilciclohexano. Seguidamente es introducido en el matraz acetileno en lugar de nitrógeno y calentado simultáneamente el contenido de matraz a 90° . A continuación es adicionada a la vez una cantidad de 100 ml de m-xileno, después de lo cual se inicia una absorción creciente del acetileno en la suspensión. Al cabo de 40 minutos es lograda una velocidad de absorción de acetileno de 470 ml/minuto, a cuyo efecto este valor es mantenido constante mediante regulación de la alimentación de acetileno. Al efecto la temperatura en el contenido de matraz es mantenida durante 6 horas a $75-89^\circ$, y bajada a continuación a $77-80^\circ$ para evitar un reflujo excesivamente vehemente del benceno formado en el refrigerante.

- Después de haber quedado absorbidos 525 l de acetileno, es interrumpido, y el contenido de matraz intensamente incrementado es filtrado. Son aislados en cifras redondas 20 g de un residuo negro de catalizador que presenta la composición siguiente:

25,8% de Ta, 19,65% de Cl, 45,7% de C, 4,7% de H.

- Del filtrado ha sido obtenido mediante destilación 799 g de un benceno enriquecido que contiene aún 29,3% de metilciclohexano (averiguado mediante cromatografía gaseosa), es decir con una transposición de acetileno de 525 l (= 575 g) son obtenidos 565 g de benceno lo que corresponde a un rendimiento encima del 95%.

d) Al llevar a cabo la reacción anterior bajo empleo de 500 ml de "Shellisol Tu" (mezcla que bajo esta denominación

-16-

267420



- de marca se encuentra en el comercio, de hidrocarburos alifáticos de la Shell Chem. Corp.) como disolvente y a una temperatura de 83° es logrado un resultado similar. Al efecto se puede lograr un iniciar inmediato de la reacción a
5. 80° de tal modo que se mezcla a la corriente de gas de acetileno que entra en el espacio reaccional una pequeña cantidad de isopreno, convenientemente mediante inyección del isopreno en la pared de tubo con ayuda de una aguja de inyección. Al efecto la suspensión se tinte inmediatamente de amarillo, y a continuación de negro; el acetileno que va penetrando es absorbido con una cantidad de corriente de entrada de 600 ml/minuto, totalmente por el disolvente, y transformando casi completamente en benceno.
- 10.
- e) En el conjunto de aparatos descrito bajo c) son dispersados 10 g de $TaCl_5$ en 400 ml de metilciclohexano.
15. Después del calentamiento de la suspensión a 60° son introducidos 3,3 g de butadieno, juntamente con acetileno como gas de soporte. Inmediatamente se inicia una reacción exotérmica que continúa incluso ulteriormente cuando la corriente gaseosa que va entrando ya no contiene butadieno. Mediante enfriamiento es mantenida la temperatura a 55° . Después de haber terminado la absorción de 84 litros de acetileno (en una cantidad de 500 ml/minuto), es interrumpida la reacción. Del matraz antepuesto pueden ser aislados 80 g de benceno
20. puro y 1 g de un aceite no definido más detenidamente.
- 25.
- f) En un matraz de 1000 ml, provisto de refrigerante de reflujo son amasados 10 g de $TaCl_5$ bajo argón en una mezcla de 300 ml de "Shellsol-T" (denominación de marca) y 100 ml de m-xileno. El argón seguidamente es desplazado por
30. acetileno y el contenido del matraz es calentado a 73° . En



