



278823

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 N° 267 420",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANI-
COS, PARTIENDO DE COMPUESTOS ACETILENICAMENTE INSATURADOS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente n° 267 420 se ha descrito un pro-
cedimiento para la preparación de compuestos orgánicos a
partir de compuestos insaturados acetilénicamente, que se
caracteriza por el hecho de que en él se emplean como ca-
5. talizadores compuestos de elementos de V grupo secundario
del sistema periódico.

En concepto de compuestos insaturados acetiléni-
camente se mencionan el acetileno o los derivados acetilé-
nicos como el metilacetileno o el etilacetileno, y se des-
10. cribe también la cocciclización de mezclas de acetileno y



270323

derivados acetilénicos. Ahora se ha descubierto que por el procedimiento mencionado se pueden ciclicizar entre sí el acetileno y el diacetileno para formar compuestos difenílicos y polifenílicos.

5. Objeto de este invento es un procedimiento para preparar difenilo, trifenilos y polifenilos según la patente n^o o, respectivamente, la solicitud de patente n^o 267 420, caracterizado por el hecho de que se cicliza una mezcla de acetileno y diacetileno en presencia de haluros u oxihaluros de tantalio y/o de niobio.
10. De preferencia la reacción se efectúa en un disolvente inerte, como el benceno, el tolueno, el xileno o el metilciclohexeno, a presión atmosférica y a temperaturas de -30 a 200°C, de preferencia de -10° a 130°C. En concepto
15. de catalizadores se emplean según este invento sistemas de un solo componente que se derivan, primordialmente de haluros u oxihaluros de tantalio y el niobio. Si se desea, pueden emplearse las sales dobles de estos compuestos con un haluro alcalino o un haluro alcalinotérreo, o los productos
20. de adición de $NbCl_5$ con una amina o NH_3 . Es conveniente emplear una mezcla de $TaCl_5$ y $NbCl_5$. Los catalizadores designados como sistemas de un solo componente corresponden a sistemas catalíticos compuestos homogéneamente, es decir, que no se basan en la acción recíproca de dos o más componentes, como es el caso en los llamados catalizadores Ziegler. Los catalizadores que se utilizan según este invento
25. poseen además la ventaja de ser incombustibles y que por lo general es posible separarlos, una vez terminada la reacción, sin destruirlos.
30. Según la relación que se emplea de los materiales

278823^{30 JU}



- de benceno absoluto. Después de hacer pasar nitrógeno, se enfría indirectamente con agua helada y se hace pasar acetileno con una velocidad de unos 500 cc por minuto durante 14 minutos. Al presentarse coloración negroazulada, se
5. reduce la corriente de acetileno a 250-300 cc por minuto. A continuación se instilan en el curso de 60 minutos 225 g de solución bencénica que contiene 22,5 g de diacetileno (proporción molar acetileno:diacetileno = 1,2:1). Terminada la reacción se filtra y el filtrado se alcaliniza con amoníaco concentrado. El acabado y la destilación dan 33 g
10. de un residuo viscoso. 3 g de este residuo se separan cromatográficamente con tetracloruro de carbono, benceno y éter o, respectivamente, con sus mezclas.

- El análisis (determinación del punto de fusión, espectro infrarrojo) de la primera fracción (1,25 g) da
15. cantidades predominantes de difenilo y un poco de trifenilo; según el espectro infrarrojo, no está presente ninguna naptalina.

- La fracción siguiente (0,53 g) se compone de trifenilo, mientras que el resto (1,09 g) está constituido por
20. polifenilos superiores. El espectro infrarrojo no revela nada de antraceno.

E J E M P L O 2.

- Se procede como en el Ejemplo 1, pero empleando
25. las cantidades siguientes: 10,8 g de $TaCl_5$, 1,15 g de $NbCl_5$, 350 cc de benceno, 175 g de solución bencénica que contiene 17,5 g de diacetileno. Se añaden primeramente 500 cc de acetileno por minuto, durante 20 minutos, y se mantiene esta
30. cantidad de acetileno durante la agregación del diacetileno,

278823

30



que dura una hora (proporción molar acetileno:diacetileno = 3,6:1). La elaboración final se efectúa tal como se ha descrito antes, con lo que se obtienen 25 g de un producto viscoso. 3 g de este producto, a su vez, se separan cromá-

5. tograficamente y se someten a análisis, resultando que la primera fracción está compuesta de 2,03 g de difenilo, la fracción siguiente de 0,45 g de mezcla de trifenilo y el resto de 0,18 g de polifenilos superiores.

= . =

10.



278823

278823

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 267 420, por "Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, partiendo de compuestos acetilénicamente insaturados, caracterizadas por el hecho de que se cicliza en presencia de haluros u oxihaluros de tantalio y/o niobio una mezcla de acetileno y diacetileno.
10. 2. Mejoras, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la ciclización se realiza en un disolvente inerte y a presión atmosférica.
15. 3. Mejoras, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por el hecho de que la ciclización se efectúa en presencia de $NbCl_5$, NbF_5 , $NbBr_5$, $NbOCl_3$, $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaF_5 o mezclas de estos compuestos, o de sales dobles de estos compuestos con un haluro alcalino o alcalinotérreo, o de los productos de adición de $NbCl_5$ con una amina o con NH_3 .
20. 4. Mejoras, conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la ciclización se efectúa en presencia de una mezcla de $TaCl_5$ y de $NbCl_5$.
25. 5. Mejoras en el objeto de la patente prin-

278823

30



cipal nº 267 420, por "Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, partiendo de compuestos acetilénicamente insaturados.

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

Madrid, a 30 de Junio de 1.962.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAMES HENRY MITCHELL
P.P.