

5



277993

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HEXADIENOATO DE 2,5-METILO"  
a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale  
per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILANO (Ita-  
lia), Largo Guido Donegani 1-2.

- = -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la  
preparación del hexadienoato de 2,5-metilo. Más particular-  
mente, el procedimiento consiste en hacer reaccionar éter  
metilalílico con acetileno, óxido de carbono, carbonilo de  
5. níquel, alcohol metílico y ácido clorhídrico.

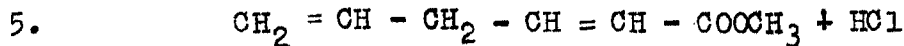
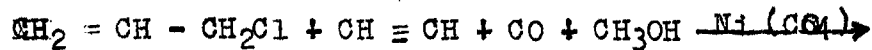
Se sabe, por patentes anteriores a favor de la peticio-  
naria, que el hexadienoato de 2,5-metilo se obtiene a tempe-  
ratura ambiente y presión atmosférica a partir de cloruro de  
alilo, acetileno, óxido carbónico, carbonilo de níquel y  
10. alcohol metilo por medio de una reacción parcialmente cata-

5 JUN

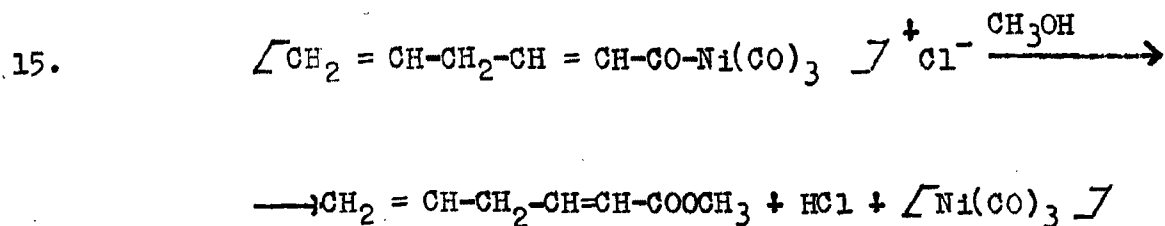


277993

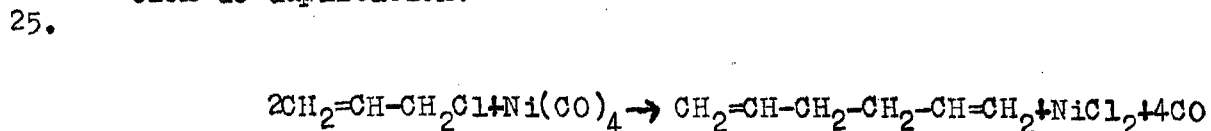
lítica que puede representarse por la ecuación siguiente:



Es posible que el carbonilo de níquel se transforme en un complejo hexadienoilcarbonílico intermedio, que por la acción del alcohol metílico se desdobla y libera una molécula de hexadienoato de metilo, permitiendo así que se coordine una nueva molécula de cloruro alílico y en consecuencia de óxido carbónico y acetileno, mientras que se regenera el complejo



20. Según esta interpretación, el complejo intermedio (y en consecuencia el carbonilo de níquel) actuaría meramente como catalizador; en realidad, se descompone cierta cantidad de carbonilo de níquel y se forma cloruro de níquel por reacciones secundarias y predominantemente por la siguiente reacción de duplicación:



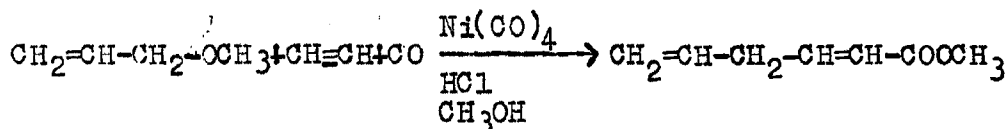


5 JUN.

277993

El rendimiento disminuye en consecuencia y, para aumentarlo, es necesario actuar en solución diluida. Sin embargo, también en una solución de metilo diluida el consumo de carbonilo de níquel se mantiene bastante elevado (alrededor de 0,35 moles por mol de hexadienoato), mientras que el rendimiento es de alrededor del 60%. Además, el volumen ocupado por el reactor es considerable, mientras que la productividad es reducida.

10. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible efectuar la preparación del hexadienoato de metilo evitando los inconvenientes antes mencionados si se añaden a una mezcla de éter metilalílico, acetileno, óxido de carbono, carbonilo de níquel y alcohol metílico, pequeñas cantidades de ácido clorhídrico según la ecuación total siguiente, cuyo carácter catalítico se señala



20. El nuevo método, que a primera vista puede parecer equivalente al método mencionado antes, tiene, por el contrario, algunas características que lo hacen claramente preferible. El consumo de carbonilo de níquel disminuye en unas tres veces y el rendimiento aumenta notablemente, hasta más del 85%.

25. Además, como la concentración de los derivados de cloro en la mezcla reaccional es muy pequeña, se logra también una dilución satisfactoria añadiendo sólo pequeñas cantidades de alcohol metílico. Como consecuencia, la productividad

30.



277993

aumenta en más de seis veces. El ácido clorhídrico que se ha agregado y que debería formar cloruro de alilo a partir del éter metilalílico, probablemente no actúa directamente sobre el éstermetilalílico, sino que actúa sobre un complejo del éter metilalílico con el carbonilo de níquel y el óxido de carbono.

5.

De esta manera se permite que el grupo alilo reaccione con el acetileno en las mejores condiciones y que el complejo catalítico tenga vida más prolongada. El ácido clorhídrico que actúa sobre el complejo alílico se forma de manera continua por la descomposición de dicho complejo alílico y, por lo tanto, actúa también catalíticamente.

10.

Sólo la parte que se transforma en cloruro de níquel necesita ser substituída.

15.

Como alternativa, en vez de ácido clorhídrico puede emplearse cloruro de alilo, que sirve para iniciar la reacción al producir cierta cantidad de ácido clorhídrico, que luego reacciona según el método antes descrito.

20.

Sin embargo, está claro que la novedad del procedimiento a que se refiere este invento no se basa en absoluto en la interpreparación teórica de su curso y de las reacciones que se desarrollan. La peticionaria ha descubierto que las escalas más apropiadas en que pueden variar las variables de la reacción son las siguientes: proporción molar éter metilalílico/ácido clorhídrico o cloruro de alilo, de 1 a 10; proporción molar entre óxido de carbono y acetileno, de 0,5 a 1; proporción molar entre carbonilo de níquel y cloruro de alilo o ácido clorhídrico, de 0,5 a 1,5; temperatura, entre 20 y 60°, y de preferencia entre 30 y 40°C.

25.

30.

La dilución de la mezcla se ajusta de preferencia



1993

de tal manera que la proporción molar entre alcohol metílico más éter metilalílico y ácido clorhídrico o cloruro de alilo sea mayor de 10. El alcohol metílico se añade de preferencia en cantidades del orden de 1 a 10 moles por mol de éter metilalílico.

5.

El producto de la síntesis es el hexadienoato de 2,5-metilo, predominantemente en la forma cis. Puede estar acompañado de pequeñas cantidades de los isómeros 3,5 y 2,4, que, sin embargo, no causan inconveniente, ya que el uso principal del compuesto así obtenido implica precisamente la isomerización.

10.

En efecto, el producto de la saponificación es el ácido sórbico, intermediario útil para preparar resinas y fibras. También se forman pequeñas cantidades de acrilato de metilo.

15.

La realización práctica de la síntesis es muy fácil. Se introducen alcohol metílico y éter metilalílico en un recipiente de reacción al que se deja afluir una corriente de óxido de carbono y acetileno, mientras se introducen gradualmente cloruro alílico o ácido clorhídrico al mismo tiempo que el carbonilo de níquel. La solución toma un matiz de rojizo a pardo y se desprende calor.

20.