207420

- el transcurso de tres horas la absorción de acetileno que se inicia rápidamente se intensifica a 550 ml/minuto y es mantenida a este valor mediante estrangulación de la alimentación. Por enfriamiento con agua helada la temperatura es rebajada a unos 55°. Al cabo de una duración reaccional de 6 horas, por motivo del intenso incremento de volumen en el matraz, es separado el refrigerante de reflujo y el matraz reaccional es conectado con un recipiente de condensación. Por aumento de la temperatura a 65-70° y haciendo pasar una corriente débil de argón, es posible separar por destilación suficiente benceno del matraz para mantener la cantidad de líquido en el matraz en el estado deseado. En total han sido absorbidos 560 l (= 610 g) de acetileno por la suspensión en el matraz. La elaboración ulterior mediante filtración y destilación dio 20,2 g de residuo negro de catalizador (25,05% de Ta; 17,85% de Cl; 48,4% de C; 4,0% de H) y 600 g de benceno puro, correspondiente a un rendimiento de más del 95% del teórico.
5. g) En el conjunto de aparatos descrito bajo c) son suspendidos 6,7 g de TaBr₅ en 400 ml de metilciclohexano. La suspensión es calentada a 80° bajo introducción de nitrógeno en el equipo de aparatos y se adiciona 4 g de isopreno, a cuyo efecto se manifiesta una fluoculación amarilla. Seguidamente se introduce acetileno en una cantidad de corriente de entrada de 500 litros por minuto, a cuyo efecto este es absorbido por el disolvente totalmente bajo reacción exotérmica y transformado prácticamente por completo en benceno.
10. h) Si el TaBr₅ es suspendido en una mezcla consistente en 400 ml de la mezcla de hidrocarburos alifática que se en-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



267420

cuentra en el mercado bajo la denominación de marca "Shell-sol T", y 100 ml de meta-xileno, entonces se presenta a 120° igualmente absorción del acetileno por la solución y transformación del mismo en benceno.

5. i) En el equipo de aparatos descrito bajo e) son amasados 10 g de $NbCl_5$ en 400 ml de m-xileno y seguidamente es enfriada la suspensión a 0°. En la subsiguiente introducción de acetileno son absorbidos inmediatamente 450 ml/minuto. Seguidamente se enfría el contenido de matraz a -20° y se

10. introduce otra vez 412 l (= 450 g) de acetileno. Después de terminada la incorporación se obtiene mediante segregación usual 326 g de benceno, correspondientes a un rendimiento de 72% del teórico.

15. k) 8,35 g de $TaCl_5$ son suspendidos en un matraz de cuatro golletes de 1500 ml en 350 ml de "Shellsol T". El contenido de matraz seguidamente es calentado a 30° y se introduce acetileno. Mediante adición de 0.2 g de $NbCl_5$ a través de una tubuladura lateral del matraz reaccional es lograda una absorción inmediata, a cuyo efecto son transpuestos 155 l de acetileno dentro de 125 minutos. La elaboración ulterior de los productos reaccionables dio 125 g de benceno y 27 g de residuo de catalizador.

20. En vez de la adición separada de $TaCl_5$ y $NbCl_5$ se puede utilizar asimismo desde el principio tales cristales de $TaCl_5$ que contienen una cantidad correspondiente de $NbCl_5$ como impureza.

25. 1) 6,7 g de $TaBr_5$ son amasados en 400 ml de metilciclohexano y calentados a 80° bajo introducción de nitrógeno. Mediante inyección de 4 ml de isopreno con ayuda de una aguja de inyección es causada, al introducir acetileno, la

30.

267420



inmediata absorción del mismo en la suspensión. De esta manera han sido transpuestos en 4 horas 120 l (= 131 g) de acetileno.

La interrupción de la reacción ha sido causada por adición de acetona. Rendimiento = 115 g de benceno.

5.

m) En un matraz de cuatro golletes de 1500 ml son suspendidos 9,0 g de NbBr_5 en 400 ml de m-xileno, y la suspensión es calentada bajo introducción de nitrógeno a 80° , a cuyo efecto se disuelven una parte del NbBr_5 . Entonces es incorporado acetileno que es absorbido con una velocidad de 400 ml/min. Al cabo de $3 \frac{1}{2}$ horas es interrumpida la reacción. Rendimiento: 48 g de benceno.

10.

EJEMPLO 4.

a) 8,5 g de la sal doble amarilla de NbCl_5 con fluoruro potásico son suspendidos en un matraz de 1500 ml en m-xileno anhidro (400 ml), cuidando bajo incorporación de acetileno, con ayuda de un mezclador de vibración, de una fina dispersión de los componentes de mezcla, a cuyo efecto la mezcla vira paulatinamente a pardorrojizo. Al alcanzar una temperatura de 100° se inicia una enérgica absorción de acetileno en la suspensión que al cabo de 8 minutos es de aproximadamente 400 ml/minuto y que es mantenida, por regulación de la alimentación de acetileno, durante 90 minutos a este valor. Al efecto se forma un producto negro que contiene, además de Nb, K, Cl y F aún un alto polímero de acetileno en rendimiento reducido. Se obtiene como producto principal benceno (25 g).

15.

20.

25.

-20- 267420



Análisis de la sal doble utilizada:

Nb	28,4%
Cl	53,9%
K	11,9%
F	5,6%.

5.

b) 7 g de la sal doble de $NbCl_5$ con KCl son suspendidos en un matraz de 1500 ml en 400 ml de "Shellisol T" (denominación de marca).

10.

A una temperatura de 130° se inicia una enérgica absorción del acetileno con una velocidad de absorción de unos 250 ml/min. Después de una duración de tres horas es interrumpida la reacción, separando por filtración un residuo negro y aislando del filtrado 15 g de benceno puro,

15.

c) En un matraz de 1500 ml son suspendidos 10 g de $NbOCl_3$ en 500 ml de m-xileno y paulatinamente calentados bajo introducción de acetileno. A 140° se inicia la absorción de acetileno con una velocidad de aproximadamente 170 ml/minuto, siendo continuada por la duración de tres horas. Después de la separación por filtración de un residuo son obtenidos del contenido de matraz 14 g de benceno mediante destilación.

20.

d) En un matraz de 1000 ml son suspendidos 7 g del producto de acumulación de $NbCl_5$ y $POCl_3$ (polvo cristalino amarillo) en 200 ml de metilciclohexano bajo nitrógeno. A 35° el nitrógeno es desplazado por acetileno, a cuyo efecto se presenta en el acto absorción turbulenta con subida de temperatura. La temperatura a continuación es mantenida mediante enfriamiento a 50° y la velocidad de absorción a 400 ml/minuto. Al cabo de 2 1/2 horas es interrumpida la reacción.

25.

30.

267420



- Por filtración se obtiene, por una parte, 10 g de una precipitación negropardusca, por la otra, un filtrado claro del que son aislados por fraccionamiento 50 g de benceno contaminado con poco ciclohexano, correspondientes a un rendimiento de 77% del teórico.
5. e) 5 g del producto de acumulación amarillo de $NbCl_5$ y PCl_5 son calentados en un matraz de 1500 ml en 250 ml de m-xileno anhidro bajo introducción de acetileno. A 120° comienza una sensible absorción que se aumenta rápidamente a una velocidad de 400 ml/minuto y que es mantenida constante a este valor mediante regulación de la alimentación de acetileno. Al cabo de 2 horas es interrumpida la reacción. Mediante la elaboración ulterior usual son aislados 10 g de un residuo negro. De la solución en m-xileno pueden ser segregados 20 g de benceno y 10 g de productos no identificados de elevado punto de ebullición.
10. f) 8 g de eterato de pentacloruro de niobio (preparado mediante disolución de $NbCl_5$ en éter caliente y subsiguiente segregación del producto mediante enfriamiento de la solución) son suspendidos en un matraz de 1500 ml en 400 ml de m-xileno y calentados en presencia de acetileno. A 80° se inicia una absorción que es mantenida constante a una velocidad de absorción de 400 ml/minuto. La solución al principio pardorrojiza al efecto se vuelve oscura.
15. Al cabo de dos horas es interrumpida la reacción. La elaboración ulterior usual da 14 g de una precipitación negra y 36 g de benceno puro.
20. Con empleo de un producto de acumulación de $NbCl_5$ a butilo-terciario-amina, o bien a di-n-octilmetilamina como catalizador se logra un resultado similar.
25. Con empleo de un producto de acumulación de $NbCl_5$ a butilo-terciario-amina, o bien a di-n-octilmetilamina como catalizador se logra un resultado similar.
- 30.