Una vez introducidos los reactivos, se mantiene todavía la solución bajo la corriente de óxido de carbono y acetileno y luego se añade agua; por separación y destilación de la capa superior, se obtienen las cabezas, que contienen carbonilo de níquel y éter metilalílico (que se reciclan) así como el hexadienoato de metilo.

25.

El procedimiento se ilustra en los ejemplos que siguen, los cuales sin embargo no limitan el alcance del

30.



invento.

77993

EJEMPLO 1.

En un matraz de 5 cuellos y 500 cc de capacidad, provisto de agitador mecánico y refrigerador de reflujo mantenido a  $-20^{\circ}\text{C}$ , admisión de gas, embudo separador y termómetro, se introducen 100 cc de alcohol metílico y 100 g de éter metilalílico. Luego se pasa al matraz una corriente de 30 l/h de óxido de carbono y acetileno, en proporción 1:1; se eleva la temperatura hasta  $35-40^{\circ}\text{C}$  y se introducen por medio del embudo separador, en el curso de 90 minutos, 6 g de ácido clorhídrico junto con 20 cc de carbonilo de níquel en 150 cc de solución de alcohol metílico.

Se pasa el gas durante media hora más, se añaden 700 cc de agua a la solución y luego se separa la capa superior.

La capa inferior se destila para recuperar una parte del éter metilalílico y del alcohol metílico para la reciclización, así como también una pequeña cantidad de hexadienoato de metilo, que se junta a la capa superior.

Después de la destilación de las cabezas, que contienen el carbonilo de níquel y el éter metilalílico sin reaccionar, se destilan a  $63-66^{\circ}\text{C}$  y presión de 33 mm de Hg 77 g de hexadienoato de 2,5-metilo.

Quedan 5 g como residuo.

La capa acuosa contiene 4,9 g de níquel en forma de cloruro de níquel.

EJEMPLO 2.

Se introducen en el matraz del ejemplo anterior 100 cc de alcohol metílico y 72 g de éter metilalílico.



277093

Se pasa al matraz, mientras se eleva la temperatura hasta 35°C, una corriente de 30 l/h constituida por gas  $C_2H_2$  y  $CO$  en la proporción 1:1.

5. Al mismo tiempo y durante 90 minutos, se introducen por medio de dos embudos separadores unidos entre sí 10 g de cloruro de alilo y 20 cc de carbonilo de níquel, ambos diluidos en 50 cc de alcohol metílico. Se prosigue el paso del gas durante media hora más; luego se añaden a la solución 700 cc de agua y se separa la capa superior.
10. La capa inferior se destila para recuperar una parte del éter metilalílico y del alcohol metílico para la reciclización, así como cierta cantidad del hexadienoato de metilo, que se junta a la capa superior. Luego se destila la la capa superior.
15. Se separan en primer lugar las cabezas, que contienen carbonilo de níquel y éter metilalílico.  
A 63-66°C y presión de 33 mm de Hg se obtienen 80 g de hexadienoato de 2,5-metilo y quedan 4 g como residuo.
20. La capa inferior contiene 5,25 g de níquel en forma de cloruro de níquel.



N O T A

277993

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 10.255/61 del 6 de Junio de 1961.

5. 1. Procedimiento para preparar hexadienoato de 2,5-metilo, caracterizado por el hecho de que el éter metilalílico, el acetileno y el óxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de carbonilo de níquel, alcohol metílico y ácido clorhídrico.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 20° y 60°C, y de preferencia entre 30° y 40°C.
15. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que los reactivos se emplean en las proporciones molares siguientes: éter metilalílico/ácido clorhídrico, de 1 a 10; óxido de carbono/acetileno, de 0,5 a 1; carbonilo de níquel/ácido clorhídrico, de 0,5 a 1.
20. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el ácido clorhídrico se reemplaza por la cantidad equivalente de cloruro de alilo.
25. 5. Procedimiento para preparar hexadienoato de 2,5-metilo.  
Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 8 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de Junio de 1962

p.a.

JUAN IGNACIO MORALES  
P.P.