-22- 267420

EJEMPLO 5.

5. a) En un matraz de 4 golletes de 1 litro que está provisto de refrigerante de reflujo, un mezclador de vibración con placa mezcladora inoxidable y termómetro, son dispersados 5,95 g de NbCl₅ en 500 ml de metilciclohexano anhidro. A través de una tubuladura de introducción que está sumergida en la suspensión se hace pasar metilacetileno a una temperatura de 50° que estuvo condensado en un matraz intercalado delante, con ayuda de una débil corriente de nitrógeno. El nitrógeno al efecto se escapa a través del refrigerante del reflujo. Dentro de breve tiempo la suspensión de catalizador se tinte de pardo-violeta y finalmente de negro, mientras que la temperatura va subiendo intensamente. Mediante regulación de la alimentación del metilacetileno y mediante enfriamiento desde el exterior es mantenida la temperatura reaccional a 62°. En total son transpuestos 62 g de metilacetileno dentro de 150 minutos. Seguidamente es filtrado, a cuyo efecto son obtenidos 3,4 g de un residuo gris de catalizador. El filtrado amarillo

10. es sacudido con NaOH y lavado a neutralidad con agua destilada. Mediante separación por destilación son obtenidos 31,5 g de una fracción que hierve entre 161 y 165° que ha sido identificada como mezcla de los isómeros mesitileno y seudocumol.

25.	Encontrado:		A esperar según la teoría
	C	89,64	C 89,94
	H	10,07	H 10,06
	Peso molecular	138	120
	n _D ²⁰	1,5009	seudocumol 1,5048
			mesitileno 1,4994.

30.



267420

El espectro infrarrojo confirmó el resultado de análisis. Ha sido posible determinar el porcentaje de composición a base de sendas bandas de absorción típicas para mesitileno (12 μ) y pseudocumol (12,45 μ), mediante comparación de la intensidad de dichas bandas con la intensidad de ambos productos puros, con espesor de capa conocido. Es de 33% de mesitileno y 67% de pseudocumol.

5.

b) En el equipo de aparatos descrito bajo a) son suspendidos 9 g de $NbCl_5$ en 400 ml de metilciclohexano e introducidos seguidamente dentro de 90 minutos 103 g de etilacetileno que reaccionan en el acto. La temperatura es mantenida a 64-65°. Al disgregar la mezcla reaccional del modo descrito antes bajo a) son obtenidos 8 g de un residuo negro de catalizador y 72 g de una fracción que hierve entre 211° y 218°. Esta fracción consiste en una mezcla de 1,2,4- y 1,3,5-trietilbenceno.

10.

15.

Análisis:	C	88,90%	Teoría:	88,82%
	H	11,05%		11,18%
	Punto de ebullición	210-218°		218°.

20.

Para determinar la fracción de ambos isómeros son separados preparatoriamente por cromatografía gaseosa con ayuda de una columna-L-apiezon-4m con 12 mm de diámetro a 150°. La determinación ulterior con ayuda del espectrógrafo infrarrojo da la composición siguiente de la mezcla de isómeros:

25.

1,3,5-trietilbenceno:	26,6% en peso
1,2,4-trietilbenceno:	68,93% en peso
compuestos desconocidos:	4,45% en peso

30.

c) En el conjunto de aparatos descrito bajo a) son introducidos en una suspensión de 5,2 g de $NbCl_5$ en 200 ml



-24- 267420

5. de ciclohexano 25 g de dimetilacetileno, a cuyo efecto la temperatura es de unos 70°. Después de la separación y purificación de la mezcla reaccional pudieron obtenerse de la solución de metilciclohexano, por evaporación, 8 g de hexametilbenceno. De la recristalización de dos veces de metanol-acetona resultó un producto consistente en hojitas blancas con el punto de fusión definido de 161,5° (teórico 159-162°).

EJEMPLO 6.

10. a) En el conjunto de aparatos, descrito en el ejemplo 5 bajo a), son suspendidos bajo nitrógeno 7,1 g de NbCl₅ en 500 ml de metilciclohexano absolutamente anhidro, y calentados a 65°. En esta suspensión es introducida una corriente de acetileno de 500 a 550 ml/minuto por término medio, a cuyo efecto se mezcla a esta corriente de acetileno, además aún, 15. en el transcurso de 220 minutos, 232 g de etilacetileno. Después de entrada la mezcla gaseosa en la suspensión de catalizador se inicia inmediatamente una viva reacción; al efecto la temperatura va subiendo rápidamente a unos 92° y es mantenida por enfriamiento a este valor. En la duración del ensayo han sido absorbidos 118,5 l (= 130,9 g) 20. de acetileno por la suspensión de catalizador.

25. Después de terminada la reacción y separación por filtración del residuo de catalizador, el filtrado es separado, ha sido separado mediante destilación en las fracciones siguientes: 1) hasta 110°, 2) 110 a 220°, que han sido analizadas por cromatografía gaseosa, presentando en total los componentes siguientes:

267420



Benceno	27,6 g	=	9,7%	en peso
monoetilbenceno	96,7 g	=	33,9%	" "
dietilbenceno	116,4 g	=	40,8%	" "
triethylbenceno	43,0 g	=	15,0%	" "
5. compuestos desconocidos	<u>1,7 g</u>	=	0,6%	" "
	Total		285,4 g	

b) Si se utiliza en la transposición descrita bajo a), en lugar del acetileno de etilo, metilacetileno en la mezcla con acetileno y operande bajo condiciones por lo demás idénticas, a una temperatura de 70 - 90°, entonces se obtiene una mezcla de hidrocarburos que presenta más o menos la composición siguiente:

10.

Benceno	1,6%	en peso
tolueno	4,7%	" "
15. o-xileno	6,3%	" "
m- y p-xileno	20,6%	" "
mesitileno	18,6%	" "
seudocumol	46,1%	" "
compuestos desconocidos	2,1%	" "

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.



-26-

267420

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas Nº 5622/60 del 17 de mayo de 1.960, Nº 12106/60 del 28 de octubre de 1.960 y Nº 4073/61 del 7 de abril de 1.961, existiendo en todas ellas unidad de invención.

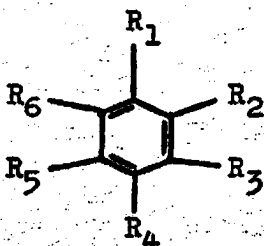
10. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, partiendo de compuestos acetilénicamente insaturados, caracterizado porque al efecto se utiliza como catalizadores compuestos de elementos del 5º subgrupo del sistema periódico.

15. 2. Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos en forma de anillo a base de compuestos acetilénicamente insaturados, caracterizado porque al efecto se utiliza como catalizadores compuestos de vanadio, niobio, o tantalio que contienen halógeno.

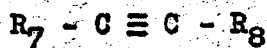
20. 3. Procedimiento para la preparación de compuestos, aromáticos, a base de compuestos acetilénicamente insaturados, caracterizado porque al efecto se utiliza como catalizadores halogenuros o bien oxihalogenuros de niobio o tantalio, o compuestos de coordinación o bien de acumulación más elevados de dichos halogenuros, o bien oxihalogenuros.

25. 4. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula general

267422



en la que R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 son iguales o diferentes y significan radicales alquilo inferiores, a base de compuestos acetilénicamente insaturados de fórmula general



5. en la que R_7 y R_8 son iguales o diferentes y significan radicales alquilo inferiores, caracterizado porque dichos compuestos acetilénicamente insaturados son llevados a reacción entre sí en presencia de halogenuros o bien oxihalogenuros del niobio o tantalio o de compuestos de coordinación o bien acumulación más elevados de dichos halogenuros o bien oxihalogenuros que sirven de catalizadores.

10.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 en que para la preparación de bencenos tres veces sustituidos que contienen como sustituyentes grupos alquilo inferiores a base de homólogos de acetileno de fórmula general



15.

en la que R_9 significa un grupo alquilo, caracterizado porque se hace reaccionar entre sí dichos homólogos de acetileno en presencia de halogenuros o bien oxihalogenuros del niobio o tantalio, o de compuestos de coordinación o bien de acumulación más elevados de estos halogenuros o bien oxihalogenuros que sirven de catalizadores.

20.

28-

267420



5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en que para la preparación de bencenos substituídos dos veces y una vez que contienen como substituyentes grupos alquilo inferiores, a base de mezclas de acetileno y de homólogos de acetileno de fórmula general



10. en la que R_9 significa un grupo alquilo, caracterizado porque se hace reaccionar entre sí los componentes de la mezcla de acetileno y de homólogos de acetileno en presencia de halogenuros o bien oxihalogenuros del niobio o tantalio, o de compuestos de coordinación o bien oxihalogenuros que sirven de catalizadores.

15. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la preparación de benceno a base de acetileno, se utiliza al efecto, como catalizadores, halogenuros, o bien oxihalogenuros de niobio o tantalio, o compuestos de coordinación, o bien de acumulación más elevados de dichos halogenuros o bien oxihalogenuros.

20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza como catalizadores por lo menos uno de los compuestos siguientes: $NbCl_5$, NbF_5 , $NbBr_5$, $NbOCl_3$, $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaF_5 , o sales dobles de estos compuestos con un halogenuro alcalino o alcalinotérreo, o el compuesto de acumulación de $NbCl_5$ con una amina o con NH_3 .

25. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza como catalizador por lo menos uno de los compuestos $NbCl_5$, $POCl_3$, $NbCl_5$ y $NbCl_5 \cdot H_2N \cdot C(CH_3)_3$.

267420



10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en la fase gaseosa.
5. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a presión normal y a una temperatura de 0° a 250°C, preferentemente a una temperatura de 80° a 200°C.
10. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza el catalizador como suspensión en un disolvente inerte.
15. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9 y 12, caracterizado porque se utiliza como disolvente metilciclohexano, o meta-xileno, o una mezcla de estos dos compuestos.
20. 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 y 12, caracterizado porque se utiliza el catalizador en presencia de una mezcla que contiene a) por lo menos un hidrocarburo alifático o alicíclico saturado y b) un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo alifático o cicloalifático insaturado, particularmente un dieno, o porque se activa el catalizador antes de su dispersión en el componente a) mediante tratamiento con el componente b).
25. 15. Procedimiento para la preparación de benceno a base de acetileno, caracterizado porque se utiliza al efecto como catalizador $TaCl_5$ y/o $TaBr_5$ en presencia de una mezcla que contiene a) por lo menos un hidrocarburo alifático o alicíclico saturado, y b) un hidrocarburo aromático separable del benceno mediante destilación, o butadieno, o bien isopreno, o porque se activa el catalizador antes de su dispersión en el componente a) mediante tratamiento con el componente b).
- 30.

267420



16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a presión normal y a una temperatura de -30 a 200°C , preferentemente a una temperatura de 0° a 130°C .

5.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se opera en un ciclo.

18. Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, partiendo de compuestos acetilénicamente insaturados.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de mayo de 1.961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

15.

p. a.

JOSE ISERN MIRALLES
S. P.